ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Faruk TOKSOY

$LiTaO_3$ KRİSTALİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2019

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$LiTaO_3$ KRİSTALİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Faruk TOKSOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 03/09/2019 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/~~Oyçokluğu~~ ile Kabul Edilmiştir.

…….	……...	…….
Prof. Dr.Süleyman ÇABUK	Prof. Dr.Cebrail GÜMÜŞ	Doç. Dr. Mustafa GÜNEŞ
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2012YL16

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

$LiTaO_3$ KRİSTALİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Faruk TOKSOY

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
Yıl: 2019, Sayfa: 89
Jüri : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
: Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
: Doç. Dr. Mustafa GÜNEŞ

Bu tez çalışmasında, ferroelektrik ve paraelektrik fazdaki $LiTaO_3$ kristalinin doğal ortam basıncında yapısal parametreler, elektronik bant yapısı, elastik katsayılar, polikristal elastik özellikler, anizotropi faktörler, Debye sıcaklığı, fonon dispersiyon eğrisi ve fonon durum yoğunluğu ab initio metodu kullanılarak incelendi. Her iki fazdaki atomik yapı optimize edilerek örgü sabiti, açı ve atomik konumlar elde edildi. Her iki fazda da $LiTaO_3$'ün dolaylı bir enerji bandı aralığına sahip olduğunu bulduk. Elektronik yapı ve durum yoğunluklarının farkı her iki fazda da oldukça küçüktür. Hesaplanan tek kristal elastik katsayılar göstermektedir ki $LiTaO_3$'ün her iki fazdaki mekanik kararlılığı genelleştirilmiş Born kriterleri kullanılarak onaylandı. Kayma, hacim ve Young modülü, Poisson oranı ve Vickers sertliği Voight-Reuss-Hill metodu kullanılarak teorik elastik sabitlerden hesaplandı. Bazı anizotropi faktör ve indeksleri mekanik anizotropiyi incelemek için belirlendi. Her iki fazda zayıf anizotropik özellik göstermiştir. Sonuçlarımız, her iki fazın mekanik ve bağlanma özelliklerinin çok benzer olduğunu göstermektedir. $LiTaO_3$'ın fonon durum yoğunluğu ve fonon dispersiyon eğrileri hesaplanan Hellmann-Feynman kuvvetlerine dayalı direkt yöntem kullanılarak elde edildi. Tüm sonuçlar literatürdeki mevcut teorik hesaplama ve deneysel veriler ile karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: $LiTaO_3$, elektronik bant yapısı, elastik katsayılar, elastik anizotropi, Debye sıcaklığı, fonon, yoğunluk fonksiyoneli teorisi

ABSTRACT

MASTER THESIS

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC AND DYNAMİC PROPERTIES OF $LiTaO_3$ CRYSTAL BY AB INITIO METHOD

Faruk TOKSOY

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
Year: 2019, Pages: 89
Jury : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
: Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
: Assoc. Prof. Dr. Mustafa GÜNEŞ

In this thesis, the structural parameters, electronic band structure, elastic coefficients, polycrystalline elastic properties, anisotropy factors, Debye temperature, phonon dispersion curve and phonon density of state of the $LiTaO_3$ crystal in the ferroelectric and paraelectric phases were examined using ab initio method at ambient pressure. The atomic structure in both phases was optimized to obtain lattice constant, angle and atomic positions. We have found that $LiTaO_3$ in both phases has an indirect energy band gap. The differences in the electronic structure and density of states for both phases are quite small. The computed single-crystal elastic coefficients indicate that mechanical stability of $LiTaO_3$ in both phases is confirmed using the generalized Born criteria. The shear, bulk and Young's modulus, Poisson's ratio, and Vickers hardness were computed according to theoretical elastic constants by Voight-Reuss-Hill method. Some anisotropy factors and indexes were determined to investigate mechanical anisotropy. It showed weak anisotropic properties in both phases. Our results indicate that the mechanical and bonding properties of both phases are very similar. The density of phonon states and phonon dispersion curves of $LiTaO_3$ were obtained using the direct method based on computed Hellmann–Feynman forces. All results were compared with the available theoretical computational and experimental data in the literature.

Key Words: $LiTaO_3$, electronic band structure, elastic constants, elastic anisotropy, Debye temperature, phonon, density functional theory

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Fizik, kimya, malzeme bilimi ve çok sayıda mühendislik alanında, malzemelerin birçok fiziksel özelliklerini modellemek için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT, Density Functional Theory) hesaplamaları günümüzde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. DFT, makroskopik katılardaki atomların elektron ve çekirdekleriyle ilişkili kuantum mekaniksel temel durumların belirlenmesine dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem, bir kristalin ilkel hücresinin örgü parametreleri ve atomik konumlarına göre hücrenin kuantum mekaniksel toplam enerjisinin minimize edilmesinden oluşur. DFT, hesaplamalı fizik, kimya, malzme bilimi ve diğer disiplinlerde birçok araştırmacı tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. DFT, birçok genel veya özel fiziksel, kimysal problemleri başarılı bir şekilde modellemesi, deneysel sonuçlarla uyumluluğu, gerekli deneysel şartların sağlanmadığı (örneğin deneysel bilgilerin yetersiz kaldığı, deneylerin maliyetli olduğu) mevcut imkânlarla deneylerin yapılmasının zor veya imkânsız olduğu durumlarda faydalı ve güvenilir bilgi sunmaktadır. Son zamanlarda, malzemelerin birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılmasında DFT tabanlı VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package), CASTEP, ABINIT, Quantum ESPRESSO, WIEN2k, SIESTA, vb. gibi birçok bilgisayar yazılım programı kullanılmaktadır. Bu tez çalışmamızda VASP yazılım programı kullanıldı. VASP programıyla $LiTaO_3$ kristalinin DFT- Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımını (GGA, Generalized Gradient Approximation) kullanılarak ferroelektrik ve paraelektrik fazında yapısal, elektronik, elastik ve dinamik özellikleri araştırıldı.

Teknolojik öneme sahip ferroelektrik perovskitler (ABO_3), katı maddelerin en etkileyici sınıflarından birini oluştururlar ve çok farklı fiziksel olaylar ve özellikler gösterirler. $LiTaO_3$ kristali, ferroelektrik oksit malzeme sınıfına aittirler. Bir ferroelektrik kristal, bir dış alan yokluğunda sürekli bir elektrik dipol momentine sahiptir. Ferroelektriklik, geçiş sıcaklığı denilen belli bir sıcaklığın üstünde kaybolur. Bu geçiş sıcaklığı üzerinde kristalin paraelektrik fazda

(durumda) olduğu söylenir. $LiTaO_3$, oda sıcaklığında ferroelektrik fazdadır. $LiTaO_3$ kristali, 907 K (Curie sıcaklığı) üzerinde paraelektrik fazda rombohedral kristal yapısında $R\bar{3}c$ uzay grubunda bulunur. Sıcaklığın düşürülmesiyle yapıdaki simetri bozularak, 907 K de faz geçişi sonucunda *R3c* uzay gruplu rombohedral yapıdaki ferroelektrik faza geçer. Paraelektrik ↔ Ferroelektrik faz geçişiyle kristalin örgü parametreleri, elektronik bant yapısı, mekanik ve dinamik özellikleri değişime uğrar. Hesaplamanın ilk adımında, $LiTaO_3$ kristalinin ferroelektrik ve paraelektrik fazda geometrik optimizasyonu yapılarak, doğal ortam basıncında $LiTaO_3$ kristalinin kararlı oldukları minimum enerji durumunlarından yararlanarak kristalin örgü sabitleri, rhomahedral açı ve birim hücrede bulununan 10 (on) atomun konumları belirlendi. Hesaplanan bu yapısal parametreler literatürdeki değerlerle kıyaslanarak deneysel değerlerle oldukça uyumlu olduğu görüldü.

$LiTaO_3$ kristalinin teknolojik uygulamalarında kullanım potansiyelinin olup olmadığını anlamak için elektronik bant yapısının araştırılması oldukça önemlidir. Bu kapsamda $LiTaO_3$'in elektronik bant yapısı hesaplandı. Ferroelektrik fazdaki $LiTaO_3$ kristalinin valans bandının maksimumu (Γ-Z) arasındaki bir noktada, iletim bandının minumumu ise Γ noktadasında olmasından dolayı enerjisi 3,679 eV olan değerinde bir dolaylı yasak bant aralığı oluşmaktadır. Buna karşın, paraelektrik fazda $LiTaO_3$ kristalinin valans bandının tepe noktası Γ'da, iletim bandının minumu değeri D noktasındadır. Bu iki nokta arasındaki dolaylı bant aralığının değeri 3,227 eV 'dir. Elektronik yapıyı daha fazla detaylandırmak için $LiTaO_3$'ın parçalı (PDOS) ve toplam (DOS) durum yoğunluğu hesapladık. Durum yoğunluğu hesaplamaları göstermektedir ki Fermi seviyesinin hemen altındaki valans bandın üst kısmında Ta 5d ve O 2p durumları arasında hibritleşme oluşmaktadır.

Katı malzemelerin elastik katsayıları, katının dinamiksel ve mekaniksel özellikleri arasında bağlantı kurar. Elastik katsayıların deneysel ve teorik değerlerinin kıyaslanması, DFT hesaplamalarında kullanılan psödo-potansiyelin

güvenirliğinin test edilmesinde de önemli rol oynar. Hesaplanan elastik katsayıların deneysel değerlerle uyumu mevcut hesaplama yönteminin hassasiyeti için de bir ölçüdür. $LiTaO_3$ kristalinin rombohedral fazda 6 (altı) tane bağımsız elastik sabiti vardır. Bu sabitler, zor-zorlama (strain-stress) ilişkisi kullanılarak her iki faz için hesaplandı. Elastik sabitlerden faydalanılarak hacim, kesme ve Young modülü, Poisson oranı, elastik anizotropi, Debye sıcaklığı ve sertlik hesaplandı. Sonuçlar bu malzemenin her iki fazda elastik olarak kararlı, iyonik, kırılgan, aniztropik olduğunu, çok sert olmadığını göstermiştir.

Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisini (DFPT, Density Functional Perturbation Theory) kullanarak LT'nin her iki fazında optik dielektrik sabiti ve Born etkin yükleri hesaplandı. Born etkin yükleri enine ve boyuna optik fonon kiplerinin atom çekirdekler arasında etkili olan uzun menzilli Coulomb kuvvetinin genliğini yönetir. Optik dielektrik sabiti ise enine/boyuna optik fonon kiplerinin Γ noktasında yarılmalarından sorumludur. Katı bir malzemenin fonon karakteristiklerinin bilmesi o malzemenin belli bir sıcaklıkta dinamik ve mekanik özelliklerini tanımlamada önemli rol oynar. Bu yüzden katı malzemelerin fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunluklarının incelenmesi çok önemlidir. PHONON programı, fononların karakteristik özellikleri olan dispersiyon eğrileri, durum yoğunlukları ve termodinamik özellikleri hesaplayan bir bilgisayar yazılımıdır. PHONON, süper hücre ve harmonik yaklaşım kullanır. PHONON programı kullanarak her iki fazda malzemenin fonon dağılım eğrileri, parçalı ve toplam fonon durum yoğunlukları belirlendi. Bileşiğin fonon bant yapısı incelendiğinde paraelektrik fazda negatif frekans değerlerinin olduğu gözlenmiştir. Bu durum paraelektrik fazda $LiTaO_3$'nin dinamik olarak kararsız olduğu anlamına gelmektedir. Paraelektrik fazdaki A_{2u} kipi, $LiTaO_3$'ın Paraelektrik ↔ Ferroelektrik faz geçişinden sorumludur. Brillouin bölgesinin merkezinde (Γ noktası) Raman ve kızılötesinde aktif olan fononların kip frekansları belirlendi. Elde edilen bütün sonuçlar literatürdeki mevcut deneysel ve teorik verilerle karşılaştırılmıştır.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bilgi ve yardımını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Süleyman ÇABUK' a ve her türlü maddi manevi desteğini aldığım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT..... II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET III
TEŞEKKÜR..... VII
İÇİNDEKİLER VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ X
ŞEKİLLER DİZİNİ XII
SİMGELER VE KISALTMALAR..... XIV
1. GİRİŞ…… 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 7
3. MATERYAL VE METOD..... 15
3.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi 15
3.1.1. Born-Openheimer yaklaşımı 16
3.1.2. Hohenberg -Kohn Teoremi 18
3.1.3. Kohn-Sham denklemleri 20
3.1.4. Değiş - Tokuş ve Korelasyon Fonksiyonu 22
3.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Hesaplamalarıyla İlgili Temel Bilgiler ... 25
3.2.1. Düzlem Dalgalar ve Brillouin Bölgesi 26
3.2.2. k- Uzaylarının İntegralleri 28
3.2.3. Psödo-potansiyeller..... 28
3.2.4. İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga (PAW) Metodu 30
3.3. Elastik Sabitler..... 30
3.4. Elastik Modüller 33
3.5. Poisson Oranı..... 36
3.6. Vickers Sertliği 36
3.7. Anizotropi ve Deye Sıcaklığı 37
3.8. Born Etkin Yükler..... 39

3.9. Fonon Dispersiyon Eğrileri 40
3.10. VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) 42
3.11. PHONON Yazılımı 43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 45
4.1. Hesaplama Metodu 45
4.2. Örgü Sabitleri 46
4.3. Elektronik Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu 48
4.4. Elastik Katsayılar ve Modüller 58
4.5. Anizotropi ve Debye Sıcaklığı 62
4.6. Optik Dielektrik Sabit ve Born Etkin Yükler 64
4.7. Fonon Dağınım (Dispersiyon) Eğrileri ve Durum Yoğunluğu 67
5.SONUÇ VE ÖNERİLER 77
KAYNAKLAR 81
ÖZGEÇMİŞ 89

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 4.1. LT'nin FE ve PE fazdaki örgü sabiti (a), birim hücrenin hacmi (V), açı ve yüzde hata oranları 48
Çizelge 4.2. LT'nin FE ve PE fazdaki atomların konumları 49
Çizelge 4.3. FE-LT ve PE-LT yapısında dolaylı ve direk bant aralığı ve valans bandının genişlik değerleri 53
Çizelge 4.4. FE- ve PE-LT'nin elastik katsayıları C_{ij}(GPa) 60
Çizelge 4.5. Hesaplanan hacim modülü B_V ve B_R (GPa), kesme modülü G_V ve G_R (GPa), Young modülü E_H(GPa), Poisson oranı υ_H ve Vickers sertliği H_V (GPa) 61
Çizelge 4.6. Anizotropik faktör (A_1, A_2, A_B ve A_G (%), A_{Ba}, A_{Bc}, A_U, yoğunluk (ρ, kg/m^3), akustik ses hızı (v_l, v_t, ve v_m , m/s), ve Debye sıcaklığı (θ_D, K) 65
Çizelge 4.7. LT'nin hesaplanan statik dielektrik sabiti ε(0), optik dielektrik sabiti (ε^{∞}) ve kırılma indeksi n 65
Çizelge 4.8. FE-LT ve PE-LT kristalinin Li, Ta ve O atomlarının Born etkin yük (BEC) tensörleri (atomik birimlerde) 67
Çizelge 4.9. FE-LT kristalinin Γ noktasında hesaplanan ve literatürdeki TO titreşim kiplerinin frekans (cm^{-1}) değerleri 73
Çizelge 4.10. PE-LT kristalinin Γ noktasında hesaplanan ve literatürdeki TO titreşim kiplerinin frekans (cm^{-1}) değerleri 73

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 3.1. Kohn-Sham temel durum hesaplamasının blok şeması 21

Şekil 3.2. Yakup peygamberin Dünya ve Cennet arasında basamak basamak yükselen merdivenini kullanarak Perdew'in DFT fonksiyonellerini sınıflandırmasının şematik gösterimi 25

Şekil 3.3. Fcc ilkel hücresinde reel ve ters uzay vektörlerinin gösterimi 27

Şekil 3.4. (a) Rombohedral (trigonal) birim hücre, (b) rombohedral yapısının birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetrili noktaları. Temel kristalografik eksenler (trigonal, binary ve bisectrix) 27

Şekil 3.5. Mg elementinin şematik elektron dizilimi..... 29

Şekil 4.1. Hesaplanan örgü sabitleri, açıları ve atomik konumlarıyla (a) FE-LT ve (b) PE-LT'nin rombohedral birim hücreleri..... 47

Şekil 4.2. Rombohedral yapının Brillouin bölgesindeki yüksek simetrili noktalar 49

Şekil 4.3. FE-LT'nin elektronik bant yapısı. Kırmızı ok bant aralığını (E_g) gösterir..... 51

Şekil 4.4. PE-LT'nin elektronik bant yapısı. Kırmızı ok bant aralığını (E_g) gösterir..... 52

Şekil 4.5. LT'nin her iki fazdaki en üst valans ve en alt iletim bantlarının Brillouin bölgelerindeki değişimi. Kırmızı ve siyah oklar sırasıyla PE ve FE- LT bant aralığını (E_g) gösterir. Mavi ok ise her iki fazda da optik geçişleri göstermektedir..... 54

Şekil 4.6. FE - LT kristalinin DOS ve PDOS'ları 56

Şekil 4.7. PE - LT kristalinin DOS ve PDOS'ları 57

Şekil 4.8. LT kristalinin FE ve PE fazındaki DOS ve PDOS'ların karşılaştırılması 58

Şekil 4.9. FE - LT kristalinin fonon dağınım eğrisi..... 70

Şekil 4.10. FE-LT kristalinin toplam, Li, Ta ve O atomlarının parçalı fonon durum yoğunlukları 72
Şekil 4. 11. PE-LT kristalinin fonon dağınım eğrisi 74
Şekil 4.12. PE-LT kristalinin toplam, Li, Ta ve O atomlarının parçalı fonon durum yoğunlukları 75

SİMGELER VE KISALTMALAR

a	: örgü sabiti
Ab initio	: Başlangıçtan itibaren
ABINIT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı ab initio yazılımı
B	: Hacim (bulk) modülü
BEC	: Born etkin yükler
BZ	: Brillouin bölgesi
CASTEP	: Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı ab initio yazılımı
C_{ij}	: Elastik katsayılar
DFPT	: Yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
DOS	: Toplam durum yoğunluğu
E_F	: Fermi seviyesi
E_g	: Yasak enerji bant aralığı
E_H	: Young modülü
E_{XC}	: Değiş tokuş-korelasyon enerjisi
FE	: Ferroelektrik
Fcc	: Yüzey merkezli ilkel hücre
G	: Kesme (shear) modülü
GGA	: Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
HF	: Hartree - Fock
Hv	: Vickers sertliği
IBZ	: İndirgenemez Brillouin bölgesi
IR	: Kızılötesi (Kızılaltı)
k	: Dalga vektörü
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
LO	: Boyuna optik
LT	: $LiTaO_3$

NLO : Lineer olmayan optik

$n(r)$: Elektron yoğunluğu

PAW : İzdüşümsel birleştirilmiş dalga

PDOS : Parçalı durum yoğunluğu

PE : Paraelektrik

PHONON : Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı ab initio yazılımı

PW91 : Perdew-Wang fonksiyoneli

RM : Raman

SIESTA : Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı ab initio yazılımı

SHG : İkinci harmonik üretici

T_c : Curie sıcaklığı

TO : Enine optik

V : Hacim

VBG : Valans bant genişliği

V_{ext} : Elektrona etkiyen dış potansiyel

V_H : Hartree enerjisi

V_{XC} : Değiş tokuş-korelasyon potansiyeli

VASP : Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı ab initio yazılımı

WIEN2k : Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı ab initio yazılımı

θ_D : Debye sıcaklığı

ρ : Yoğunluk

ν_H : Poisson oranı

υ_l : Boyuna akustik dalga hızı

υ_m : Ortalama akustik dalga hızı

υ_t : Enine akustik dalga hızı

ω : Frekans

1. GİRİŞ

Son zamanlarda teknolojinin gelişimiyle birlikte bilgisayarların yazılım ve donanım alanındaki hızlı gelişmeleri, hesaplamalı bilim alanında bilgisayarların (süper bilgisayarların) kullanımının yaygınlaşmasına neden olmuştur. Günümüzde malzemelerin özelliklerinin incelenmesinde veya yeni malzemelerin tasarlanmasında hesaplamalı yöntemlerin kullanılması mümkündür. Hesaplamalı yöntemlerin geçerlilikleri ve hassasiyetleri mevcut deneysel verilerle test edilebilir. Deneysel verilerin mevcut olmadığı veya birçok değişkenlerin olası değişimleri için çıkarımlarda bulunulabilir. Bu açıdan hesaplamalı yöntemlerin bilimsel çalışmalarda kullanımı deneylerle eşdeğer bir katkı sağlayabilir. Hesaplamalı yöntemler, fiziksel bir problemin araştırılmasının zor olduğu veya mevcut koşullarda doğrudan problemin araştırılmasının imkânsız olduğunda da başvurulabilir. Hesaplamalı yöntemlerde deneylerin aksine incelenen bir sistemteki değişken parametrelerin kontrolü kolay olup, parametrelerin kesin olarak bilinmesi analiz süreçlerini kolaylaştırır. Amaca uygun bir hesaplamalı simülasyon oluşturmak için araştırılacak problem iyi tanımlanmalı ve hesaplama yöntemi doğru seçilmelidir. Fizik, kimya ve malzeme mühendisliği alan uygulamalarında kullanılmakta olan simülasyon metotları doğadaki dört (veya üç olarak ifade edilebilir) temel kuvvetten biri olan elektromanyetik kuvvet baz alınarak hesaplamalar yapılmaktadır. Hesaplamalı metotları dört ana başlık altında toplamak mümkündür (Erdem, 2015):

1. Moleküler dinamik,
2. Monte Carlo metodu,
3. Sonlu eleman analizi (finite element analysis),
4. İlk prensipler (first principles veya ab initio (başlangıçtan itibaren)) metoduna dayanan yoğunluk fonksiyonel teorisidir. Ab initio metotların başarısı hesaplamalarda sadece atomun türünün belirtilmesi

ve herhangi bir deneysel parametreye ihtiyaç duyulmamasından dolayıdır. Biz bu çalışmamızda dördüncü metodu kullandık.

Son zamanlarda, Lityum Tantalat ($LiTaO_3$, LT) elektronik bant yapısı, lineer optik, lineer olmayan optik, örgü dinamiği ve mekanik özellikler gibi birçok fiziksel özellikleri üzerine yoğun deneysel ve teorik çalışmalar yapılmaktadır. LT kristali ferroelektrik oksitler grubuna aittir. LT, oda sıcaklığında piezoelektrik ve ferroelektrik özellikler gösterir. LT, Curie sıcaklığında (T_c=893 K) bir ferroelektrik ikinci dereceden faz geçişiyle $\bar{3}m$ (D_{3d}) nokta gruplu yüksek sıcaklık paraelektrik (PE) fazdan, $3m$ (C_{3v}) nokta gruplu düşük sıcaklı ferroelektrik (FE) fazına geçer (Xu, 1991). LT'nin rombohedral yapısındaki sahip olduğu simetriden dolayı sadece altı bağımsız elastik tensör bileşeni, dört bağımsız piezoelektrik tensör bileşeni ve iki bağımsız dielektrik tensör bileşeni vardır. LT kristalindeki ferroelektriklik 1949 yılında keşfedilmiş olup, büyük bir tek kristal olarak 1965 yılında Czochralski tekniği ile eriyikten başarıyla büyütülmüştür (Xu, 1991). 1970'lerden günümüze, LT kristali elektro-optik ve akusto-optik cihazların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Paraelektrik yapıdaki LT kristalinin atomik düzeni, polar trigonal eksen boyunca yüzleri paylaşan oksijen oktahedradan oluşur. Geçiş metal atomları (Ta), oksijen oktahedranın merkezlerini işgal eder ve ortalama Li atomu konumu, iki bitişik oksijen oktahedra arasındaki yüzün üzerinde bulunur. Ferroelektrik fazda ise geçiş metal atomu, trigonal eksen boyunca oksijen oktahedranın merkezinde yer değiştirir. Bu eksen boyunca bir sonraki oksijen oktahedron boştur ve bitişik oktahedron kendiliğinden polarizasyon yönünde oksijen yüzeyinden ferroelektriklik olarak yer değiştiren bir Li atomuna sahiptir (Line ve Glass, 1977).

Yapısal, elektronik ve optik özelliklerin benzersiz kombinasyonları nedeniyle, LT malzemesi, fiber optik iletim veya holografik veri depolama için modülatörler ve frekans dönüştürücü gibi akusto-optik, elektro-optik cihazlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda, LT, büyük elektro-optik etki,

akusto-optik etki ve ikinci dereceden doğrusal olmayan optik etkiler nedeniyle optik cihazlarda çok sayıda önemli uygulamaya sahiptir (Xu, 1991). Bu nedenle, yüzey dalga optik anahtarları ve modülatörleri, akustik cihazlar, ikinci harmonik jeneratörler ve dalga kılavuzu yapılarına dayanan dalga kılavuz lazerleri gibi tümleşik optik cihazlar için alt tabaka olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Lineer olmayan optik uygulamalar için LT'ye olan ilgi, doğrusal olmayan büyük bir elektriksel duygunluğa sahip olmasından dolayı artmıştır.

Ferroelektrik malzemelerde yapısal faz geçişlerinin dinamiği, katıhal fiziği için hala sıcak bir konudur. Bununla birlikte, ferroelektrik faz geçişlerinin, yerdeğiştirmeli ya da düzen-düzensiz tipinin doğası ile ilgili hala çözülmemiş problemler vardır. Bu sorunun bir tarafı, Cochran'ın (Cochran, 1959) modeline dayanan yapısal faz geçişlerinin düşük frekanslı optik yumuşak fonon kipleri üzerine yoğunlaşmasından kaynaklanmaktadır. LT'nin titreşim özellikleri çeşitli deneysel tekniklerle yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Raman spektroskopisi, moleküllerin ve katıhal sistemlerinin titreşimsel özelliklerinin analizi için en önde gelen araçlardan biridir. LT'nin düşük frekanslı optik fononları, lineer olmayan optik, elektro-optik ve piezoelektrik özelliklerdeki önemi nedeniyle yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. LT, tüm sıcaklıklarda tek eksenlidir; bu nedenle, ferroelektrik yumuşak kipi Curie sıcaklığının (T_C) üstünde ve altında dejenere değildir (Hushur ve ark, 2007). LT'deki yer değiştirme, tek bir düzen parametresi ile temsil edilebilir ve LT'nin ferroelektrik faz geçişinin temel yapısını açıklar. LT malzemesinin yaygın kullanımına rağmen birçok temel özellikleri hala tam olarak anlaşılmamıştır. Bunlar, özellikle titreşim, elastik özellikleri ve ferroelektrik-paraelektrik yapısal faz geçişi ile ilgilidir. Ab initio hesaplamaları yoğun olarak $BaTiO_3$, $KTaO_3$, $KNbO_3$, $PbTiO_3$, $LiNbO_3$, LT ve diğer ferroelektrik perovskitler üzerine odaklanmıştır. Bu bileşikler içerisinde, LT gibi bir psödoilmenit yapısına sahip bileşik üzerine yapılan çalışmalar azdır.

Son zamanlarda, malzemelerin yapısal, elektronik, elastik, örgü titreşimi, pizeoelektrik, optik, elektro-optik, manyetik, termo-elektrik gibi birçok

özelliklerini belirlemede DFT yaygın olarak kullanılmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, etkileşen çok-cisim problemini etkileşmeyen tek-cisim problemine indirgeyerek kuantum mekaniksel hesaplamalar yapan bir yöntemdir. Malzemelerin birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılmasında ilk prensip metoduna dayanan VASP, ABINIT, PHONON, Quantum ESPRESSO, CASTEP, WIEN2k, SIESTA gibi lisanslı ve açık kaynaklı bilgisayar yazılımları bulunmaktadır. Biz bu çalışmamızda LT kristalinin bazı fiziksel özelliklerini belirlenmesinde VASP yazılım programını kullandık.

Malzemelerin elastik sabitleri kullanarak, birçok önemli mekanik ve termodinamik özellikler değerlendirilebilir. LT malzemesinin mekanik özellikleri, ileri teknolojik uygulamalar için çok önemlidir. Her iki fazın (özellikle, PE-LT) mekanik özelliklerinin bilgisi sınırlıdır ve bölük pörçüktür. Bu nedenle, tek kristal elastik katsayıların hesaplanmasıyla her iki fazın polikristal özellikleri, Vickers sertliği, akustik ses hızı, anizotropi ve Debye sıcaklığı hakkında yeni bilgileri elde ederiz. Bu çalışmada ilk kez PE-LT'nın elastik, polikristal özellikleri, anizotropi faktörleri ve Debye sıcaklığı araştırılmıştır. Ayrıca, FE- ve PE-LT kristalinin, ab initio hesaplama metodu kullanarak elastik katsayılar, kristal yapının mekanik kararlılığı, polikristal modüller, elastik anizotropi, Vickers sertliği, akustik ses hızı ve Debye sıcaklığı sistematik olarak incelendi. Sonuçlarımızın, nanoelektronik cihazlardaki polikristal ince film, süper örgü ve LT'nin mekanik davranışlarıyla ilgili birçok teknik uygulama için yararlı olacağını umuyoruz.

LT'nin elektronik durum yoğunluğu ve bant yapısı, malzemenin yapısal kararlılığı, elastik, optik ve elektro-optik özelliklerin altında yatan fiziksel mekanizmayı ortaya çıkarabilir. LT'nin yasak enerji aralığın belirlenmesi, LT'nin teknolojik uygulamaları için önemlidir. Valans bandının üst kısmında oluşan hibritleşme kristal yapıdaki oluşacak bağlanma türleri hakkında bilgi vermektedir. Bu bağlamda LT'nin hem ferroelektrik hem de paraelektrik fazda elektronik bant yapısı ve durum yoğunlukları hesaplanacaktır.

Curie sıcaklığında ferroelektrik-paraelektrik faz geçişine uğrayan LT için çelişkili raporlar bulunmaktadır. Bazı araştırmacılar LT'nin yer değiştirmeli bir faz geçişle uyumlu bir davranışa işaret ederken, diğer araştırmacılar bir düzen-düzensiz karakteri öngörmüşlerdir. Özellikle, yakın tarihli bir teorik çalışma (Toyoura ve ark, 2015), faz geçişinin, geleneksel yer değiştirici tipte değil, katyon yer değiştirmeler arasında güçlü bir korelasyona sahip düzen-düzensiz tipinde olduğunu ileri sürmüşlerdir. Teori ve deney, bu noktada enine kiplerin belirlenmesi konusunda hemfikir gibi görünse de, sadece çok yeni bir teorik çalışmada Toyoura ve ark. (Toyoura ve ark, 2015) Brillouin bölgesinin farklı noktalarındaki fonon kiplerini araştırılmıştır. LT'nin titreşim özellikleri üzerine elde edilmiş bilgiler karışık, tam ve yeterli değildir. LT malzemesinin titreşim özellikleri hakkındaki bilgileri geliştirmek için, bu çalışmada kristalin birinci Brillouin bölgesi üzerindeki tüm simetri noktalarında ab initio metoduyla LT'nin fonon dağılım eğrileri, fonon toplam ve parçalı durum yoğunlukları hesaplanacaktır.

Bu tez çalışmasındaki amaç, romohedral yapıdaki LT kristalinin FE- ve PE-fazda yapısal parametreler, elektronik yapı, optik dielektrik sabiti, Born etkin yükü, mekanik ve dinamik özelliklerini psödo-potansiyel yöntemi kullanarak DFT-GGA ile hesaplamaktır. Fonon hesabı hariç hesaplamaların tamamı VASP bilgisayar yazılım kodu kullanılarak yapılmıştır. Fonon hesabı ise PHONON ve VASP programlarının ortak kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Konuya giriş olarak önce LT ile ilgili önceki çalışmalar, yoğunluk fonksiyonel teorisi, elastik sabitler ve fononlarla ilgili temel bilgiler verilecektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ferroelektrik malzemeler, genellikle yalıtkan katı olarak karakterize edilirler. Bu malzemeler yüksek sıcaklıklarda yüksek simetrili paraelektrik fazda bulunurlar. Sıcaklığın düşürülmesiyle bir veya birkaç faz geçişiyle düşük simetrili ferroelektrik faza (veya antiferroelektrik faza) geçerler. Son yıllarda, LT'nin fiziksel özellikleri üzerine yoğun deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır. LT kristali, bilimsel ve teknolojik uygulamalarda kullanılan birçok fiziksel özelliğe sahip bir malzemedir. LT kristali, ferroelektrik oksitler sınıfına aittir. Piezoelektrik, elektronik, piroelektrik, optik ve elektro-optik özellikleri (Line ve Glass, 1977; Xu, 1991; . Inbar ve Cohen, 1996; Cabuk, 2009; Cabuk, 2012; Cabuk ve Simsek, 2010; Yang ve ark. 2013; Cabuk, 2009) göz önüne alındığında, akusto-optik, elektro-optik, frekans dönüştürücü ve modülatörler gibi çeşitli cihaz uygulamaları için kapsamlı olarak araştırılmıştır. Özellikle, LT çok iyi piroelektrik özelliklere sahiptir ve kızılötesi detektörlerde kullanılmaktadır. Oda sıcaklığında, ferroelektrik LT'nin simetrisi trigonal yapıda *3m* nokta grubundadır. Simetri, Curie sıcaklığının (Tc = 893 K) (Xu, 1991) üzerinde paraelektrik fazdaki LT $\bar{3}m$ nokta grubuna dönüşür. LT tüm sıcaklık aralıklarında tek eksenli kristal olup, Curie sıcaklığına karşılık gelen sadece tek bir yapısal faz geçişine sahiptir ve ikinci dereceden (veya ikinci dereceye yakın) faz geçişi sergiler (Line ve Glass, 1977; Xu, 1991). Yüksek Curie sıcaklığından dolayı, örgü titreşiminin karmaşık optik kipleri, bu sistemin örgü dinamik resmini karmaşıklaştırır (Friedrich ve ark. 2016; Sanna ve ark. 2015). Her iki faz da oksijen iyonları altıgen sıkı paket şeklinde yerleşir ve rombohedral [1 1 1] yönü (Line ve Glass, 1977; Xu, 1991) boyunca hizalanan metal iyonları içerir. Her iki fazın simetrisine bağlı olarak, rombohedral yapıdaki esneklik tensörünün sadece altı bağımsız elastik katsayısı vardır. Tek kristal LT'nin elastik ve piezoelektrik sabitleri oda sıcaklığından Curie noktasına (630 ^{o}C) kadar ölçmüşlerdir (Yamada ve ark. 1969). Deneysel çalışmalar, FE fazının PE faz durumunun küçük bir bozulmasına karşılık geldiğini göstermiştir (Line ve Glass,

1977). LT kristali üzerine yapılan araştırmalar diğer bileşiklere ($BaTiO_3$, $KTaO_3$, $KNbO_3$, $PbTiO_3$, $LiNbO_3$, vb.) göre daha az yapılmıştır. LT kristalinin ferroelektrik ve paraelektrik fazları üzerlerine yapılan çalışmaların bizim çalışmayla ilişkili olan önemli çalışmalar kronolojik sıraya göre aşağıda özetlenmiştir.

Tek kristal LT üzerine nötron saçılma (Curie sıcaklığı 907 K) ölçümleri 298, 760, 820, 885 ve 940 K'de yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda ferroelektrik ve paraelektrik fazdaki LT'nin atomik konumları ve örgü parametreleri belirlenmiş olup, ferrolektrik fazda $R3c$ uzay grubunda, buna karşın paraelektrik fazda ise $R\bar{3}c$ uzay grubunda olduğunu bulmuşlardır (Abrahams ve ark. 1973).

Tek kristal LT'nin Raman spektrumları, her iki faz için 290-1200 K sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Hem ferroelektrik hem de paraelektrik fazlardaki normal Raman kipleri, yön özellikleri (ferroelektrik fazda) ve gözlenen fononların sıcaklığa bağımlılıkları dikkate alınarak çeşitli saçılma konfigürasyonlarındaki veriler kullanılarak belirlenmiştir. Her fazda gözlemlenen normal Raman kiplerinin sayısı (ferroelektrik fazda 13 optik dal ve paraelektrik fazda 5), difraksiyon verileriyle uyumlu bir sonuç olarak C_{3v}'den D_{3d} simetrisine bir geçişi işaret etmektedir. Ferroelektrik fazdaki çoğu kip artan sıcaklıkla yumuşar (negatif değer alır), sadece sıcaklıktan bağımsız üç E simetri kipleri bu durumun dışındadır. Paraelektrik fazda üç kip artan sıcaklıkla yumuşarken, diğer ikisinin T'den bağımsız olduğu görülmüştür. Raman spektrumunun sıcaklığa göre değişimi, faz geçişi için düzen-düzensiz mekanizma teorisini destekler ve ayrıca kritik noktanın altında yaklaşık 100 K'lik bir sıcaklık aralığında bir "ara fazın" (C_{3v} ve D_{3d} simetrilerin karıştırılması) var olduğu öne sürülmüştür (Raptis, 1988).

Inbar ve Cohen, ferroelektrik $LiNbO_3$ ve LT'in üzerine yaptıkları çalışmada malzemelerin elektronik yapılarını ve enerjilerini karşılaştırmışlardır. Yapılan bu çalışmada genişletilmiş doğrusallaştırılmış düzlem dalgalar kullanılarak LT ve $LiNbO_3$'teki ferroelektriklik kökenini anlamaya çalışmışlardır. Oksijenlerle geçiş metali atomları arasında büyük bir hibritleşme olduğunu bulmuşlardır. Bu nedenle,

$Li(Nb,Ta)O_3$ sistemindeki ferroelektriklik, perovskitlerdeki ferroelektriklikle aynı orijinlidir. LT ve $LiNbO_3$'ün elektronik yapı ve yük yoğunluklarının çok benzer olduğunu ve faz geçişi sırasında elektronik yapının neredeyse hiç değişmediğini ifade etmişlerdir (Inbar ve Cohen, 1996).

Oksijen oktahedral ferroelektrik kristallerin (LT ve $LiNbO_3$) spektrumları optik spektroskopi yöntemi ile incelenmiştir. Ölçüm yapılan enerji ve sıcaklık aralığında, soğurma katsayısı ampirik Urbach kuralına göre foton enerjisiyle üstel olarak değiştiğini göstermişlerdir. Spektroskopik yöntemler kullanılarak BO_6-oktahedronun rolü incelenerek, $LiNbO_3$ ve LT'de meydana gelen birçok fiziksel fenomene ışık tutmuşlardır. Bu kristaller için soğurma kenarı, bant aralığı, Urbach sabitleri ve fonon enerjilerini spektroskopik yöntemle belirlemişlerdir (Cabuk ve Mamedov, 1999).

Stokiyometrik LT kristallerinin ferroelektrik faz geçişi, merkezi pikleri genişletilmiş spektral ve sıcaklık aralıklarında Raman, Brillouin ve nötron saçılma deneyleriyle araştırılmıştır. (1 1 12) Bragg pik yoğunluğunun belirlediği düzen parametresinin sıcaklığa bağlılığı, stokiyometrik bileşimin tipik özelliği olan Curie sıcaklığının yüksek değerini göstermiştir. Raman saçılması ile gözlemlenen merkez pik, güçlü polarizasyon bağımlılığına sahiptir ve T_C'ye yakın noktalarda sadece A_1 (Z) kip spektrumları gözlenmiştir (Hushur ve ark. 2007).

Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan ilk prensip hesaplamalarını kullanarak LT ve $LiNbO_3$ kristallerinin enerji bant yapısı, toplam durum yoğunlukları, lineer ve lineer olmayan optik (NLO) katsayılar ve elektron enerji kayıp spektrumu araştırılmıştır. Valans bandının maksimum Γ noktası ile iletim bandının minimumumu Γ-Z yönünde 3,39 eV ($LiNbO_3$) ve 3,84 eV (LT) dolaylı bant aralığı olduğu bulunmuştur. O 2p ve Nb 4d (Ta 5d) durumları arasında kuvvetli bir hibritleşme vardır. Bant aralığının deneysel değerlerle eşleşmesi için basit bir kayma (scissors) yaklaşımı uygulamışlardır. LT ve $LiNbO_3$ ait beş tane ikinci harmonik üreticinin (SHG) bileşenlerini hesaplamışlardır. Optik spektrumlar

analiz edilmiş olup, spektrumdaki bazı piklerin kökenlerini hesaplanmış elektronik yapıyla ilişkilendirmişlerdir (Cabuk, 2009).

LT kristallerinin paraelektrik ve ferroelektrik fazlarının lineer ve lineer olmayan optik (NLO) özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan ilk prensip metodu kullanılarak GGA yaklaşımıyla hesaplanmıştır. Bu hesaplamada yapısal parametreler, frekansa bağlı doğrusal optik tepkinin sanal ve gerçek kısımları, yansıma, soğurma katsayısı ve elektron enerji kayıp spektrumu gibi optik fonksiyonlar araştırılmıştır. Hesaplamalardaki enerji bant aralığı deneysel değere uyacak şekilde ayarlamak için basit bir kayma (scissors) operatörü de uygulanmıştır. O 2p durumları ve Ta 5d durumlarının bu optik geçişlerde sırasıyla ilk ve son durum olarak büyük bir rol oynadığı bulunmuştur. FE fazında, lineer olmayan optik (NLO) duygunluk tensörü hesaplanmıştır. LT kristalinin iyi bir NLO etki gösterdiğini bulmuşlardır (Cabuk ve Simsek, 2010).

Rombohedral LT kristalinin elastik sabitlerinin değerleri deneysel olarak belirlenmiştir. Brillouin lazer ışığı saçılması deneysel yöntem olarak uygulanmış olup, hipersonik frekans aralığındaki sabitler ölçülmüştür. Deneysel konfigürasyonlar için uygun koşullar, akustik dalga yayılım yönünün ve ortamın elastik sabitlerinin bir fonksiyonu olan "karakteristik matrisin" öz değerlerini aramaya dayalı bir formalizmin kullanılmasıyla belirlenmiştir. Ultrasonik verilere dayanan hesaplamalarla tüm ölçüm sonuçları tam olarak uyuşmamıştır. Akustik dalgaların hızında bir dağılım, hipersonik frekans aralığındaki elastik sabit değişikliklerden dolayı bir miktar yayılma yönünde gözlenmiştir (Blachowicz, 2000).

Lityum tantalat'daki dört A_1-TO Γ fonon frekansı, tam potansiyel doğrusallaştırılmış düzlem dalga metodu kullanılarak ilk prensiplerden dondurulmuş-fonon (frozen-phonon) yaklaşımıyla hesaplanmıştır. $LiNbO_3$'teki A_1 kipleri için kaydedilen Raman spektrumları, A_1-TO_3 kip frekansının LT'de ölçülene göre bir yumuşama sergilemektedir. Bu davranış LT'nin kristal yapısında nispeten daha sert bir oksijen atomunun dönmesiyle açıklanmaştır ve bu iki malzemenin

örgü dinamikleri üzerindeki diğer farkları, özellikle Ta ve Li'nin LT'teki karşılık gelen kiplerle, lityum niobat'daki durumdan farklı olmasından kaynaklanmıştır (Caciuc ve Postnikov, 2001).

LT kristalinin dört TO kip frekans kaymasının sıcaklığa bağlılığını, ilk prensip metoduyla hesaplamışlardır. Bu hesaplamayı kullanarak z- yönündeki yer değiştirmesinde TO_4 (600 cm^{-1}) ve TO_3 (357 cm^{-1}) kipleri ihmal edilebilirken, TO_1 (206 cm^{-1}) ve TO_2 (256 cm^{-1}) kipleri sırasıyla Li iyonlarının ve diğer iyonların z - titreşimi olduğu bulunmuştur. LT'deki bu TO kiplerinin Raman frekans kayması, rombohedral ferroelektrik faz için 23-896 K sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Deneysel olarak, TO_2 kipinin TO_1'den daha hızlı negatif frekansa gittiğini tespit etmişlerdir (Suda, 2011).

Ferroelektrik LT (0 0 0 1) kristali radyasyon altında çok kısa (ultrashort) darbeli lazerle çok hızlı (ultrafast) örgü dinamikleri ölçülmüştür. Brillouin bölge merkezindeki altı optik fononun (A_1 (LO_1), A_1 (LO_2), E (TO_1), E (TO_2), E (TO_3) ve E (LO)) eş fazlı uyarılması gözlemlenmiş olup, her bir fononun durulma süreleri tahmin edilmiştir (Hu ve ark. 2011).

Bazı ABO_3 malzemelerinin lineer olmayan optik özellikleri ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $LiTaO_3$ ve $LiNbO_3$), LDA yaklaşımı kullanılarak ABINIT programıyla araştırılmıştır. İlk prensipler yöntemi kullanılarak oksijen oktahedral yapılar içeren bazı ABO_3 yapıları için doğrusal elektro-optik (EO) tensörü de dahil olmak üzere doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikler için ayrıntılı hesaplamalar yapılmıştır. İkinici harmonik üreticinin (SHG) duygunluğuna ilişkin hesaplamalar, bant içi katkıların B ve A atomlarının değişimiyle önemli ölçüde değiştiği gözlenmiştir. Elektrik alanı ile B-O zincirleri boyunca polar atomik yer değiştirmeler arasındaki eşleşme ABO_3 bileşiklerinde büyük eletro-optik tepkisinin kaynağı olarak tespit edilmiştir (Cabuk, 2009; Cabuk, 2012).

$LiNbO_3$ ve LT'in Γ noktasındaki E - simetri optik fononları, kızılötesi ve Raman spektroskopisi ile ölçülen spektrumlarda deneysel olarak incelenmiştir. Sonuçlar, bazı E kiplerinin Raman veya infrared spektrumlarında zayıf

yoğunluklara sahip olduğunu göstermiştir. Böylece, *E*-simetri kiplerinin tam olarak tayin edilmesi, Raman ve kızılötesi veriler karşılaştırılarak elde edilmişlerdir. Ek olarak, bu belirleme düşük sıcaklıklarda Raman ölçümleriyle doğrulanmıştır (Margueron ve ark. 2012).

LT ve $LiNbO_3$ kristallerini örgü parametreleri, elektronik bant yapısı, optik, elastik ve termodinamik özellikleri, yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) veya genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) içerisinde DFT vasıtasıyla araştırmışlardır. Statik dielektrik sabiti, optik geçirgenlik ve etkin kütleyi hesaplamışlardır. Son olarak, serbest enerji, entropi, entalpi, ısı kapasitesi ve Debye sıcaklığı gibi $LiNbO_3$ ve LT'in termodinamik özelliklerini referans olarak vermişlerdir (Yang ve ark. 2013).

LT ve $LiNbO_3$'ün titreşim özellikleri, tüm olası saçılma geometrileri için yoğunluk fonksiyonel teorisi içinde saçılma verimi hesaplamaları ile rezonans olmayan Raman spektroskopisi birleştirilerek ele alınmıştır. TO fonon kiplerinin kesin bir şekilde belirlenmesine olanak tanıyan, ölçülen ve hesaplanan pik konumları ile yoğunluklar arasında genel olarak çok iyi bir uyum olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle, uzun süredir tartışılan tüm A_1 ve *E* enine optik kipler, bu çalışma ile açıkça tanımlamıştır. Ayrıca, ölçülen Raman pik noktalarının yoğunluğu, ilgili fonon kiplerinin atomik yer değiştirmesi temelinden anlaşılmaktadır. Özellikle, TO_5 ve TO_6 kiplerinin enerjileri birbirlerine çok yakın olduğu ve hem LT'de hem de $LiNbO_3$'te tek bir Raman piki olarak göründüğü bulunmuştur. Saçılma geometrisine bağlı olarak, TO_5 veya TO_6 kipleri algılanabilir; ancak, özel konfigürasyona bağlı olarak, bir kip değerine sahip olup, tek bir Raman bandı oluşmuştur. Bu, belirli bir konfigürasyon kurulumu için Raman saçılma verimliliğinin güvenilir bir şekilde tahmin edilebilmesi için bir yaklaşımın önemini göstermiştir. *E* TO_9 kipi, LT ve $LiNbO_3$'te farklı davranışlara sahiptir. $LiNbO_3$'te $\bar{Z}$(Y, X) Z saçılma geometrisinde sadece çok düşük bir yoğunlukla tespit edilmiş olsa da, LT'teki birçok konfigürasyonda güçlü bir Raman

piki gözlenmiştir. Bu durum, LT'teki Ta-O bağının $LiNbO_3$'teki Nb-O bağından göreceli olarak daha büyük bükülmesiyle açıklamışlardır (Sanna ve ark. 2015).

LT'nin fonon dağılımı ve durum yoğunluğunu, yoğunluk fonksiyoneli perturbasyon teorisi (DFPT) içindeki ilk prensip metoduyla hesaplanmıştır. DFPT ile hesaplanan LO frekanslarının ilk teorik modellemesini yapmışlardır. Hesaplamalarının temelini, son yapılan spektroskopik deneylerde önerilen LO fononlarının belirlenmesini yaptıkları bu çalışma ile onaylamışlardır. Fonon durum yoğunluklarını, araştırılan materyalin öz ısı kapasitesinin hesaplanmasında kullanarak, LT'nin ısı kapasitesini 402 J/kg.K olarak bulmuşlardır. Fonon dispersiyonunu, LT ve $LiNbO_3$'ün ferroelektrik ve paraelektrik fazlarının sıcaklığa bağlı serbest enerjilerini hesaplamak için de kullanmışlardır. Paraelektrik fazda negatif frekansların (soft mod) bulunmasının bir düzen-düzensiz faz geçiş tipiyle uyumlu olduğunu göstermişlerdir (Friedrich ve ark. 2016).

Lityum tantalat tozlarının yapısı, oda sıcaklığı ile 445 K arasında nötron kırınımı kullanılarak incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça, Ta atomunun O oktahedranın merkezinden yer değiştirmesi ve oktahedranın eğilmesi incelenen sıcaklık aralığında doğrusal olarak azalmıştır. Ölçülen yapılar, optik özelliklerin hesaplanmasına odaklanan WIEN2k kodunu kullanan bir dizi yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamasının temelini de oluşturmuştur. Bu hesaplamalar, ilgili sıcaklık aralığında ölçülen küçük yapısal değişikliklere duyarlı olmuştur; hesaplanan optik çift kırılma değişiklikleri deneysel olarak ölçülen değişikliklerle tutarlıdır. Ayrıca, her bir atomun izolasyondaki etkisini araştırarak lityum tantalat'ın çift kırılganlığının temeli olarak Ta atomunun yer değiştirmesine ve oktahedral eğilmesine bağlı olduğu gösterilmiş olup, sıcaklıkla optik çift kırılganlıktaki değişim sıfır-çift kırılma olarak adlandırılan olaya neden olduğunu bulmuşlardır (Huband ve ark. 2017).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT, Density Functional Theory) yaygın olarak hesaplamalara dayalı fizik, kimya ve malzeme bilimi gibi birçok alanda deneylerle uyumlu sonuçlar veren bir yöntemdir. DFT, ilk prensiplere (First-priciples veya ab initio) dayalı, sadece giriş verisi olarak atom numarası ve kristal yapı bilgileri girilmesiyle kuantum mekaniksel yöntemler kullanarak malzemelerin birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Bu bölümde verilen bilgiler özet olarak verilmiştir. DFT'yi detaylı olarak teorik ve uygulamalı açıklayan birçok kaynak kitap (Martin, 2004; Sholl ve Steckel, 2009; Cohen ve Chelikowsky, 1988; Kaxiras, 2003) literatürde mevcuttur.

DFT'nin ana amacı çok-parçaçıklı etkileşimli dalga fonksiyonunu, elektron yoğunluğunu esas alan bir büyüklük ile değiştirmektir. N elektronlu bir sistem $3N$ değişkene bağlı olmasına karşın, yoğunluk sadece üç tane değişkenin fonksiyonu olup, çalışılması daha pratik ve kolaydır. DFT, metal, yarıiletken ve yalıtkanların taban durum özelliklerini tanımlamada oldukça başarılıdır.

Bir elektron – çekirdek sisteminin temel fiziksel özelliklerini tanımlamak için zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin rölativistik olmayan en basit durumu,

$$\hat{\mathrm{H}}\Psi = E\Psi$$

şeklinde yazılır. Burada, $\hat{\mathrm{H}}$ Hamiltonyen işlemcisi, E enerji özdeğeri ve Ψ ise dalga fonksiyonu veya özdurumlardır. Schrödinger denkleminde tanımlanan Hamiltonyenin yazılımı fiziksel sistemin özelliklerine bağlıdır. Tek bir elektronlu sistemlerin Schrödinger denkleminin çözümü kolaydır. Fakat çok fazla elektrondan

oluşan bir katı sistemin dalga fonksiyonu $\Psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)$ şeklinde tanımlanır. Çok sayıda elektron ve çekirdek etkileşimi olan bir sistemin Hamiltoniyen denklemi

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

şeklindedir. Burada M_k çekirdeğin, m ise elektronun kütlesidir. Z atom sayısı, $\vec{R}_l$ ve $\vec{R}_k$ çekirdeğin, $\vec{r}_i$ ise elektronun koordinatlarıdır. Yukarıdaki Hamiltonyen'deki ilk terim çekirdeklerin kinetik enerjisi, ikinci terim elektronların kinetik enerjisi, üçüncü terim çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisi, dördüncü terim elektron-elektron etkileşim enerjisi ve son terim elektron- çekirdek etkileşim enerjisini göstermektedir. Bu denklemi çok parçacıklı sistemler için çözmek imkansız veya çok zordur. Şimdi bazı yaklaşımlar yaparak Schrödinger denkleminin basit çözümlerini arayalım.

3.1.1. Born-Openheimer yaklaşımı

Bir sistemin temel taban durum özelliklerini belirlemek için rölativistik olmayan zamandan bağımsız Schrödinger denklemini bir takım yaklaşımlar kullanılarak çözülebilir. Bu yaklaşımlardan ilki Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Born-Oppenheimer yaklaşımda elektron ve çekirdeğin hareketini ayrı ayrı göz önünde bulundurur. Yaklaşımın temel düşüncesi; çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden ($M_k / m \sim 1836{,}1$) daha büyük olmasından dolayı çekirdeğin hareketsiz parçacık olarak kabul edilmesidir. Böylece, çekirdeğin kinetik enerjisi sıfır olur. Bir çekirdek topluluğunun alanı içinde hareket eden bir elektron topluluğu üzerine etkin bir dış potansiyel oluşturulduğu düşünülür. Bu yaklaşımı dikkate aldığımızda çekirdeklerin kinetik enerjisini ihmal eder ve çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşimi sabit kabul edilirse sistemin Hamiltonyen'i,

$$\hat{\mathrm{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{k\neq l}\frac{Z^2e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} - \sum_k\sum_i \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}$$

şeklinde yazılabilir. Born-Oppenheimer yaklaşımı yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen Hamiltonyen bu haliyle *N* yaklaşık (1 molde) 10^{26} olmak üzere 3*N* tane değişken vardır. Çok parçacık sisteminde 3*N* tane değişkenin olduğu bir Schrödinger denklemi çözülemeyecek kadar karmaşıktır. Bu denklemi çözebilmek için genellikle üç yöntem kullanılmaktadır:

1) Dalga fonksiyonu yöntemi,
2) Green fonksiyonu,
3) Elektron yoğunluğuna bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi.

1) Dalga fonksiyonu yöntemi: Dalga fonksiyonunu bulmaya çalışan çok sayıda yöntem vardır. Hartree Teorisi ve Hartree-Fock (HF) Teorisi (Hartree, 1928; Fock, 1930) bu yaklaşımın temelini oluşturur. HF yaklaşımı, tam dalga fonksiyonunun tek bir Slater determinantı (Slater, 1930) kullanılarak yaklaştırılabileceğini varsayar. Dolayısıyla HF etkin potansiyel eletkron-elektron Coulomb itmesini temsil etmekte eksik kalmaksından dolayı HF metodu elektron korelasyonlarının üstesinden gelemez. Bu teori, yüksek elektron yoğunluğu içeren malzemelerin elektronik yapılarını doğru olarak belirlemede yetersiz kalmaktadır. HF yaklaşımı malzemelerin yasak bant aralıklarını deneysel değerlerden daha büyük hesaplamaktadır. Küçük boyutlu sistemler için makul sonuçlar verebilmektedir.

2) Green fonksiyonu: Green fonksiyonları diferansiyel denklem çözümünde kullanılan bir tekniktir. Green fonksiyonları Schrödinger denklemlerinin çözümünde yararlı bir araçtır.

3) Elektron yoğunluğuna bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi: Bu çalışmada elektron yoğunluğuna bağlı DFT'yi kullandık. Elektronik yapı teorisindeki

geleneksel yöntemler, karmaşık çok-elektron dalga fonksiyonuna dayanır. Temelleri 1927 ve 1928 yıllarında Thomas ve Fermi (Fermi, 1927; Fermi, 1928) tarafından atılan DFT'ye göre çok-cisim elektronik dalga fonksiyonunu temel yoğunluk olarak elektronik yoğunluğunu almasıdır. DFT başlangıç noktası olarak sistemin elektron yoğunluğunun tahmin edilmesiyle işleme başlanır. Sistemin Hamiltonyeni elektronik yoğunluğa olan bu "tahmin edilen" işlevsel bağımlılığından başlayarak yoğunluğu serbestçe değişen bir süreç olarak değerlendirebilir. O zaman mekânsal olarak değişen bir elektron yoğunluğuna sahip homojen olmayan bir elektron gazı ile uğraşıyoruz. Serbest elektron gazı, etkileşmeyen çok-parçacıklar sistemleri inceleyen teoriye göre elektronların kinetik enerjisini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak kabul eder ve değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini hesaba katmamaktadır. Thomas-Fermi yoğunluk fonksiyonel teorisinde bir elektronun çekirdeklerin ve diğer elektronların oluşturduğu ortalama bir dış potansiyelde bulunduğu (ortalama alan yaklaşımı) ve sistemin yoğunluğunun sistemin her yerinde aynı olduğu kabul edilir.

Dirac 1930 yılında değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini teoriye eklese de teorinin bugünkü kullanılmakta olan modern anlamdaki matematik formülasyonu 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından yapılmıştır.

3.1.2. Hohenberg -Kohn Teoremi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, Kohn ve Hohenberg (Hohenberg and Kohn, 1964) tarafından ispatlanmış olan iki temel matematiksel teorem ve 1960'ların ortasında türettikleri bir dizi denklem üzerine inşa edilmiştir.

Teorem 1: Schrödinger denkleminden elde edilen taban durum enerjisi elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyonelidir. *n(r)* elektron yoğunluğu olmak üzere, taban durum enerjisi *E*, *E*[*n(r)*] şeklinde yazılabilir. *E*, *n(r)* yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılmasından dolayı DFT olarak ifade edilir.

Teorem 2: Toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen doğru elektron

yoğunluğudur. Hohenberg-Kohn teoremi ile tarif edilen fonksiyoneli yazmanın yararlı bir yolu, $\Psi_i(r)$ tek-elektron dalga fonksiyonlarını kullanmaktır. Elektron yoğunluğu bireysel elektron dalga fonksiyonları cinsinden yazılabilir:

$$n(r) = 2\sum_i \Psi_i^*(r)\Psi_i(r)$$

Bu fonksiyonlar *n(r)* elektron yoğunluğunu toplu bir şekilde tanımlarlar. O zaman, enerji fonksiyoneli (Sholl ve Steckel, 2009),

$$E[\{\Psi_i\}] = E_{bilinen}[\{\Psi_i\}] + E_{XC}[\{\Psi_i\}]$$

$$E_{bilinen}[\{\Psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{m}\sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r + \int V(r)n(r)d^3r + \frac{e^2}{2}\iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r\, d^3r' + E_{iyon}$$

Bu denklemde ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim elektronlar ve çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşmeleri, üçüncü terim elektron çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleri, son terim ise çekirdek çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleri göstermektedir. $E_{XC}[\{\Psi_i\}]$ ise değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli olarak adlandırılır ve 'bilinen' terimlerin içermediği diğer bütün kuantum mekaniksel etkileşimleri kapsar.

Yazılan bu son denklemde temel durumun toplam enerji fonksiyoneli minimize edilirken neler göz önünde bulundurulmalıdır?

Kohn ve Sham tarafından bu soru cevaplandırılmıştır: onlar, doğru elektron yoğunluğunu bulmak için her biri sadece tek-elektron içeren denklemler oluşturulan denklem setinin çözümünü içerecek şekilde düzenlediler.

3.1.3. Kohn-Sham denklemleri

Walter Kohn ve Lu Jeu Sham geliştirdikeri bir metotta etkileşen gerçek elektron sistemi ile aynı elektron yoğunluğuna sahip olan, fakat etkileşmeyen hayali bir sistemi gözönüne aldılar. Bu yaklaşıma basit bir düzenleme yaparak birbiri ile etkileşmeyen parçacıklar için Schrödinger denklemi,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)\right]\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r)$$

şeklinde yazılır. Parantez içindeki ilk terim elektronların kinetik enerjisi, ikinci terim toplam enerjinin '*bilinen*' kısmı olup, bu potansiyel elektron ve atomik çekirdekler topluluğu arasındaki etkileşmeyi tanımlar. Üçüncü terim Hartree potansiyeli olup (Sholl ve Steckel, 2009),

$$V_H = e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} d^3r'$$

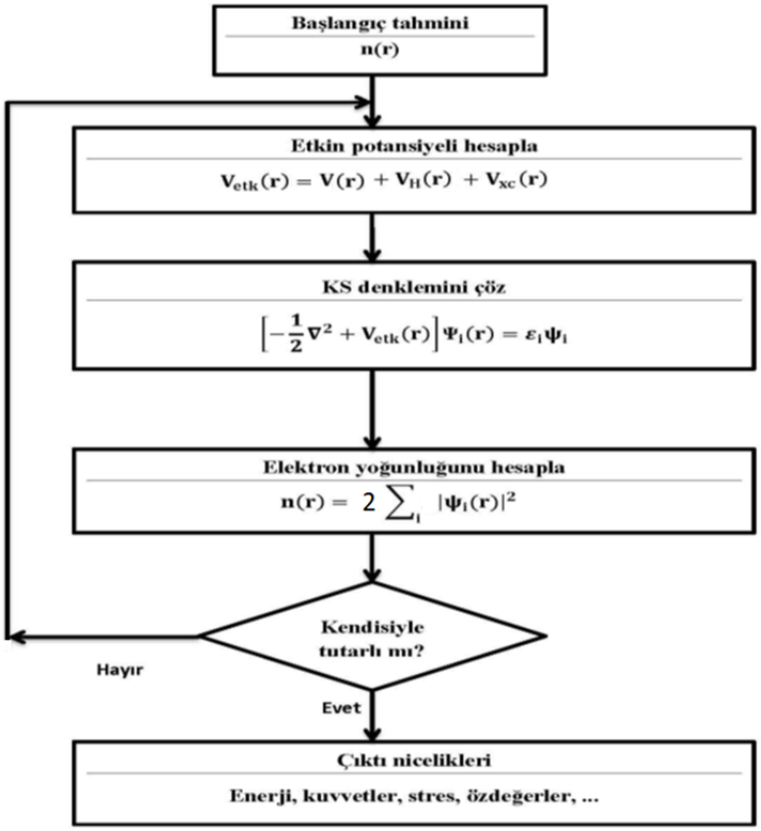
olarak tanımlanır. Bu potansiyel, Kohn-Sham denklemlerinden biriyle dikkate alınan elektron ve problemdeki bütün elektronlar tarafından tanımlanan toplam elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb itmesini tanımlar. Dördüncü terim değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi olup (Sholl ve Steckel, 2009),

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(r)}{\delta n(r)}$$

olarak tanımlanır. Bu potansiyel tek-elektron denklemlerine yapılan değiş-dokuş ve korelasyon katkılarını tanımlar. Kohn-Sham denklemleri döngüsel bir durum olduğu için bu denklemlerini çözmek için:

- Hartree potansiyeli tanımlanmalı,
- Hartree potansiyelini tanımlamak için de elektron yoğunluğunu bilmek gerekir.
- Elektron yoğunluğunu bulabilmek için tek-elektron dalga fonksiyonları bilinmeli,
- Dalga fonksiyonunu bilmek için de Kohn - Sham denklemlerini çözmeliyiz.

Kohn-Sham döngüsünü kırabilmek için, problem genelde, Şekil 3.1. de gösterilen algoritmada özetlendiği gibi iteratif bir yolla ele alınır:



Şekil 3.1. Kohn-Sham temel durum hesaplamasının blok şeması (Erdem, 2015)

3.1.4. Değiş - Tokuş ve Korelasyon Fonksiyonu

Kohn-Sham denklemini çözebilmek için değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelini belirlemek zorundayız, fakat bu fonksiyoneli tanımlamak oldukça zordur. Yine de bu fonksiyonelin tam olarak düzgün elektron gazından türetilebilir. Eğer elektron yoğunluğu sistemin bütün noktalarında sabitse,

$$n(r) = sabit$$

olarak yazılabilir. Sabit elektron gazı, Kohn-Sham denklemlerini çözmek için pratik bir yol oluşturur. Bunu yapabilmek için her bir konumdaki değiş tokuş-korelasyon potansiyelin, belirli bir konum için, o konumda gözlenen elektron yoğunluğuna sahip düzgün elektron gazının bilinen değiş tokuş-korelasyon potansiyeli olarak ayarlanır (Sholl ve Steckel, 2009).

$$V_{XC}^{LDA} = V_{XC}^{elektron\ gazı}[n(r)]$$

Bu yaklaşım, değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelini tanımlamak amacıyla, sadece yerel yoğunluğu kullanır ve bu nedenle Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA, Local Density Approximation) olarak isimlendirilir. LDA, katı veya bir moleküldeki her bir noktanın belirli elektron yoğunluğuna sahip olduğu ve çevresindeki elektronlarla etkileşim içinde olduğu düşünülür. Bütün hacim üzerinden alınacak integralle, tüm katı malzemenin veya moleküllerin değiş tokuş-korelasyon enerjisini verir. Bu enerjiyi hesaplamaya çalışalım. Bu enerji, değiş tokuş ve korelasyon olarak ikiye ayrılır:

$$E_{XC} = E_X + E_C$$

Değiş dokuş terimi : $E_X = -\frac{0{,}4582}{\tau_s}$

Korelasyon terimi : $E_C = \begin{cases} -0{,}0480 + 0{,}0311\ ln\tau_s & \tau_s \geq 1 \\ -0{,}0116\tau_s + 0{,}0020\tau_s \ln \tau_s & \tau_s < 1 \end{cases}$

Eşitlikte olan τ_s elektron yoğunluğuyla ilişkilidir ve

$$\tau_s^3 = \frac{3}{4\pi} n^{-1}$$

şeklinde tanımlanır.

- Normalde değiş tokuş - korelasyon enerjisi toplam enerjinin % 10' u mertebesindedir ama bağ, spin-polarizasyonu, band aralığı gibi özellikleri belirlemede çok etkilidir. Bu yüzden mümkün olduğunca doğru belirlenmesi gerçeğe en yakın sonuçların elde edilmesini sağlar.
- Değiş-tokuş kısmı, elektron orbitalleri anti-simetrik olduğu için aynı spinli elektronların birbirlerinden uzak orbitallerde bulunmasını sağlar, bu da yoğunluğu azaltıcı bir etkidir.
- Korelasyon kısmı ise spinleri farklı olan iki elektron aynı orbitalde bulunabilirler fakat aynı cins elektrik yükü taşıdıkları için birbirlerini iterler. Yani bu kısımda yoğunluğu azaltıcı bir etki gösterir.
- İkisi birlikte düşünüldüğünde *n(r)* elektron yoğunluğunun yüksek olduğu yerlerde değiş-tokuş kısmı baskındır, yoğunluğun düşük olduğu bölgelerde ise korelasyon kısmının etkisi değiş-tokuş kısmı mertebelerine kadar çıkabilmektedir.

Bu yaklaşım elektron yoğunluğu çok hızlı değişmeyen sistemlerde oldukça iyi sonuç verir. Atomlarda ve moleküllerde elektron yoğunluğu genelde yavaşça değişmez ve LDA atom ve moleküllerin özelliklerinin tahmin edilmesinde başarısızdır. Değiş tokuş - korelasyon için LDA tabanlı bir çok farklı yaklaşımlar yapılmıştır:

- ✓ Hedin ve Lundquiat, 1971
- ✓ Ceperly, 1978
- ✓ Ceperly ve Alder (CA), 1980
- ✓ Perdew ve Zunger (PZ), 1981
- ✓ Perdew ve Wanger (PW), 1992

Kohn-Sham fonksiyoneline bir sonraki yaklaşım Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA, Generalized Gradient Approximation,)'dır. Bu yaklaşımdaki temel düşünce; gerçek elektron yoğunlukları düzgün olmaz, bu nedenle elektron yoğunluğundaki uzaysal değişimi içeren fazla esnekliğe sahip bir fonksiyonel oluşturulabilir. GGA'nın temel aldığı denklemler yavaş değişen elektron yoğunlukları için geçerlidir. GGA'da değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli, yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğunun gradyenti kullanılarak ifade edilir:

$$V_{XC}^{GGA} = V_{XC}[n(r), \nabla n(r)]$$

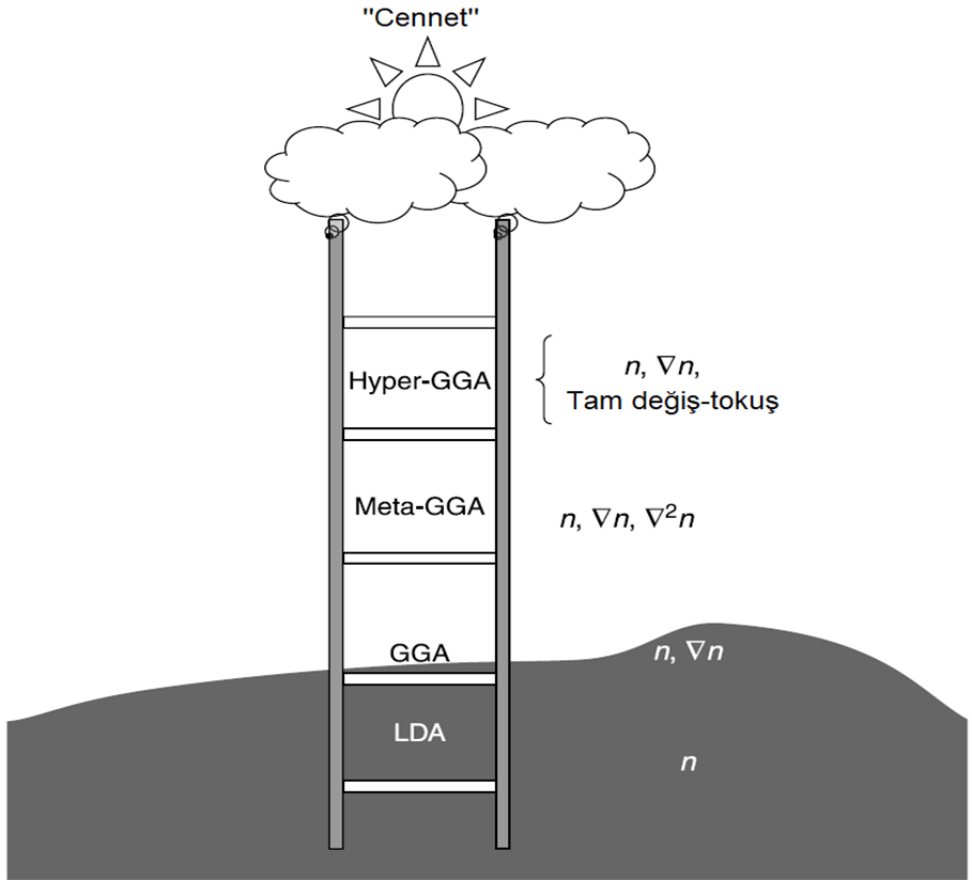
Elektron yoğunluğunun gradyentinden elde edilen bilgiler bir GGA fonksiyoneli içine çok çeşitli yollarla dahil edilebildiğinden, çok sayıda farklı GGA fonksiyoneli vardır. Katıları içeren hesaplamalarda yaygın olarak kullanılan fonksiyonellerden ikisi,

- ✓ Perdew-Wang fonksiyoneli (PW91),
- ✓ Perdew-Burke-Ernzerhof fonksiyoneli (PBE)

İzole moleküllerle ilgili hesaplamalar için düzinelerce GGA fonksiyoneli geliştirilmiş ve kullanılmaktadır.

DFT hesaplamalarında hangi fonksiyonel seçilmelidir? Hesplamalarda kullanmak için bir fonksiyoneli seçmeden önce, sıkça kullanılan çeşitli fonksiyoneller arasındaki benzerlikleri ve farklılıkları anlamak önemlidir. Yararlı

bir fonksiyonel sınıflandırılması, Yakup peygamberin yaratılış 28'deki İncil hesabını referans alarak John Perdew ve arkadaşları tarafından yapılmıştır ve Şekil 3.2. de gösterilmiştir. Hesaplamalar için hangi fonksiyonellerin uygun olduğuna karar verebilmek için ilgilendiğiniz alan ve malzmede geçerli olan en son literatürü anlamak için zaman harcamak gerekmektedir.



Şekil 3.2. Yakup peygamberin Dünya ve Cennet arasında basamak basamak yükselen merdivenini kullanarak Perdew'in DFT fonksiyonellerini sınıflandırılmasının şematik gösterimi (Sholl ve Steckel, 2009).

3.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Hesaplamalarıyla İlgili Temel Bilgiler

DFT hesaplamaları yapılırken, her zaman hesaplamaların (sistemin toplam enerjisinin) yakınsayıp yakınsamadığına bakmak gerekir. Yakınsama neyi ifade

etmektedir! Basitçe yakınsama, bir problemi bilgisayarda çözmek için bir dizi integral, sonlu toplamlar vb. türden nümerik yaklaşımlar yaparak, nümerik olarak türetilen çözümlerin gerçek çözümlere yakınsamasıdır. DFT ile tanımlanan nümerik problemlerin hassas ve güvenilir çözümlerinin nasıl elde edileceğinin kısa bir özeti verilecektir.

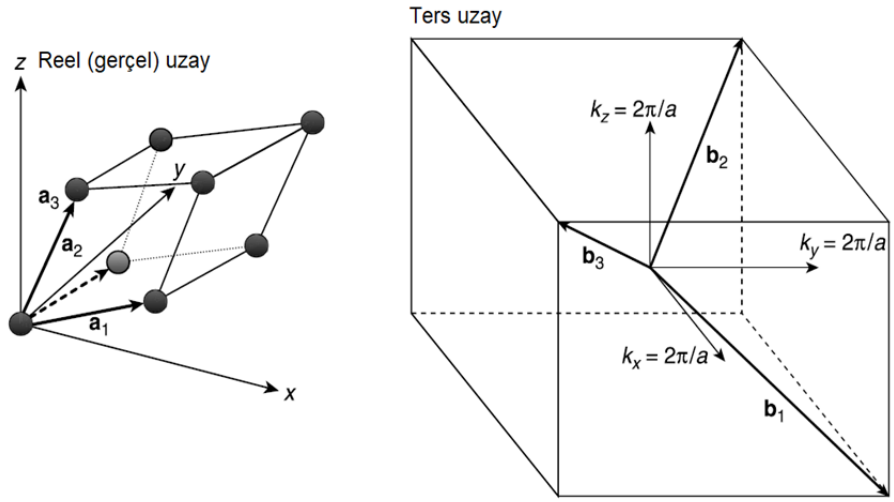
3.2.1. Düzlem Dalgalar ve Brillouin Bölgesi

Uzayda periyodik olarak tekrar eden hücrenin şekli $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$ ve $\boldsymbol{a}_3$ örgü vektörüyle tanımlanabilir. Bu periyodik sistem için Schrödinger denklemini çözersek, çözüm Bloch teoremi olarak bilinen temel bir özelliği sağlamalıdır. Bloch teoreminin çözümü,

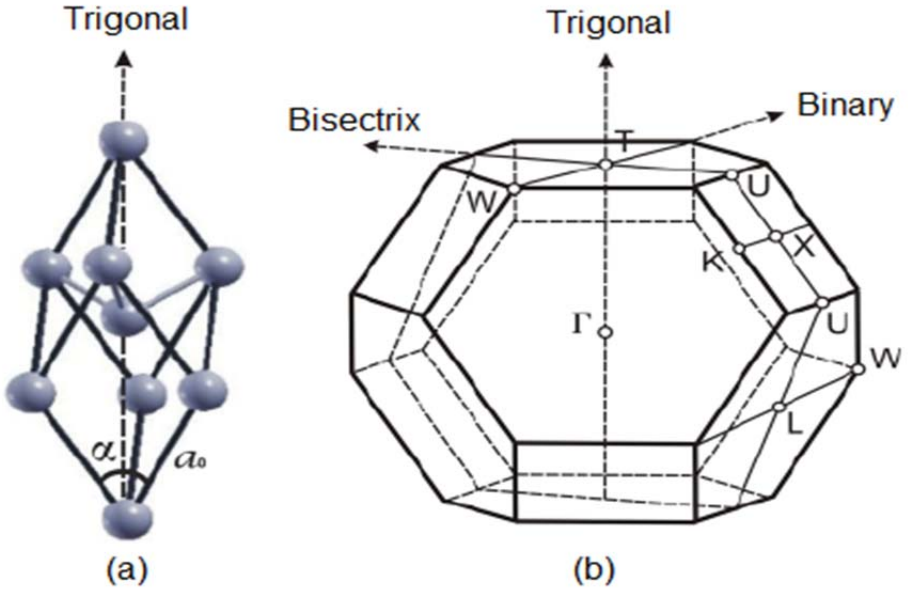
$$\phi_k(r) = u_k(r)e^{(ik\cdot r)}$$

formuna sahip terimlerin toplamı olarak ifade edilebilir. Bu teorem, her bir k değeri için bağımsız bir şekilde Schrödinger denklemi ile çalışmanın ve onun çözmenin mümkün olduğu anlamına gelir. Bu sonuç, elektron yoğunluğu gibi bu denklemin çözümlerinden türetilen niceliklere de uygulanabilir. DFT ile ortaya çıkarılan matematiksel problemlerin çoğunu k üzerinden çözmek, r üzerinden çözmekten çok daha uygundur. $e^{(ik\cdot r)}$ fonksiyonlarına düzlem dalga denildiğinden, bu fikri temel alan hesaplamalar çoğunlukla düzlem dalga hesaplamaları olarak adlandırılır. r vektör uzayına reel vektör uzayı, k vektör uzayına da ters uzay (veya basitçe k uzayı) denir. Yüzey merkezli (Fcc) ilkel hücresi için reel ve ters uzaydaki örgü vektörleri Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

Brillouin bölgesi (BZ, Brillouin Zone) ters uzay örgüsünde bir Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Birinci BZ, orijinden çizilen ters örgü vektörlerinin orta dikmeleri olan düzlemlerce tamamen çevrilmiş en küçük hacimdir. Şekil 3.4'de rombohedral birim hücrenin, birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetrili noktalar gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Fcc ilkel hücresinde reel ve ters uzay vektörlerinin gösterimi (Sholl ve Steckel, 2009).



Şekil 3.4. (a) Rombohedral (trigonal) birim hücre, (b) rombohedral yapısının birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetrili noktaları. Temel kristalografik eksenler (trigonal, binary ve bisectrix) (Timrov ve ark. 2012)

3.2.2. *k*- Uzaylarının İntegralleri

Kristallerde birçok DFT hesaplaması düzlem-dalga vektörünün BZ üzerinden integralini almayı gerektirir. Düzlem-dalga DFT hesaplamalarında büyük bir çalışma yükünü (Sholl ve Steckel, 2009),

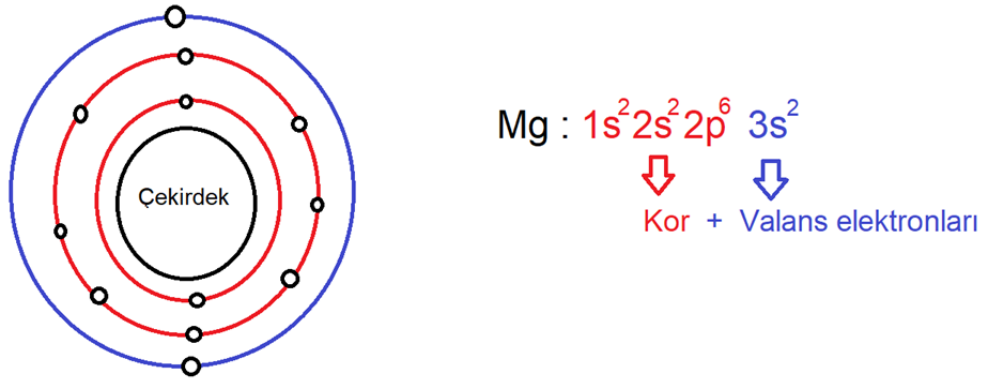
$$g = \frac{V_{hücre}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} g(k)dk$$

formuna sahip integralin belirlenmesine indirger. Bu integral ters uzayda Brillouin bölgesi içindeki *k* değerleri üzerinden alınır. Katı malzemelerde yaklaşık sonsuz sayıda elektron bulunduğundan, sonsuz sayıda *k*-noktası vardır. Kristal simetrileri, ters uzaydaki integrallerin BZ'nin kullanılarak hesaplanmasının gerekmediği, bunun yerine simetri kullanılarak bölgenin sadece indirgenmiş bir kısmı içinde belirlenebilir. Bu indirgenmiş kısım, bütün BZ 'yi doldurmak için yaklaşım yapmadan genişletilebilir. *k*-uzayındaki bu indirgenmiş bölgeye İndirgenemez Brillouin Bölgesi (IBZ, Irreducible Brillouin Zone) denir. Bu özel *k*-noktaların üretimi için geliştirilmiş birçok yöntem vardır. Çok yaygın bir şekilde kullanılan yöntem Monkhorst ve Pack (Monkhorst ve Pack, 1976) tarafından geliştirilmiştir. Örneğin Fcc yapısı için simetri kullanılmazsa 1000 tane nokta kullanması gerekmektedir. BZ'nin 10 x 10 x10 Monkhorst-Pack ağı içinde kalan sadece 35 tane farklı nokta vardır. Bu nokta sayıları kristal simetrisine göre değişmektedir.

3.2.3. Psödo-potansiyeller

Bloch teoremi ile gösterdiğimiz gibi periyodik bir sistemin elektronik dalga fonksiyonu düzlem dalgalar cinsinden açılabilir. Ancak bu yaklaşımında getirdiği birtakım zorluklar vardır. Bir atomdaki tüm elektronların yaratmış olduğu potansiyeli bu periyodik bazda açabilmek için çok fazla sayıda düzlem dalga gereklidir. Bu durumda ise tüm elektronların katıldığı bir hesaplama yapmak çok

fazla zaman harcanmasına neden olacaktır. Bu sorunu çözümlemek için psüdo-potansiyel yaklaşımı ele alınmıştır. Bu yöntemle elektronik dalga fonksiyonu daha az sayıda düzlem dalga kullanılarak açılabilmektedir. Bir atomda bulunan elektronları durumlarına göre iki sınıfa ayırabiliriz. Merkez (kor) ve değerlik (valans) elektronlarıdır. Şekil 3.5.'de örnek olarak Mg elementinin kor ve valans elektronlarının dizilimi gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Mg elementinin şematik elektron dizilimi

Kor elektronları atomun iç kısımlarında lokalize olmuş ve bağ yapısına katılmamaktadırlar. Değerlik elektronları ise bağ yapısına katılarak kimyasal özelliklerin belirlenmesinde etkin bir rol oynar. Bu durumda merkezdeki elektronları sökerek yerine daha zayıf bir etki gösteren psödo-potansiyel uygulanır. Üç tip psödo-potansiyel yaygın olarak kullanılır:

1. Norm koruyan psödo-potansiyel (Norm-conserving pseudopotentials) (Hamann ve ark, 1979),
2. Ultra-yumuşak psödo-potansiyel (Ultra-soft pseudopotentials) (Vanderblit, 1990),
3. İzdüşümsel birleştirilmiş dalga (PAW, Projector Augmented Wave) metodu (Kresse ve Joubert, 1999; Blöchl, 1994).

3.2.4. İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga (PAW) Metodu

VASP ile yapılan hesaplamada PAW metodu kullanılmıştır. Bu kısımda kısaca PAW'dan bahsedilecektir. PAW ile ilgili ayrıntılı formalizasyonu Blöchl (Blöchl, 1994) ve Kresse ve Joubert (Kresse ve Joubert, 1999) makalelerinde bulunmaktadır. VASP, ultra-soft psödo-potansiyel veya PAW metodunu kullanır. PAW, ilk prensip ile elektronik yapı hesaplamalarında kullanılmakta olup, psödo-potansiyel ve doğrusal genişletilmiş düzlem-dalga yöntemlerinin genelleştirilmesi ile oluşturulmuştur. Bu yöntem, Car ve Parrinello'nun orijinal uydurma (fictitious) Lagrangian yaklaşımı kullanılarak yüksek kaliteli ilk prensip moleküler-dinamik hesaplamaları yapılmasına izin verir. Doğrusal genişletilmiş düzlem dalga yöntemi gibi, PAW periyodik cetvelin ilk sıradaki ve geçiş metali elementlerine uygulanabilir ve tam dalga fonksiyonunlarının elde edilmesini sağlarlar. Periyodik tablodaki tüm elementlerin PAW potansiyelleri VASP kütüphanesinde bulunmaktadır.

3.3. Elastik Sabitler

Malzemelerin büyük bir miktarı çeşitli alaşım, bileşik ve saf maddelerden imal edilmiştir. Malzemeler kullanım alanlarına göre çeşitli kuvvetler veya yüklere maruz kalırlar. Onların bu kuvvetlerin etkisinde kalıcı deformasyona uğramaması ve kopmaması gerekir. Bu durumlarda, malzemelerin özelliklerinin detaylı olarak bilinmesi malzeme bilimi için önemlidir. Üretilen parçanın kırılmayacak ve aşırı deformasyon oluşturmayacak biçimde tasarlanması, seçilmesi veya geliştirilmesi çok önemlidir. Malzemenin esneklik davranışı, uygulanan yüke karşı malzemenin gösterdiği deformasyon veya direnci yansıtmaktadır. Rijitlik, dayanım, sertlik ve süneklik tasarımda kullanılan temel parametreleri oluşturur. Malzemelerin elastik katsayıları, katıların mekanik ve dinamik davranışları arasında önemli bağlantılar kurmaktadır. Aynı zamanda elastik katsayılar malzemenin mekanik kararlılığı ve sertliği hakkında da önemli bilgi verir. Elastik katsayılar, Debye sıcaklığı, akustik hızı, çeşitli modüller, anizotropi, malzemenin sertlik ve kararlılığı gibi birçok

hesaplama işlemlerinde kullanılmaktadır. Malzemelerin mekanik özellikleri, malzemenin özelliğine bağlı olarak laboratuvarlarda çeşitli test teknikleriyle belirlenebilir. Son zamanlarda, bilgisayarların hesaplama gücünün artmasıyla mekanik özellikler kuantum mekaniksel yöntemlere dayanarak teorik olarak hesaplanmaktadır.

Bir katı malzemeye uygulanan bir kuvvet kaldırıldığında malzeme tekrar ilk durumuna geri dönebiliyorsa buna esneklik, malzemenin şeklinde ve büyüklüğünde meydana gelen değişikliklere bozulma, kuvvet ortadan kaldırıldığında malzeme ilk haline dönemediği bozulmalar plastik bozulma olarak isimlendirilir. Malzemeye uygulanan dış zorlanmaya malzemenin gösterdiği tepki esneklik olarak ifade edilir. Katı cisimlere kuvvet uygulayarak sıkıştırdığımız, çektiğimiz ve büktüğümüzde onların şekil değişimleri her zaman önemsenmeyecek kadar küçük olmayabilir. Bir malzemeye çekme kuvveti uygulandığında cismin boyu uzayabilir, bir basma kuvveti uygulandığında cismin boyu kısalabilir. Cismin alt ve üst yüzeyine paralel bir kuvvet uygulandığında kesme bozulması meydana gelebilir. Zor (stres), uygulanan kuvvetin uygulandığı yüzeyin alanına bölümüdür. Zorlanma (strain) ise zor altında (çekme veya basma) olan bir cismin, ilk boyuna göre uzama veya kısalma miktarıdır. Zor ve zorlanma yeteri kadar küçük olduğu zaman her ikisi birbiriyle doğru orantılıdırlar. Bu orantı kat sayısına esneklik modülü (esneklik sabiti) denir. Bir malzemenin esneklik sınırları içinde,

$$Esneklik\ mod\ddot{u}l\ddot{u}\ (C) = \frac{Zor}{Zorlanma}$$

olarak yazılabilir. Zor (σ_{ij}) ve zorlanma (ε_{kl}) tensör olarak ifade edilelir ve tensörler arasındaki ilişki,

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\,\varepsilon_{kl}$$

olarak yazılır. Zor tensöründe bulunan *i* indis kuvvetin yönünü, *j* indis ise uygulandığı yüzeyi gösterir. Zor tensörünün diagonal elemanları pozitif ise malzemeyi germe eğiliminde, negatif ise sıkıştırma eğilimindedir. Malzemedeki deformasyonlar zorlanma matrisi ile temsil edilir. C_{ijkl} ile gösterilen bir elastik tensör, malzeme zorlandığında 81 bileşeni vardır. Zor ve zorlanma bileşenlerinin simetrilerinden dolayı $\sigma_{ij} = \sigma_{ji,}$ $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$ ve $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}$ (Nye, 1957) olarak yazılabilir. Böylece $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}$ 'nin bağımsız eleman sayısı 36 (=6×6) 'ya düşer. Voight gösterimini kullanılarak elastik tensör gösterimi yerine matris gösterimini kullanabilir. Tensör gösterimi indislerine karşılık gelen matris gösterim indisleri aşağıda gibi yazılabilir (Golesorkhtabar ve ark., 2013):

Tensör gösterimi	11	22	33	23, 32	31, 13	21, 12
Matris Gösterimi	1	2	3	4	5	6

Malzeme üzerinde elastik deformasyon oluşturulması sırasında yapılan iş, *yol'*dan bağımsız olmasından dolayı sadece zorlanmanın bir fonksiyonudur. Bu durumda $C_{ijkl} = C_{klij}$ olarak ifade edilebilir. Böylece C_{ijkl}'nın bağımsız eleman sayısı 21 olur. Bu elemanlar 6×6'lık C_{ij} matrisi ile gösterilebilir. Kristalin sahip olduğu simetriye türüne baglı olarak, C_{ij} matrisinin bağımsız eleman sayısı azalır. Rombohedral kristal sisteminde altı bağımsız C_{ij} değeri vardır ki bunlar C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12}, C_{13} ve C_{14}. Aşağıdaki matristeki C_{66} katsayısı ise $C_{66} = 1/2\,(C_{11} - C_{12})$'dir. Rombohedral yapıdaki kristal sınıfları için elastik katsayılar matrisi (Andrushchak ve ark., 2009),

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & C_{66} \end{bmatrix}$$

şeklindedir. Teorik olarak matristeki C_{ij} elemanları DFT'ye dayalı bir bilgisayar yazılım programıyla hesaplanabilir. Bir kristalin mekanik kararlılığı, elastik sabitlerinde bazı kısıtlamalara neden olur. Genelleştirilmiş Born kararlılık kriterleri olarak bilinen bu kısıtlamalar, rombohedral yapı için (Koroglu ve ark., 2013):

$$(C_{11}\text{-}C_{12}) > 0,\ (C_{11}\text{+}C_{12}) > 0,\ C_{33} > 0,\ C_{44} > 0,\ (C_{11}\text{+}C_{12})\,C_{33}\text{-}2C_{13}^2 > 0,\ (C_{11}\text{-}C_{12})\,C_{44}\text{-}2C_{14}^2 > 0. \quad (3.1)$$

3.4. Elastik Modüller

Bir malzemede bozulma yaygın olarak üç değişik şekilde olabilir. Bunlar, Young modülü, hacimsel (bulk) modülü ve kesme (shear) modülüdür. Young modülü, yük altındaki bir cismin uzamaya karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Çekme gerilmesi (gerilme zoru), birim alan başına kesite uygulanan dik kuvvet olarak tanımlanır (Çekme gerilmesi = $F_{\perp}/A$). Burada $F_{\perp}$ dik kuvvetin büyüklüğü ve A ise kesit alanıdır. Çekme, bir cismin şekil değişim uzunluğundaki kesirsel değişimdir. Uzama miktarının (Δl) cismin ilk uzunluğuna (l_0) bölünmesiyle elde edilir (Çekme şekil değişimi = $(l\text{-}l_0)/l_0 = \Delta l/l_0$). Çekme gerilmesi yeteri kadar küçük olduğu zaman, gerilme ve çekme şekil değişimi birbirleri ile doğru orantılıdır. Bu duruma karşılık gelen esneklik modülüne Young modülü (E) denir:

$$E = \frac{Çekme\ gerilmesi}{Çekme\ şekil\ değişimi} = \frac{Gerilme\ zoru}{Gerilme\ zorlaması} = \frac{F_{\perp}/A}{\Delta l/l_0}$$

Basınç cisimlerin hacimsel değişiminde gerilmeyle aynı rolü oynar. Şekil değişikliği hacimdeki oransal ($\Delta V/Vo$) değişimdir. Vo ilk hacimdir. Esneklik sınırları içinde basınç artışıyla (hacimsel gerilim), hacimsel şekil değişimiyle doğru orantılıdır. Buna karşılık gelen esneklik modülüne hacimsel modül denir ve B ile gösterilir. Bir cisim üzerindeki basınç küçük miktarlarda ΔP değiştiğinde ortaya çıkan hacimsel şekil değişimi $\Delta V/Vo$ olur. Bu durumda hacimsel modül (B),

$$B = \frac{\text{Hacim zor}}{\text{Hacim zorlanma}} = \frac{Hacimsel\ gerilim}{Hacimsel\ değişim} = -\frac{\Delta P}{\Delta V/V_o}$$

Burada negatif işaretinin konmasının nedeni basınç artışının daima hacim azalmasına yol açmasıdır. Başka bir deyişle ΔP pozitif, ΔV ise negatiftir. Hacimsel modül B daima pozitiftir. Hacimsel modül, doğrudan Murnaghan eşitliklerinin fit edilmesiyle belirlenebileceği gibi elastik sabitler yardımıyla da hesaplanabilir.

Kayma (shear) modülü, katı malzemenin atomik düzlemlerinin birbiri üzerinde kayması şeklinde ortaya çıkan harekete gösterilen direncin ölçüsüdür. Küçük yer değiştirmeler için bu bozulma sonucunda cismin hacmi değişmez. Bir cismin karşılıklı yüzeylerine eşit büyüklükte fakat zıt yönlü yüzeye teğet bir kuvvet ($F_{/}$) uygulansın. Kesme gerilimi birimi yüzey alanı (A) başına uygulanan teğet kuvvet $F_{/}$ olarak tanımlanır (Kesme gerilimi = $F_{/}/A$). Kesme şekil değişimi, yüzeylerin birbirlerine göre yerdeğiştirmesi x 'in yüzler arasındaki uzaklık h'ya oranı olarak ifade edilir (Kesme şekil değişimi = x / h). Kuvvetler yeteri kadar küçükse kesme şekil değişmesi, kesme gerilimi ile doğru orantılıdır. Kesme modülü (G):

$$G = \frac{Kesme\ gerilmesi}{Kesme\ şekil\ değişimi} = \frac{Kesme\ zoru}{Kesme\ zorlaması} = \frac{F_{/}/A}{x/h}$$

olarak yazılır.

Polikristal malzemelere, tek kristallerin rastgele yöneliminin toplamı gibi muamele edilebilir. Tek kristal elastik sabitleri kullanarak polikristal malzemelerin mekanik özellikleri iki ana yöntemle oluşturulabilir: Voight (Voight,1928) ve Reuss (Reuss, 1929). Voight ve Reuss yöntemleri, sırasıyla asimptotik olarak maksimum ve minimum elastik parametrelere yol açar. Rombohedral kristal sistemi için hacim modülü (B) ve kayma modülü (G), Voight (B_V, G_V) ve Reuss (B_R, G_R) yöntemleri kullanılarak elastik sabitler C_{ij}'ye bağlı olarak ifade edilebilir (Koroglu ve ark., 2013):

$$B_V = \frac{2}{9}(C_{11} + C_{12} + 2C_{13}) + C_{33} \tag{3.2}$$

$$G_V = \frac{1}{30}[C_{11} + C_{12} + 2(C_{33} - 2C_{13}) + 12(C_{44} + C_{66})] \tag{3.3}$$

$$B_R = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \tag{3.4}$$

$$G_R = \frac{5}{2}\frac{[(C_{11}+C_{21})C_{33}-2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{3B_V C_{44}C_{66}+[(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2](C_{44}+C_{66})} \tag{3.5}$$

Eşitliklerindeki V ve R alt indisleri sırasıyla Voight ve Reuss yöntemlerini işaret etmektedir. Voigt ve Reuss sınırlarının matamatiksel ortalaması, polikristal modülünün tahmininde yaygın olarak kullanılır. Bu matamatiksel ortalama Hill yöntemi (Hill, 1952) olarak bilinir. Hill (B_H, G_H) yöntemlerinde hacim ve kesme modülü (Golesorkhtabar ve ark., 2013):

$$B_H = {}^1\!/_2\,(B_V + B_G) \quad \text{ve} \quad G_H = {}^1\!/_2\,(G_V + G_R) \tag{3.6}$$

olarak verilir. Eşitlikteki H alt indisi Hill yöntemini işaret etmektedir. Bu yöntem literatürde Voigt-Reuss-Hill (VRH) yöntemi olarakta ifade edilmektedir. Young

modülü, Hill yöntemi göz önünde bulundurularak hacim ve kesme modülüne bağlı olarak yazılabilir (Golesorkhtabar ve ark., 2013):

:

$$E_H = \frac{9B_H G_H}{G_H + 3B_H} \tag{3.7}$$

3.5. Poisson Oranı

Diğer bir elastik özellik Poisson oranıdır. Poisson oranı (ν_H), yanal (ε_x ve ε_y) birim şekil değişiminin ve boyuna (ε_z) birim şekil değişimine oranıdır. Bu oran (Callister ve Rethwish, 2011):

$$\nu_H = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z}$$

eşitliği ile ifade edilir. Yapısal malzemelerde ε_x (ε_y) ve ε_z zıt işaretli olduğundan, ν_H'nün her zaman pozitif kalması için eşitliğin önüne eksi işaret eklenmiştir. Birçok metal ve alaşımlar için Poisson oranının değeri 0,25 - 0,35 (Callister ve Rethwish, 2011) arasında değişir. İzotropik malzemelerde hacim ve kesme modülleri Poisson oranı ile ilişkilidir:

$$\nu_H = \frac{1}{2}\left[\frac{B_H - (2/3)G_H}{B_H + (1/3)G_H}\right] \tag{3.8}$$

3.6. Vickers Sertliği

Sertlik, malzemenin yerel plastik deformasyonuna karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Bu direnç, malzemelerdeki kimyasal bağların bağlanma türleriyle ilgilidir. Mekanik sertlik malzemelerin önemli özelliklerinden biridir ve materyalin delme, aşındırma, çizme veya yüzeyini herhangi bir sekilde etkileme biçimindeki dış mekanik etkilere karsı gösterdiği direnç olarak ifade edilebilir. Deneysel olarak sertlik, materyalin yüzeyine bir delicinin batırılması ve oluşan izin boyutunun ölçülmesiyle belirlenir. Sertlik ölçümleri için çok sayıda method olmakla birlikte,

Vickers ve Knoop skalaları sıkça kullanılırlar. Vickers ölçümlerinde simetrik, Knoop ölçümlerinde asimetrik piramit şekilli elmas deliciler kullanılır. Ayrıca, Knoop delicileri daha keskin kenarlara sahip olduklarından, aynı baskı şartları altında Vickers skalasından daha küçük değerler üretebilirler. Pratikte, sertlik kristalin yönelimine bağlı olmalıdır. Batırma işlemi boyunca, elmas ucun uyguladığı kuvvet materyal içinde çesitli yönlere dağıtılır, böylece, materyal farklı doğrultularda gerilme, sıkışma, burulma gibi farklı streslere maruz kalır ve anizotropik etkiler ortaya çıkar. Bu nedenledir ki, aynı numune üzerinde yapılan sertlik ölçümleri %10 veya daha fazla değişim gösterebilir.

Vickers sertliğinin hesaplanması için prosedür ve formüller Tian ve ark. tarafından ayrıntılı olarak verilmiştir. Vickers sertliği (*Hv*) aşağıdaki ifade ile verilebilir (Tian ve ark. 2012):

$$H_V = (0.92)(G_H/B_H)^{1.137}(G_H)^{0.708} \tag{3.9}$$

3.7. Anizotropi ve Deye Sıcaklığı

Kristal fiziği ve uygulamalı bilimler açısından kristallerin sahip oldukları elastik anizotropisi çok önemlidir. Bu nedenle, kristallerin anizotropik davranışlarının belirlenmesi, mekanik kararlılık, ısıl genleşme katsayısı ve yapısal zorlanmaları anlamak için oldukça önemlidir. Anizotropi faktörleri, farklı kristalografik düzlemlerde bağ özelliklerinin yöne bağlı değişimlerinin bir ölçüsüdür. Elastik anizotropi, genellikle kayma anizotropisi, lineer hacim modülünün anizotropisi, sıkıştırılabilirlik ve kayma modüllerinin anizotropik yüzdesi ve evrensel anizotropi endeksi ile karakterize edilebilir. Rombohedral kristal yapısında kayma anizotropik faktörleri {1 0 0} kayma düzlemi için <0 1 0> ile <0 1 1> yönleri arasındaki ve {0 0 1} kayma düzlemi için ise <0 1 0> ile <1 1 0> yönleri arasındaki yapının kayma anizotropi faktörü, sırasıyla aşağıdaki denklemlerle verilmiştir (Ravindran ve ark.1998):

$$A_1 = \frac{4\,C_{44}}{(C_{11}+C_{33}-2C_{13})}, \quad A_2 = \frac{2C_{66}}{(C_{11-}C_{12})} \tag{3.10}$$

Burada A_1 ve A_2 sırasıyla {1 0 0} ve {0 0 1} kayma düzlemindeki anizotropiyi göstermektedir.

Diğer yandan, elastik anizotropiler, sıkıştırılabilirlik (A_B)) ve kayma (A_G) modüllerinde yüzde anizotropi ile tanımlanır (Ravindran ve ark. 1998):

$$A_B = \frac{(B_V-B_R)}{(B_V+B_R)} \times 100, \qquad A_G = \frac{(G_V-G_R)}{(G_V+G_R)} \times 100 \tag{3.11}$$

Malzemelerin elastik anizotroplarından biri olan lineer hacim modülündeki anizotropi, bir diğer önemli anizotropidir. Rombohedral yapı için *a*-ekseni (A_{B_a}) ve *c*-ekseni (A_{B_c}) boyunca lineer hacim modülünün anizotropileri (Ravindran ve ark.1998) aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$A_{B_a} = \frac{B_a}{B_b} = 1, \qquad A_{B_c} = \frac{B_c}{B_b} = \frac{(C_{33}-C_{13})}{(C_{11}+C_{12}-2C_{13})} \tag{3.12}$$

Elastik anizotropiyi hesaplamanın başka bir yolu, aşağıdaki denklem ile hesaplanabilen evrensel anizotropi endeksidir (A_U) (Ranganathan ve Ostoja - Starzewski, 2008) ,

$$A_U = 5\frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0 \tag{3.13}$$

eşitliği ile verilir.

Debye sıcaklığı (θ_D), katının termodinamik özellikleri ile ilgili bir parametredir. θ_D, fononlar, elastik sabitler, titreşim entropisi, erime sıcaklığı vb. gibi birçok fiziksel büyüklüklere bağlı olduğundan, birkaç deneysel ve teorik yöntem kullanılarak incelenebilir. Birçok malzeme için θ_D, ısı kapasitesini ölçerek

elde edilebilir, ancak θ_D ile ısı kapasitesi arasındaki ilişki çok karmaşıktır. k (dalga vektörü) → 0 olduğunda, akustik dalın dalgaları elastik dalgalara benzer. Kural olarak, daha yüksek bir θ_D, daha yüksek bağlantılı ısıl iletkenlik anlamına gelir. Elektronik cihazların geliştirilmesi ve üretilmesi için θ_D gibi sayısal değerleri bilmek önemlidir. Bir kristalin elastik özelliklerini incelemek için klasik elastikiyet teorisi uygulanabilir. Debye sıcaklığı, aşağıdaki denklemde verilen (Ravindran ve ark.,1998; Connetable ve Thomas, 2009) teorik olarak elde edilen ortalama elastik dalga hızı(v_m) cinsinden ifade edilebilir:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B}\left[\frac{3n}{4\pi}\frac{N_A\rho}{M}\right]^{1/3} v_m \tag{3.14}$$

Burada k_B, h *ve* N_A sırasıyla Boltzmann, Planck ve Avogadro sabitleridir. n ise moleküldeki atom sayısı, ρ malzemenin yoğunluğu ve M'de moleküler ağırlıktır. v_m, polikristal malzemenin enine (v_t) ve boyuna (v_l) elastik dalga hızından elde edilir. Bu büyüklükler [Tian ve Zhao, 2012; Ranganathan ve Ostoja - Starzewski, 2008) aşağıdaki eşitliklerle verilir:

$$v_m = \left[\left(\frac{1}{v_t^3}+\frac{21}{v_l^3}\right)\frac{1}{3}\right]^{-1/3}, \quad v_t = \left[\frac{3B_H+4G_H}{3\rho}\right]^{1/2}, \quad v_l = \left(\frac{G_H}{\rho}\right)^{1/2} \tag{3.15}$$

3.8. Born Etkin Yükler

Yalıtkan malzemeler için, Born'un etkin (efektif) yükü (BEC) kristal örgü dinamiğinde temel bir rol oynar. Enine ve boyuna optik fonon kipleri ile çekirdekler arasındaki uzun menzilli Coulomb etkileşiminin genliğini yönetir. Belirli bir k atomu için BEC, bir atomik yer değiştirmenin neden olduğu polarizasyonun değişiminden hesaplanabilen dinamik bir kavramdır (Ghosez ve ark., 1998). Born etkin yükler, makroskobik elektrik alan sıfır olduğunda polarizasyondaki değişimin ölçüsü veya örgü titreşimleri ile elektrik alan

arasındaki çiftlenimi gösteren nicelik olarak adlandırılırlar. BEC, iyonik yer değiştirmelerden dolayı elektronik polarizasyondaki değişimin bir ölçüsüdür. Bir k atomunun BEC tensörü (Z^*) aşağıdaki ifadeyle tanımlanabilir:

$$Z^*_{k,\gamma\alpha} = V \frac{\partial P_\gamma}{\partial \tau_{k,\alpha}}|_{E=0}$$

Burada P_γ, $\tau_{k,\alpha}$ periyodik yer değiştirme ile indüklenen polarizasyonu temsil eder ve türev, ihmal edilebilen makroskopik elektrik alanın durumu altında değerlendirilir. V ise birim hücrenin hacmidir. Genel olarak, BEC büyüklüğü, faz geçişlerinin uzun menzilli Coulomb etkileşimleri ve kısa menzil kuvveti rekabetinin olduğu ferroelektrik malzemeleri incelemek için önemlidir (Ghosez ve ark. 1998).

3.9. Fonon Dispersiyon Eğrileri

Bir katıdaki atomlar, kristali bir arada tutan kuvvetler yardımıyla kendi bulundukları konumlarda bağlıdırlar. Atomlar denge konumlarından ayrıldıklarında geri çağrıcı kuvvete maruz kalırlar ve karakteristik frekanslarda titreşim hareketi yaparlar. Bu titreşimler katıların içinde yayılan esnek dalgalardır. Esnek dalgalar boyuna, enine veya her ikisinin birleşiminden oluşabilir. Örgü titreşim dalgaları kuantumlanmış olup, bu dalgalara fonon olarak adlandırılır. Katıdaki titreşim frekansları kristalin fonon kipleriyle belirlenir. Bir kristalin fonon kipleri akustik veya optik ya da enine veya boyuna olarak iki genel kategoriye ayrılır. Örğü titreşimlerinde akustik kipler, ses dalgasının frekansını verirler. Ses dalgaları kristal içerisinde uzun dalga boyu sınırında yayılır. Optik kipler, $k \rightarrow 0$ giderken frekansı sıfırdan farklı olan kiplerdir. Optik kipler kızılötesi soğurmasında ve $k \rightarrow 0$ sınırında ışık saçılma deneylerinde gözlemlenir.

Fononların rezonans frekansları, kızılötesi spektral bölgede oluşur ve direkt olarak ışık ile etkileşen kipler kızılötesi aktif (IR aktif) olarak adlandırılır.

Hangi fonon kiplerinin IR aktif olduklarına karar vermek ayrıntılı seçim kuralları ve grup teori kullanılarak bulunabilir. Örgü titreşim kipleri Raman (RM) ve kırmızı altı (IR) spektroskopileri ile araştırılır. RM ve IR spektroskopileri molekülün titreşim düzeyleri arasındaki enerji farklarına dayanır. Buna göre bir grubun Raman çizgisinin enerjisi o grubun IR soğurma çizgisinin enerjisine eşittir. Fakat söz konusu grubun RM ve IR aktif olmaları gerekir. Örgü titreşim kiplerinin herbirinin kendine has bir titreşim frekansı sahiptirler. Bu frekanslar deneysel veya teorik olarak hesaplanan titreşim spektrum bantlarından belirlenir. IR spektroskopisi, uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesi üzerine kurulduğu halde, RM spektroskopisi, molekülün kutuplanabilirliğinin değişmesi üzerine kurulmuştur.

Dipol momentine sahip olan bir molekül titreşim esnasında dipol momenti değişiyorsa bu molekül IR aktiftir. Molekülün kutuplanabilirliği değişmiyorsa, bu durumunda molekül RM aktiftir. Simetrik gerilmeli molekül titreşimlerinde dipol momenti olmamasından dolayı bu tür titreşimler IR gözlenmez. Moleküllerde en fazla kutuplanma, bağ uzunluğunun maksimum olduğu durumda meydana gelmekte olup, bu durumdaki titreşim RM gözlenir. Asimetrik gerilme titreşimleri RM aktif olmayıp IR aktiftir. Asimetrik durumda molekülün elektrik dipol momenti değişirken, kutuplanması sabit kalır. Moleküldeki atomların sağa sola veya yukarı aşağı bükülmelerinde atomlar arası bağ uzunluğu değişmez. Böylece kutuplanabilirlilik değişmeyeceğinden dolayı bu durum RM aktif olmayacaktır, fakat düşey doğrultuda değişen bir elektrik dipol momentinden dolayı IR aktiftir. IR ve Raman spektroskopisinde örgü titreşimlerinin farklı titreşim kipleri gözlenmekte olup, bu spektroskopiler birbirlerini tamamlar.

Fononlar, fotonlar gibi bozon olup, korunumlu değllerdir. Fononlar korunumlu olmadıklarından çarpışmalarda yaratılabilir veya yok edilebilirler. Yüksek sıcaklıklarda, fononların sayısı artar ve fononların başka fononlar tarafından saçılması meydana gelir. Katı malzemelerde fononlar, elektriksel iletim, ısı sığası ve ısı iletiminden sorumludurlar. Belirli bir sıcaklıkta fononların durum

yoğunlukları biliniyorsa katı malzemenin bazı dinamik, termodinamik ve mekanik özellikleri belirlenebilir. Fonon dağılım bağıntısı, yarı-klasik veya kuantum mekaniksel yaklaşımla belirlenmekte olup, bu çalışmada kuantum mekaniksel yaklaşım kullanılmıştır. Fonon dispersiyon ve durum yoğunlukları, PHONON paket programının kullanılarak kuantum mekaniksel yöntemin içinde yer alan direkt metot kullanılarak elde edilmiştir. Fonon hesaplamaları katı malzemenin ters örgü uzayındaki [1 0 0], [1 1 0] ve [1 1 1] doğrultularında hesaplanabilir. Polar katılarda enine optik fononlar, frekans ve dalga vektörleri uyumlu oldukları zaman fotonlarla kuvvetli çiftlenim oluştururlar. Akustik fononlar ve boyuna optik fononlar ışık dalgaları ile doğrudan çiftlenim oluşturmazlar (Fox, 2001).

3.10. VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package)

VASP, kuantum mekaniksel yaklaşımlar kullanarak malzemelerin birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerinin hesaplanmasında DFT'ye dayanan ilk prensip (first-principles veya ab initio) metodunu kullanır. Bu program hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymadan malzemenin değişik özelliklerini hesaplayabilir. VASP, iyonlar ve elektronlar arasıdaki etkileşimi PAW veya ultra yumşak Vanderbilt psödo-potansiyel yöntemi ile tanımlar. VASP, DFT çerçevesinde düzlem dalga baz setlerini kullanır. VASP, malzemelerin yapısal, elekronik, optik, manyetik, mekanik, dinamik gibi özelliklerini geniş bir yelpazede incelemeye imkân sağlayan bir yazılım programıdır. VASP programında yapılacak tüm hesaplamalar için dört temel başlangıç dosyasına gereksinim duyulmaktadır. Bu dosyalar;

1- INCAR: Yapılacak hesaplamalarda ne tür işlemlerin yapılacağını ve enerji yakınsaması için gerekli olan parametreleri içerir.
2- KPOINTS: Hesaplamada *k*-noktalarının üretimi için kullanılacak olan metot ve *k*-noktalarının yazıldığı bir dosyadır.

3- POSCAR: Üzerine araştırma yapmak isteğimiz malzemelerin ilkel vektörleri, örgü sabiti ve birim hücredeki (veya süper hücre) atomların konumlarının yazıldığı bir dosyadır.
4- POTCAR: Hesaplama yapılacak malzemedeki her bir atom türü için psödo-potansiyel bilgilerinin (LDA, GGA ve vb.) konulduğu dosyadır. Peryodik cetveldeki atomlar için farklı yaklaşımlarla üretilmiş POTCAR'lar VASP'ın kütüphanesinde bulunmaktadır.

LT'nin POTCAR dosyasının nasıl oluşturulduğunu kısaca açıklayalım. Hesaplamamızda PAW-GGA-PW91 psödo-potansiyel kullandık. VASP'ın kütüphanesindeki psödo-potansiyellerden potpaw_GGA dosyalarına ulaşılır. Malzememiz $LiTaO_3$ bileşiğinden oluşmasından dolayı POSCAR dosyasında bu bileşiğin atomların konumları sırasıyla Li, Ta ve O yazılmıştır. POTCAR dosyası oluşturulurken sırasıyla Li, Ta ve O atomunlarının psödo-potansiyel bilgileri kaydedilmelidir. POSCAR ve POTCAR'da atomların sıralaması birlirleriyle uyumlu olmalıdır, aksi takdirde hesaplamalar yanlış sonuçlar verir. VASP programı kullanımı ile ilgili detaylı bilgiler ve kullanım kılavuzuna 'http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/' web sayfasından erişilebilir.

3.11. PHONON Yazılımı

Bir katı malzemenin fonon dağınım bağıntıları kuantum mekaniksel ve yarı-klasik yaklaşım kullanılarak iki farklı yolla hesaplanabilir (Hamann ve ark., 1979). Kuantum mekaniksel yaklaşımda direk metot (frozen-zone) (Schreiber ve ark. 1973), küçük yer değiştirme (small displacement) (Johnston ve ark. 1996) ve doğrusal tepki (linear response) metotları yaygın olarak kullanılmaktadır. Örgü titreşiminin temel problemi katı malzemedeki örgü titreşiminin normal kiplerini belirlemektir. Başka bir deyişle, örgü titreşiminin enerjilerini veya frekanslarını (ω) dalga vektörlerinin (k) bir fonksiyonu olarak bulunmasıdır (Parlinski ve ark., 1997). k ve ω ve arasındaki ilişkiye dispersiyon bağıntısı olarak adlandırılır.

PHONON, kuantum mekaniksel yöntem ve yaklaşımlar kullanarak malzemelerin fonon dağılım bağıntıları, fonon dağılımın toplam ve parçalı durum yoğunluğu ve termodinamik özelliklerini hesaplayan bir bilgisayar programıdır. PHONON (Parlinski, 2007) yazılım programı hesaplamalarında süper hücre yöntemi ve direk metodu kullanır. PHONON programı, hesaplamalarını kuvvet sabitleri yoluyla veya DFT tabanlı bir programla (VASP, CASTEP gibi) hesaplanan Hellmann - Feynman kuvvetlerini kullanarak hesaplama yapar. PHONON programı, katı malzemenin sahip olduğu kristalografik uzay grubunu (230) kullanarak kristal yapıyı oluşturur, yapıdaki atomların komşuluk listesi ve kuvvet sabitlerinin matrisini bularak dinamik matrisi oluşturur. Komşu atomların listesi bir parçacığın süper hücre denilen bir paralelkenar etrafındaki alanı kapatılarak oluşturulur. PHONON Yazılımının teorik ve uygulama detayı PHONON kılavuzunda (Parlinski, 2007) bulunabilir ve ilgili detaylı referanslarda kılavuzun içindedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Hesaplama Metodu

Bu çalışmada, perovskit LT kristalinin her iki fazının temel durumunun örgü parametresi, atomik konumları, rombohedral açısı, elektronik bant yapısı, toplam (DOS) ve parçalı (PDOS) durum yoğunlukları, Born etkin yükleri, elastik sabitleri ve fonon spektrumu GGA altında psödo-potansiyel yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar DFT çatısı altında VASP (Kresse ve Furthmuller, 1996a –b) yazılım programı kullanılarak yapılmıştır.

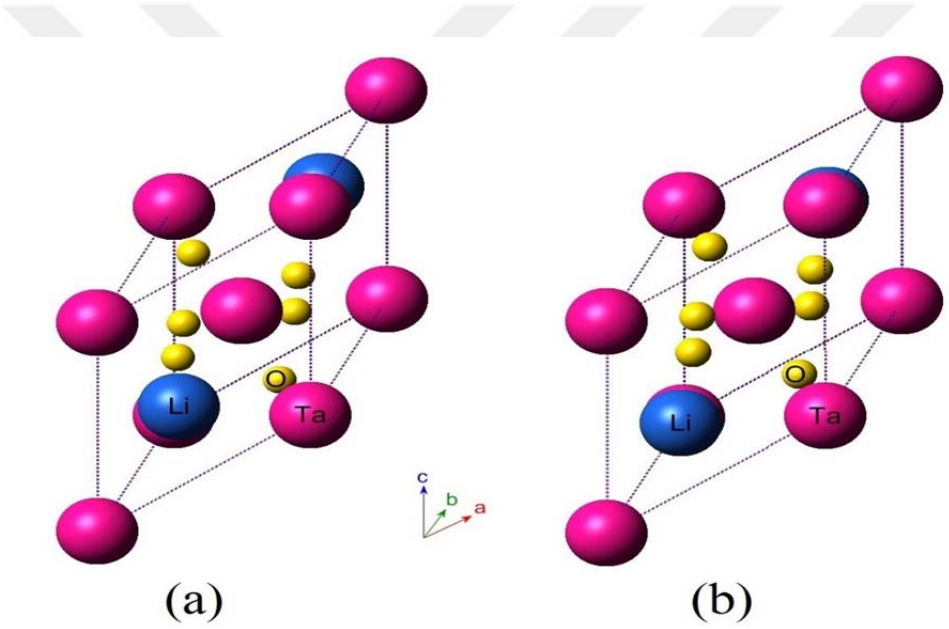
VASP programıyla yapılan hesaplamalarda elektron-iyon etkileşimi için PAW (Blöchl, 1994; Kress ve Joubert, 1999) psödopotensiyel metodu, LT kristalinin toplam enerjisini hesaplamak için kullanılmıştır. Değişim-korelasyon için, Perdew ve Wang (PW91) (Perdew ve Wang, 1992) formülasyonundaki GGA yaklaşımı kullanılmıştır. LT'nin kesilim kinetik enerjisini belirlemek için kesilim enerjisine 50, 100, …, 900 eV değerler vererek birim hücrenin toplam enerjisi hesaplandı. Her iki fazda da toplam enerji, kesilim kinetik enerjisinden bağımsız olarak yakınsadığı değer 550 eV olarak bulunmuştur. DFT hesaplamlarında Brillouin bölgesinde seçilecek olan *k*-noktalarının sayısını belirlemek için rombohedral yapının her bir doğrultusunda aynı sayıda *k*- noktası kullanmak gerekir. Her bir doğrultuda N-tane *k*-nokta kullanılırsa hesaplamalarda genelde N×N×N *k*-noktası kullanmak gerekir. *k*-noktalarının bu şekilde seçimi 1976'da Monkhorst ve Pack (Monkhorst ve Pack, 1976) tarafından geliştirilmiştir. Bu seçim göz önüne alınarak LT için 2×2×2, 3×3×3, … , 14×14×14 *k*-noktalarına karşılık gelen birim hücrenin toplam enerjisi hesaplanmıştır. Bu Monkhorst-Pack örneklenmesine karşılık gelen toplam enerjinin yakınsamaya başladığı en küçük Monkhorst-Pack örneklenmesi 8×8×8 olarak tespit edilmiştir. Kristal yapıların birim hücresi, conjugate gradyent tekniği kullanılarak optimize edildi. Enerji yakınsama tölerans kriterleri iyonik ve elektronik iterasyonlar için sırasıyla 10^{-6} ve 10^{-8} olarak alınmıştır. Hesaplamalarda Li : $2s^1$, Ta : $5p^6 5d^3 6s^2$ ve O: $2s^2 2p^4$

durumundaki elektronları psödo-potansiyel üretiminde valans elektronları olarak dikkate alındı. Elastik sabitler, "zor-zorlama" ilişkisi DFPT kullanılarak hesaplandı (Page ve Saxe, 2002). Durum yoğunlukları Blöchl düzeltmeli tetrahedron metodu (Blöchl ve ark.,1994) kullanılarak elde edilir. Born etkin yükler ve dielektrik geçirgenlik tensörleri, DFPT çerçevesinde hesaplanmıştır. Dielektrik sabitlerin ve Born etkin yüklerinin değerleri fonon hesaplamalarında boyuna optik (LO) - enine optik (TO) kiplerin yarılmasının oluşması için kullanılacaktır. Fonon hesabı için her iki fazda optimize edilmiş birim hücrelerinden oluşturulan 80 atomlu 2 x 2 x 2 bir süper hücre seçilmiştir. Her iki faz için fonon spektrumu harmonik yaklaşım ve direk yöntem kullanan PHONON (Parlinski, 2007) yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Fonon hesabıyla ilgi detaylar fonon kısmında verilmiştir.

4.2. Örgü Sabitleri

Trigonal kristal sistemindeki LT kristalinin yapısı hekzagonal veya rombohedral birim hücresi ile karakterize edilebilir. Her iki fazdaki rombohedral birim hücresinde toplam 10 (on) atomlu iki molekül bulunmaktadır. Yapısal geometrik optimizasyonda, PE fazında Li ve Ta atomları ve FE fazında ise Ta atomunun konumları simetri ile başlangıç noktasında sabitlenmiştir. LT kristalinin yapısal özellikleri belirlemek için rhombohedral yapıda geometrik optimizasyon yapılarak, kristal yapıların örgü parametresi, birim hücrenin hacmi, açı ve atomların konumları hesaplandı. LT'nin her iki fazındaki yapısının geometrik optimizasyonu yapılarak, elde edilen örgü sabitleri ve atomların konumları elde edilen yeni POSCAR dosyasına kaydedilerek VESTA (Momma ve Izumi, 2018) yazılım programı ile görsel hale getirilmiş olup, birim hücre şekil 4.1.'de verilmiştir. Hesaplanan örgü sabiti, birim hücre hacmi ve açı değerlerinin deneysel değerlerle kısaylanmasından elde edilen yüzde hata oranları çizelge 4.1' de verilmiştir. Sonuçlar, literatürde bulunan mevcut deneysel ve teorik değerlerle karşılaştırılmış olup, deneysel ve teorik sonuçlarla uyum içerisinde olduğu çizelge

4.1'den görülmektedir. LT kristalinin atomlarının (Li, Ta ve O) Wyckoff konumları indirgenmiş koordinatlarının optimize edilmiş değerleri çizelge 4.2' de deneysel ve teorik sonuçlarla birlikte verilmiştir. Yapısal optimizasyon hesaplamaları uyarınca, FE - fazı ve PE -fazının toplam temel durum enerjileri, ortam basıncında sırasıyla -84,748 eV ve -84,628 eV olarak hesaplandı. FE-LT yapısının PE-LT fazlarından daha düşük enerjiye sahip olması, FE-fazının PE-fazına göre yapısal olarak daha karalı olduğunu gösterir. Bundan sonraki tüm hesaplamalarda optimize yapıların yapısal parametreleri kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Hesaplanan örgü sabitleri, açıları ve atomik konumlarıyla (a) FE-LT ve (b) PE-LT'nin rombohedral birim hücreleri

Çizelge 4.1. LT'nin FE ve PE fazdaki örgü sabiti (*a*), birim hücrenin hacmi (*V*), açı ve yüzde hata oranları

Faz		***a* (Å)**	***V*(Å^3)**	**α (^{o})**	**% Hata Oranı**		
					a(%)	***V(%)***	**α *(%)***
	PAW-GGA	5,5265	108,63	56,117			
FE	Deney[a]	5,474	105,72	56,175	0,95	2,75	0,003
	Deney[b]	5,471	105,40	56,160	1,01	2,97	0,003
	GGA[c]	5,5428	108,45	55,716			
	LDA[d]	5,5098	105,86	55,485			
	PAW-GGA	5,5072	109,22	56,740			
PE	Deney[a]	5,4891	108,15	56,785	0,32	0,98	0,07
	GGA[c]	5,5293	108,49	56,012	0,40	0,67	1,29

[a](Abrahams ve ark., 1972), [b](Hsu ve ark., 1997),[c](Cabuk ve Simsek, 2010), [d](Yang ve ark.,2013)

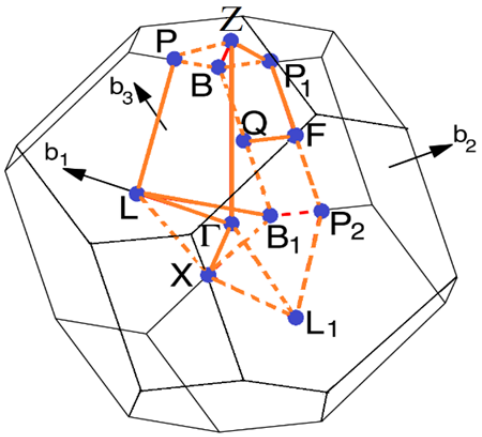
4.3. Elektronik Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu

FE-LT kristalinin teknolojik uygulamalarda lineer ve lineer olmayan optik özelliklerinden dolayı elektronik ve optik cihaz uygulamalarında potansiyel malzeme olmasından dolayı yasak bant aralığının doğru bir şekilde belirlenmesi oldukça önemlidir. Rhombohedral yapının ters örgüdeki yüksek simetri noktaları: Γ (0, 0, 0); X (-1/3, 1/6, 1/6); A = L (1/2, 0, 0); Z (1/2, 1/2, 1/2); D=F (1,1/2, 1/2) şeklindedir. Bu noktaların Brillouin bölgelerindeki yerleri Şekil 4.2.'de gösterilmektedir. LT'nin rombohedral yapıdaki her iki fazı için Brillouin bölgesindeki yüksek simetri yönlerinde (X - Γ - A - Z - Γ - D) elektronik bant yapıları hesaplandı. Şekillerde Fermi seviyesi (E_F) yatay kesik çizgilerle gösterilmiş olup, sıfır enerji seviyesi olarak seçilmiştir. FE-LT ve PE-LT yapısının elektronik bant yapısı Şekil 4.3 ve 4.4 'de gösterilmektedir. Şekil 4.3 ve 4.4'de gösterildiği gibi, her iki fazda da birbirinden ayrılmış bant grupları vardır.

Çizelge 4.2. LT'nin FE ve PE fazdaki atomların konumlar

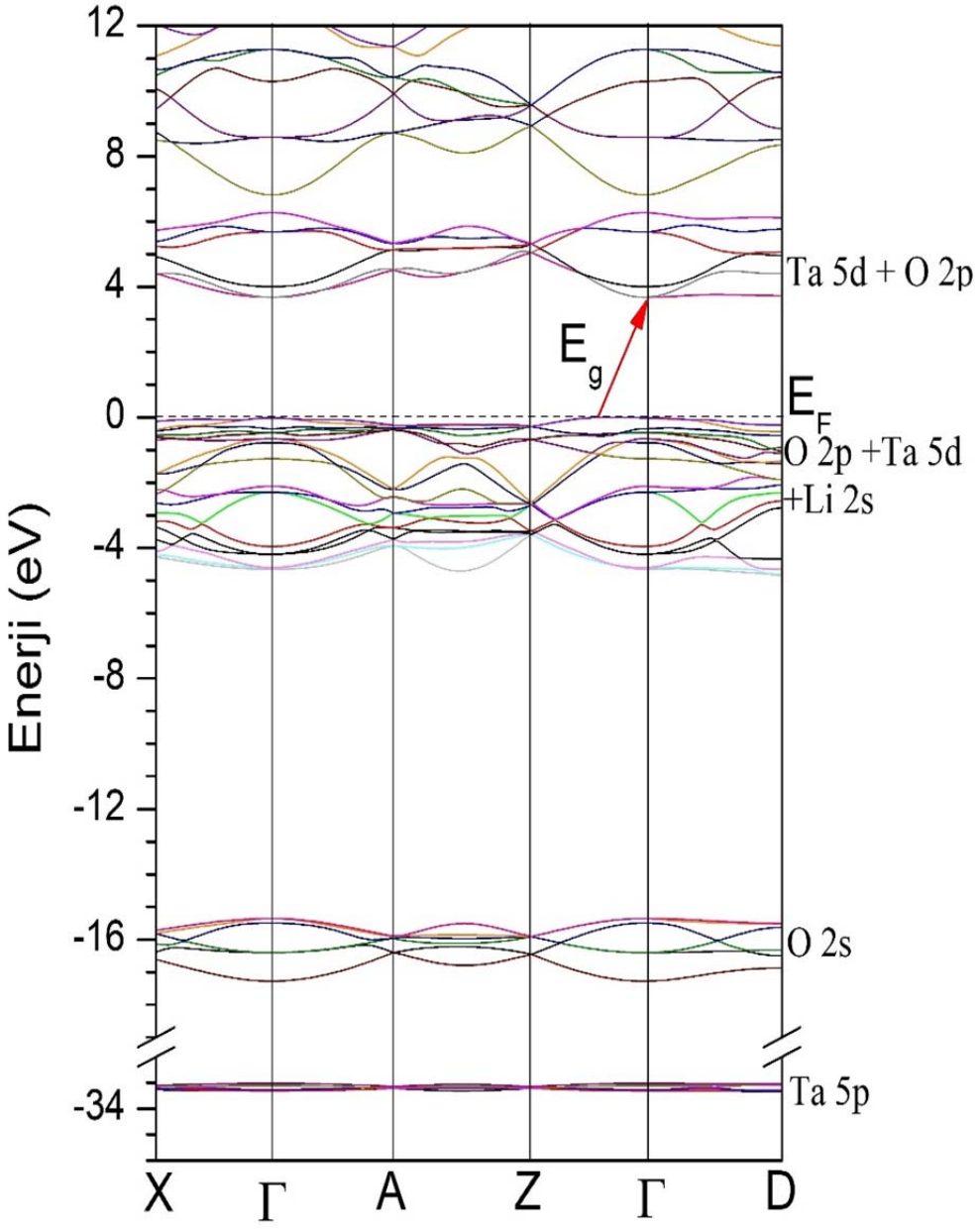
Faz		Atom(WP*)	Konum
	PAW-GGA	Li (2a)	(0,2821 0,2821 0,2821)
FE		Ta (2a)	(0,0 0,0 0,0)
		O (6b)	(0,3628 0,1197 0,7271)
	Deney[a]	Li(2a)	(0,2790 0,2790 0,2790)
		O (6b)	(0,3622 0,1188 0,7251)
	Deney[b]	Li (2a)	(0,2810 0,2810 0,2810)
		O (6b)	(0,3639 0,1195 0,7266)
	GGA[c]	Li (2a)	0,2766 0,2766 0,2766)
		O (6b)	(0,3836 0,1112 0,7349)
	PAW-GGA	Li (2a)	(0,2500 0,2500 0,2500)
PE		Ta (2a)	(0,0 0,0 0,0)
		O (6b)	(0,6310 0,8689 0,2500)
	Deney[a]	O (6b)	(0,6365 0,8636 0,2500)
	GGA[c]	O (6b)	(0,255 0,8749 0,2500)

*Wyckoff Position, [a](Abrahams ve ark., 1972), [b](Hsu ve ark., 1997),[c](Cabuk ve Simsek, 2010)

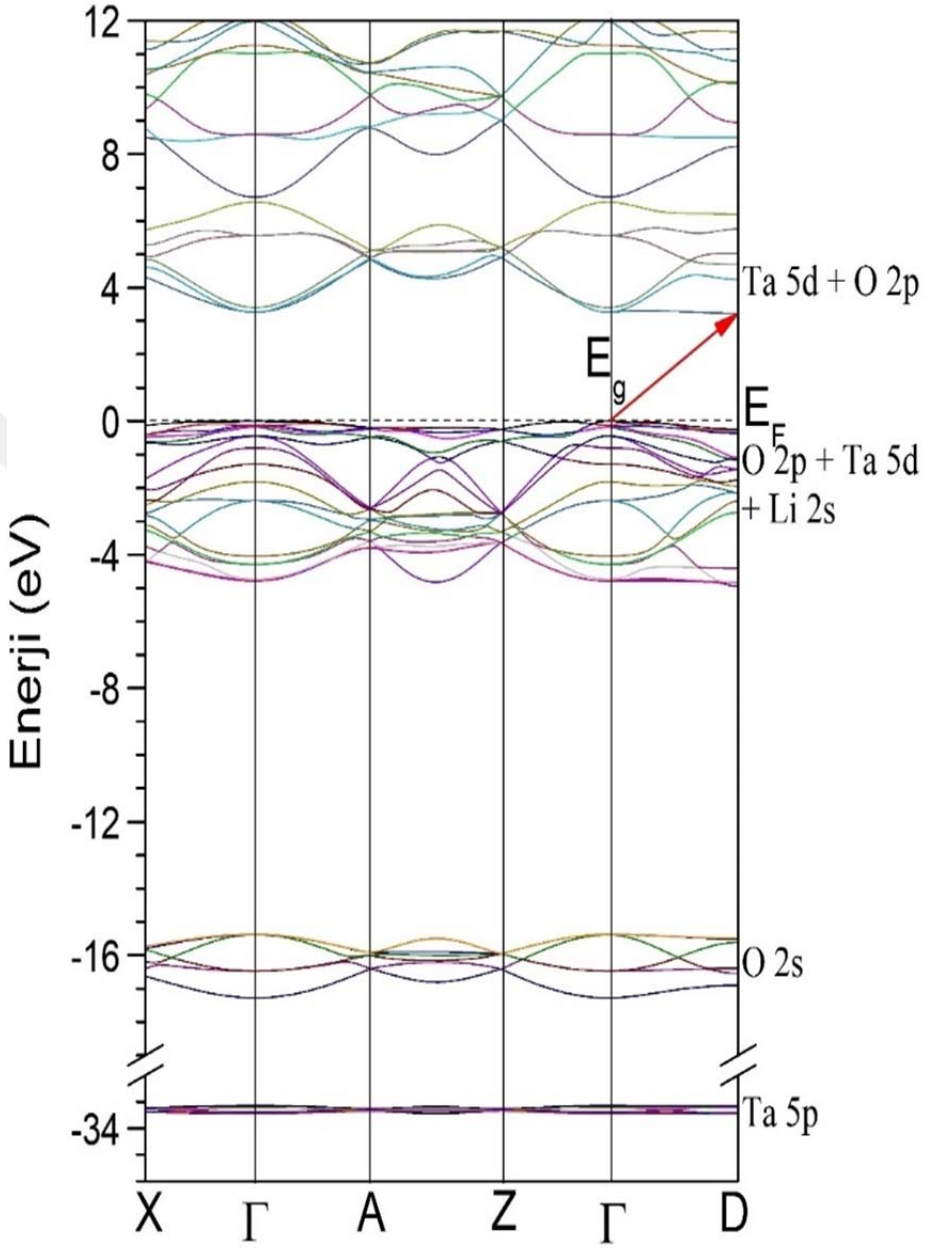


Şekil 4.2. Rombohedral yapının Brillouin bölgesindeki yüksek simetrili noktalar (Setyawan ve Curtarolo, 2010)

Bu grupların her biri kendine özgü baskın bir karaktere sahiptir ve bu enerji durumu, materyali oluşturan atomların atomik orbital isimleriyle etiketlenebilir. Etiketlenme işleminde daha sonra bahsedeceğimiz DOS ve PDOS eğrilerinden faydalanılır. E_F'nin -33 eV ile -34 eV arasında bulunan en alt bantlar, her iki faz için de baskın olarak Ta 5p durumu oluşturmaktadır. Bu enerji bantlarının sayısı altıdır. Bu bantlar çok düzdür ve bantlar arası optik geçişlerden etkilenmezler. Her iki faz için bu bandın üzerinde, E_F'nin seviyesinin altından -17 ile -15 eV aralığında O 2s orbitalleri bulunmaktadır. Buradaki bant sayısı altıdır. Her iki fazda Fermi seviyesinin hemen altındaki bantlar Ta 5d durumlarıyla O 2p durumlarının karışımından oluşmaktadır. Her iki faz için bu bölgede yaklaşık 4,9 eV genişliğinde on sekiz banttan oluşmaktadır. Bu bölgede, açıkça görülmektedir ki kovalent bağ oluşumunu gösteren O 2p ve Ta 5d orbitalleri arasında hibritleşme oluşmaktadır. Aynı zamanda, hibritleşmeye az miktarda Li 2s orbitallerinden katkı gelmektedir. FE fazında valans bandının maksimum noktası (Z-Γ) yönü boyunca bir noktaya yerleştirilirken, iletim bandı minimumu Γ noktasındadır. Buna karşın, PE fazında valans bandının maksimum Γ noktasında, iletim bandının minumumu ise D noktasındadır. Şekil 4.3 ve 4.4'den görüleceği gibi, her iki faz için LT dolaylı bir enerji bandı aralığına (E_g) sahiptir. Her iki faz için de bant aralığı ve valans bant genişliği (VBG) mevcut deneysel ve teorik değerlerle karşılaştırmış olup, Çizelge 4.3'te verilmiştir. FE-LT için hesaplanan bant aralığı, iyi bilinen DFT-GGA bant aralığı probleminden (Jones ve Gunnarsson,1989) beklendiği gibi deneysel değerden (Cabuk ve Mamedov, 1999) 0,251 eV daha küçüktür. Her iki faz için dolaylı bant aralığı (E_g) doğrudan geçiş aralığından ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) çok az farklıdır. Bu fark FE-LT için 18 meV ve PE-LT için 39 meV'ye kadardır. Ayrıca, doğrudan soğurma kenarları her iki fazda da Γ noktasındaki optik geçişlere karşılık gelir. Soğurma kenarlarının FE- LT'den PE-LT'ye kayması $\Gamma \rightarrow \Gamma$ için yaklaşık 0,43 eV'dir. Bu soğurma kenarının kayması LT'nin ferroelektrik fazdan paraelektrik



Şekil 4.3. FE-LT'nin elektronik bant yapısı. Kırmızı ok bant aralığını (E_g) gösterir



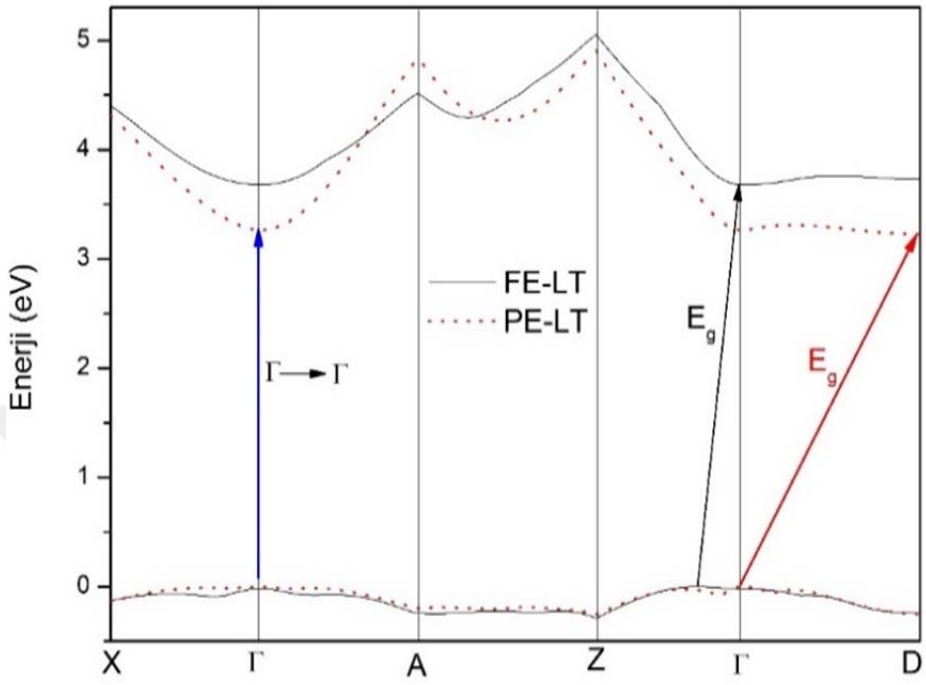
Şekil 4.4. PE-LT'nin elektronik bant yapısı. Kırmızı ok bant aralığını (E_g) gösterir faza geçmesini gösterir.

Genel olarak, bu değer, polarizasyon nedeniyle her iki faz arasında uygun kenar kaymasına ek olarak, örgü parametrelerinin değişiminin etkisini de içerir. Doğrudan bant aralığı (*A*-*A*) dışında, FE-LT, PE-LT'den daha büyük bir bant aralıklarına sahiptir. FE-fazında daha büyük bant aralığı bant enerjisinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Her iki fazda iletkenlik bantları alt kısmında Ta 5d durumları baskın olup, Ta 5d ve O 2p durumlarının karışımından oluşmaktadır. Şekil 4.3 ve 4.4'den görüldüğü gibi, enerji seviyesinin konumlarının küçük değişiminlerinin dışında, her iki fazdaki tüm bant yapısı birbirine geniş ölçüde benzemektedir. Şekil 4.5'de karşılaştırmalı olarak valans bandının en büyük enerjili bandı ile iletim bandının en düşük enerji bandı Brillouin bölgesinde çizilmştir. FE-LT fazı siyah çizgiyle ve PE-LT fazı ise sürekli kırmızı noktalarla gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. FE-LT ve PE-LT yapısında dolaylı ve direk bant aralığı ve valans bandının genişlik değerleri

Faz		**E_g**	**Γ-Γ**	**A-A**	**Z-Z**	**D-D**	**VBG**
	PAW-GGA	3,679	3,698	4,759	5,340	3,966	4,846
FE	Deney[a]	3,930					
	GGA	3,572[b]	3,76[c]				
	LDA	3,840[d]	3,86[d], 3,08[e]				
PE	PAW-GGA	3,227	3,266	5,036	5,162	3,4769	4,945
	GGA	3,410[b]					

[a](Cabuk ve Mamedov, 1999), [b](Cabuk ve Simsek, 2010), [c](He ve ark.,2016), [d](Cabuk, 2009), [e](Yang ve ark.,2013)

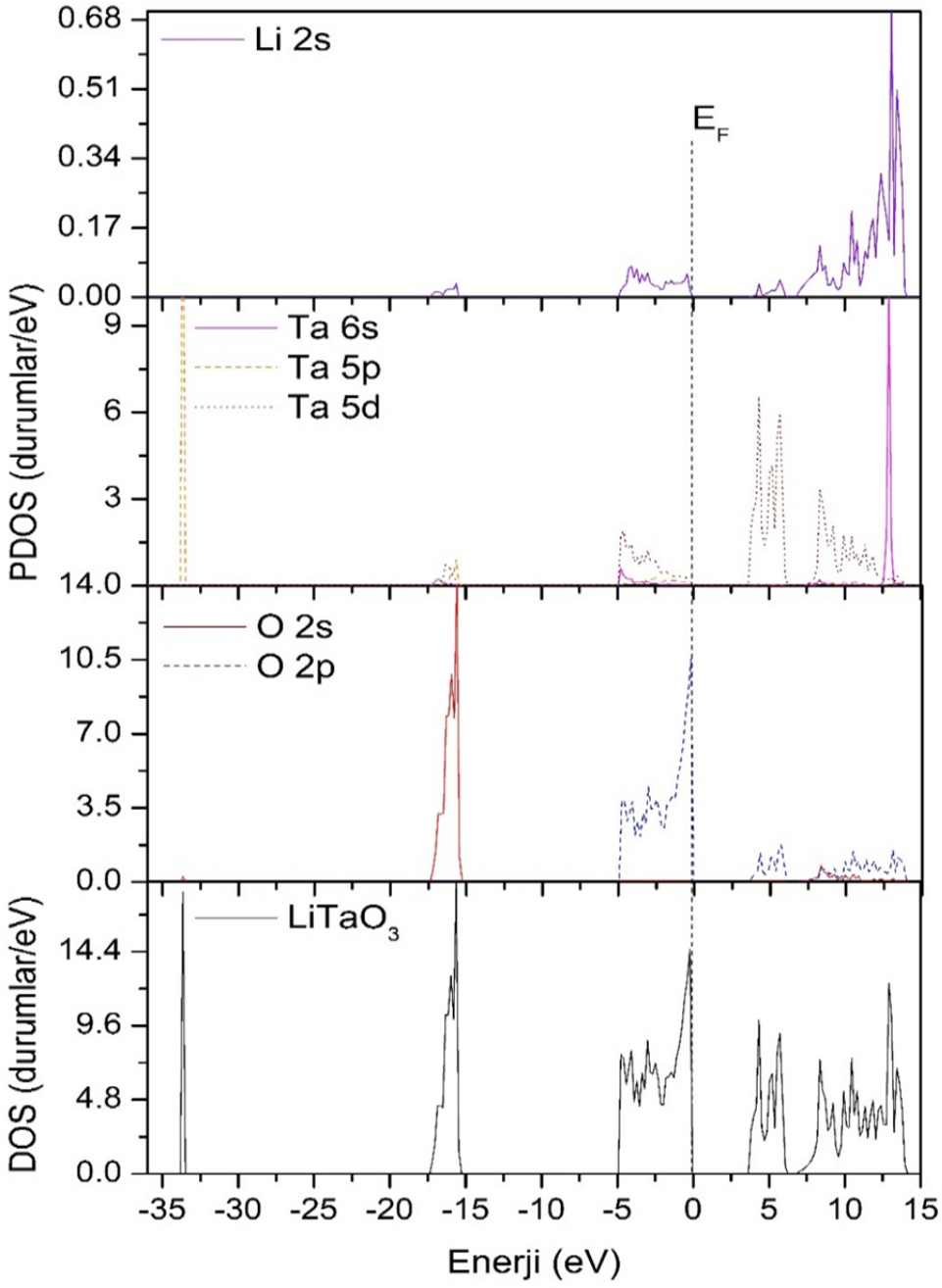


Şekil 4.5. LT'nin her iki fazdaki en üst valans ve en alt iletim bantlarının Brillouin bölgelerindeki değişimi. Kırmızı ve siyah oklar sırasıyla PE ve FE- LT bant aralığını (E_g) gösterir. Mavi ok ise her iki fazda da optik geçişleri göstermektedir

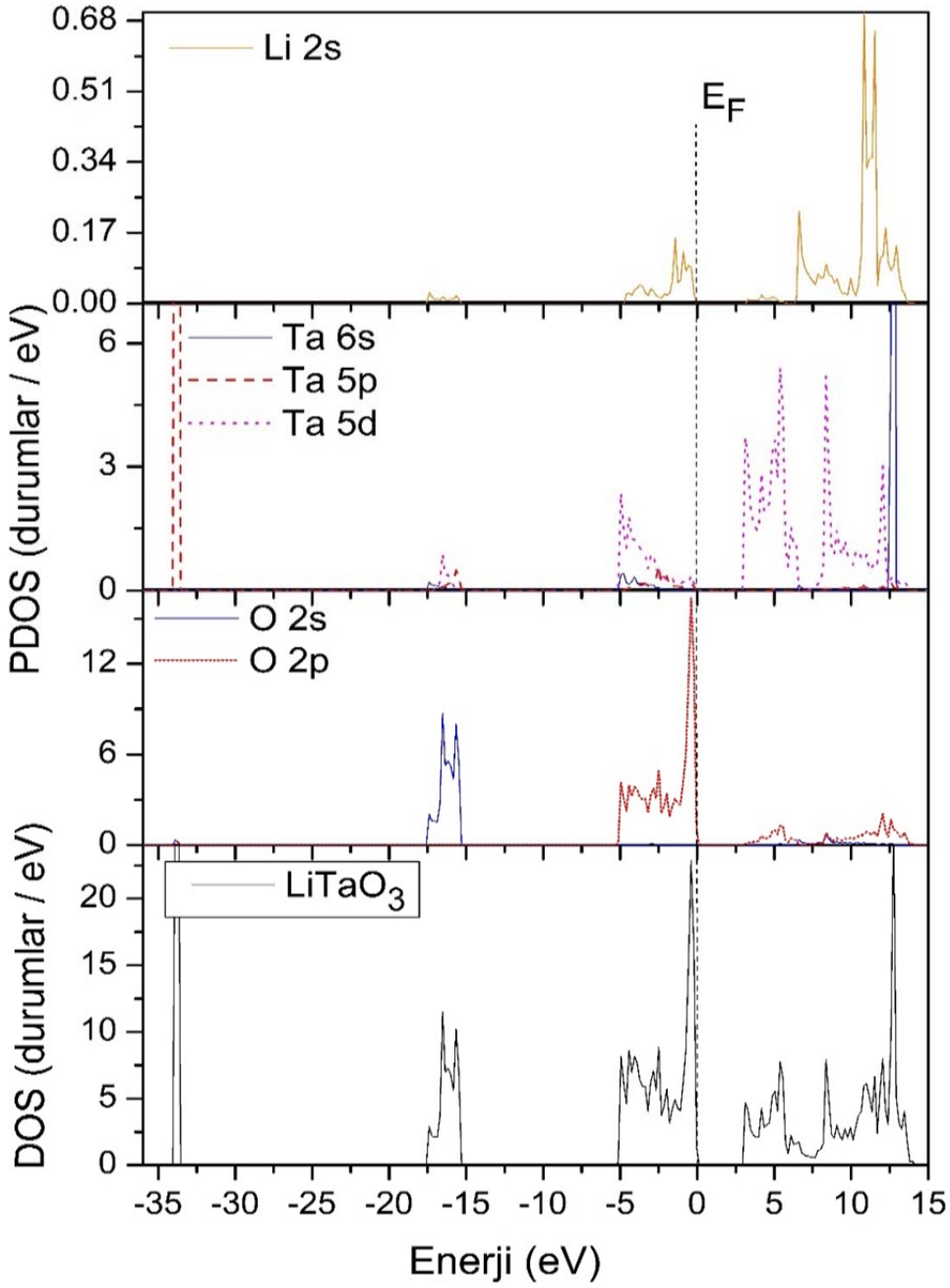
Enerji bantlarının özelliklerini daha detaylı incelemek için LT'nin her iki fazının DOS ve PDOS'ları hesaplanmıştır. Şekil 4.6 da FE-LT ve Şekil 4.7 ise PE-LT kristalinin DOS ve PDOS eğrileri gösterilmiştir. Bu iki fazın DOS ve PDOS'ları birbirine çok benzemektedir. DOS ve PDOS'a atomların yaptıkları katkıları daha ayrıntılı bakalım. Her iki fazda DOS, beş gruba ayrılabilir. En düşük enerji grubu Ta 5p durumları oluşturmaktadır. Yaklaşık -17,2 - -15,5 eV'ye yerleşen ikinci grup O 2s durumlarından meydana gelir. Genişliği yaklaşık 4,9 eV olan üçüncü grup, O 2p atomlarının geçiş metali atomlarına doğru yer değiştirmelerinin sonucunda hibritleşen O 2p ve Ta 5d bantlarından oluşur. Bu hibritleşme, her iki fazda da O 2p – Ta 5d atomları arasında kovalent bir bağlanmanın olduğunu gösterir. Bu hibritleşme, perovskite malzemesinin ferroelektrik faza geçmesine yol açan örgü

bozulmasında önemli bir rol oynar [1]. Valans bandının tepesi çoğunlukla Ta 5d ve O 2p durumlarından oluşmaktadır. En düşük iletim bantlarının durumlarının dördüncü grubu oluşturmakta olup, O 2p ve Ta 5d orbitalleri arasında bir miktar hibridleşme oluşmaktadır. İletim bantlarında 6,88 eV'nin üzerindeki son grup, bütün durumların az veya çok bir karışımından meydana gelimiştir. Sonuç olarak, Şekil 4.3 - 4.7'den görüldüğü gibi FE ve PE-fazlarındaki elektronik bant yapılarının, DOS ve PDOS'ların oldukça birbirlerine benzer olduğu görülmüştür.

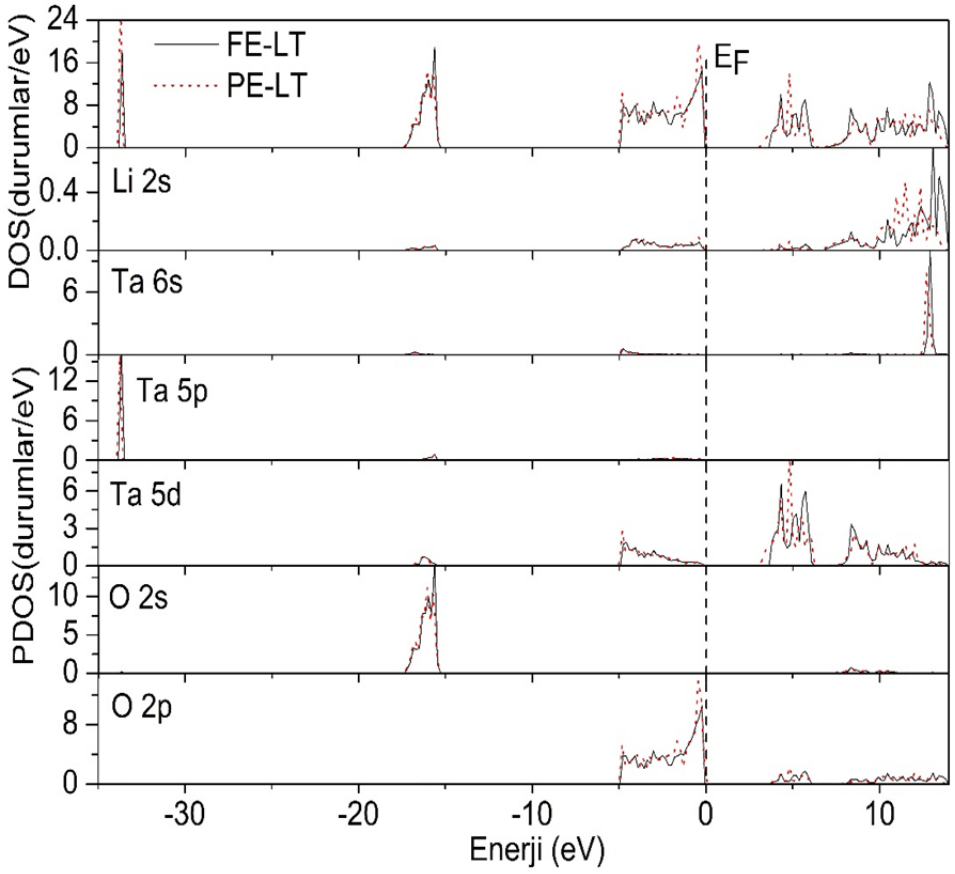
Şekil 4.8 de FE-LT çizgilerle, PE-LT ise kırmızı sürekli noktalarla DOS ve PDOS eğrileri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Her iki fazda da DOS'lar birbirlerine çok benzemektedir. Bununla birlikte, PE fazının valans bant genişliği (~ 4,91 eV), FE fazının bant genişliğinden (~ 4.55 eV) daha büyüktür. Bu durum, FE-LT'nin en düşük değerlik bantlarının, PE-LT'nin en düşük değerlik bantlarından daha az dispersif olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bandın altındaki pikler FE-fazdan PE-faza kaymaktadır. Şekil 4.8'de gösterildiği gibi, Ta 5d ve O 2p durumları her iki fazda karşılaştırılmıştır. Bu durumların alt kısmı FE-LT'den PE-LT'ye değişmektedir. Şekil 4.8 de Li 2s karakterleri FE- ve PE-fazlarında karşılaştırılmıştır. Li'nin neredeyse tamamen iyonize olduğu ve elektronik dağılımının faz geçişi sırasında neredeyse hiç değişmediği görülmüştür. Bu iki faz arasındaki tek fark bant yapısında meydana gelmektedir. FE-fazı daha büyük bir bant aralığına sahiptir. FE-LT ve PE-LT'nin bant aralığındaki fark yaklaşık %12 dir. Bant aralığındaki bu fark, her iki fazda da kutuplanma, fonon dağılım eğrisi vb. gibi fiziksel nicelikler üzerinde önemli bir etkiye sahip olmaktadır. LT'deki faz geçişi, bant yapısının doğasında çok küçük değişikliklere neden olmaktadır.



Şekil 4.6. FE - LT kristalinin DOS ve PDOS'ları



Şekil 4.7. PE - LT kristalinin DOS ve PDOS'ları



Şekil 4.8. LT kristalinin FE ve PE fazındaki DOS ve PDOS'ların karşılaştırılması

4.4. Elastik Katsayılar ve Modüller

Malzemeler kullanım esnasında çeşitli kuvvet ve yüklere maruz kalırlar. Bu yüzden dayanıklılık, sertlik, esneklik, sıkılık (stiffness) gibi mekanik özelliklerinin bilinmesinde yarar vardır. Maruz kaldıkları bu yükler germe, sıkıştırma veya kesme şeklinde olabilir. Yapı mühendisleri yüklerin oluşturduğu zoru (stress) ve bu zorun malzeme içindeki dağılımını bazen deneysel test teknikleriyle bazen de teorik ve matematik zor analizleriyle ya da ikisini de kullanarak belirlerler. Bir malzemenin, bilinen kristal yapılarından yola çıkarak DFT toplam enerji yöntemi kullanılarak, elastik sabitlerini hesaplamak amacı ile

yaygın olarak kullanılan metotlar geliştirilmiştir. Elastik sabitleri hesabında, hacim korunumu (zor kullanılan malzemenin toplam enerjisindeki değişimin analizi, "volume conserving") ve zor-zorlanma (stress-strain) yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Elastik sabitler (C_{ij}) bir malzemenin mekanik özelliklerini anlamaya yardımcı olan temel sabitlerdir. Elastik sabitler katı bir malzemenin sertliğini tahmin etmek için faydalı bilgiler sağlarlar. FE- ve PE-LT malzemelerinin uzay grupları sırasıyla *R3c* (no. 161) ve $R\overline{3}c$ (no.167) olan rhombohedral yapıdadır. Rombohedral simetri nedeniyle, FE- ve PE-LT malzemesinin sadece altı bağımsız C_{ij} değeri vardır ki bunlar C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12}, C_{13} ve C_{14}'tür. LT'nin hesaplanan elastik sabitleri, deneysel ve teorik verilerle kıyaslanarak Çizelge 4.4'de verilmiştir. Her iki fazda hesaplanan elastik sabitler karşılaştırıldığında, C_{14} hariç FE-fazdan PE-faza monoton bir şekilde artış vardır. FE-LT elastik sonuçlarımız deneysel ve teorik çalışmalarla tutarlıdır. Buna karşın, PE-LT'deki sonuçlarını karşılaştıra bileceğimiz deneysel ve teorik sonuçlar literatürde bulunmamaktadır. Çizelge 4.4'de görülebileceği gibi, çalışmamızda C_{14} işareti ve FE fazında deneysel çalışmaların (Warner ve ark., 1967; Yamada ve ark, 1969) negatif, diğer deneysel çalışmanın [(Blachowicz, 2000) pozitif olarak bildirilmiştir. Literatürde, *32*, *3m* ve $\overline{3}\frac{2}{m}$ nokta grup sınıflarına sahip trigonal materyallerde C_{14} elastik sabitinin işareti açık bir konudur. İşaretteki bu tutarsızlıkların kartezyen koordinat sistemindeki *x*-, *y*- ve *z*-eksenlerinin (veya kristalin *a*-, *b*- ve *c*-eksenlerinin) belirsizliğinden kaynaklandığını düşünüyoruz. LT'nin elastik özellikleriyle ilgili olarak, FE-fazı (C_{33}>C_{11}) *c*-yönü boyunca tek eksenli deformasyona karşı dirençli iken, PE-fazı (C_{11}>C_{33}) *a*- yönünde deformasyonu daha zordur. Her iki fazda, C_{11} ve C_{33} değerleri C_{14} ve C_{66} $(= 1/2\,(C_{11} - C_{12}))$'nın değerlerinden daha büyüktür; temel kristalografik eksenler boyunca tek yönlü sıkıştırma direncinin kayma deformasyonu direncinden daha yüksek olduğunu gösterir. Her iki faz için elastik sabit C_{14} negatiftir ve bu, LT'nin her iki fazının mekanik olarak karasız

olabileceğini gösterebilir. Öte yandan, C_{ij} üzerindeki kararlılık kısıtlamaları tam olarak karşılanmaktadır, çünkü gerilim enerjisi uygulanan tüm zorlamalar için her zaman pozitif olmalıdır. Çizelge 4.4'deki her iki fazdaki elastik katsayılarını kullanarak Eşitlik 3.1 yardımıyla LT kristalinin mekanik olarak kararlı olduğu anlamına gelen genelleştirilmiş Born kriterlerinin hepsini sağlamaktadır.

Çizelge 4.4. FE- ve PE-LT'nin elastik katsayıları C_{ij}(GPa)

Faz		C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
	PAW-GGA	219,79	257,34	86,57	46,67	76,31	-8,49
	Deney[a]*	233	275	94	47	80	-11
	Deney[a]**	239	284	113	41	80	-22
FE	Deney[b]*	228	271	96	31	74	-12
	Deney[b]**	238	282	117	21	73	-27
	Deney[c]*	229,8	264,8	88,5	44,2	53,6	4,5
	LDA[d]	235,2	264,1	102,1	63,8	87,7	0,0
PE	PAW-GGA	282,06	274,56	111,06	59,95	98,89	-32,87

*sabit elektrik alan,**gerilimsiz. [a](Warner ve ark., 1967), [b](Yamada ve ark., 1969), [c](Blachowicz, 2000), [d](Yang ve ark., 2013)

Hesaplanan C_{ij} katsayılarından yaralanarak her iki faz için hacim modülü (B), kayma modülü (G), Young modülü (E) ve Poisson oranı (υ), Voight (B_V, G_V) (Voight,1928), Reuss (B_R, G_R) (Reuss, 1929) ve Hill (B_H, G_H) yöntemleri (Hill, 1952) iyi bilinen Eşitlik 3.2-3.8 kullanılarak hesaplanabilir. Hesaplanan bu değerler Çizelge 4.5 'de verilmiştir. G, plastik deformasyona karşı direnci ölçerken, hacim değişimine karşı direnci gösterir. Mevcut hesaplanan sonuçlar, daha büyük hacim modüllerine (B_V, B_R ve B_H) sahip PE fazının, hacim değişimine karşı daha iyi bir direnç kabiliyeti gösterdiği görülmüştür. Kayma modülüne (G_V, G_R ve G_H) göre,

Çizelge 4.5. Hesaplanan hacim modülü B_V ve B_R (GPa), kesme modülü G_V ve G_R (GPa), Young modülü E_H(GPa), Poisson oranı υ_H ve Vickers sertliği H_V (GPa)

Mater.	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E_H	υ_H	B_H/G_H	H_V
FE-LT	121,7	119,6	120,6	85,1	84,6	84,9	206,3	0,21	1,42	14,3
Deney[*a]	128,3	125,8	127,1	91,8	91,3	91,5	221,5	0,21	1,38	15,5
Deney[*b]	120,5	117,3	118,9	95,4	94,4	94,9	224,9	0,18	1,25	17,9
Deney[*c]	114,1	113,3	113,7	92,1	91,9	92,0	217,4	0,18	1,23	17,7
Teorik[d]	134,8	133,5	134,1	91,0	98,8	90,4	301,8	0,13	1,48	14,2[e]
PE-LT	150,4	150,0	150,2	105,3	103,8	104,5	254,6	0,21	1,43	16,4

[*]Tek kristal elastik sabitlerden hesaplanan. [a](Warner ve ark., 1967), [b](Yamada ve ark., 1969), [c](Blachowicz, 2000), [d](Yang ve ark., 2013), [e]Kaynakça (Yang ve ark., 2013)'dan hesaplandı

PE-LT, FE-LT'den daha büyük değere sahip olup, PE-LT'deki yönsel bağlamanın FE-LT'de olduğundan daha güçlü olacağı görülmüştür.

Polikristal elastik Young modülü (E) ve Poisson oranını (υ) Hill yaklaşımından elde edilen değerler göz önüne alınarak hesapladık. υ ve E, esneklik açısından bir malzemenin karakteristik özellikleridir. E genellikle malzemenin sertliğinin bir ölçüsünü anlamak için kullanılır. E değerinin yüksek olması, malzemenin sertliğini gösterir. Çizelge 4.5'teki sonuçlar PE-LT'nin daha sert olduğunu göstermektedir. Ayrıca, FE-LT Young modülü, PE-LT'den daha küçüktür, bu da FE-LT'nin PE-LT'den fiziksel değişikliklere daha duyarlı olduğunu gösterir. Poisson oranı kovalent malzeme için küçük (υ = 0,1), iyonik malzeme için υ = 0,25 ve metalik malzeme için υ = 0,33 değerindedir (Haines ve ark. 2001). Bizim sonuçlarımız, FE- ve PE-LT için 0,21'dir, yani her iki faz için de atom içi bağda önemli bir iyonik katkı vardır. Ayrıca, bağlanma doğasını doğrudan G_H/B_H oranından tahmin edebiliriz. İyonik ve kovalent malzeme için kesme ve hacim modülleri arasındaki tipik ilişkiler sırasıyla $G_H / B_H \approx 1{,}1$ ve $G_H / B_H \approx 0{,}6$ (Shein ve Ivanovskii, 2008) olarak verilir. Hesaplanan G_H/B_H oranı, FE-LT için

0,703 ve PE-LT için 0,696 olup, iyonik bağın her iki faz için de uygun olduğu görülür. G_H ve B_H arasındaki oran, LT'nin sünek veya kırılgan bir yapıya sahip olup olmamasını tahmin etmek içinde kullanılır. Eğer $B_H/G_H > 1,75$ ise, LT malzemesi sünek bir davranış sergiler, diğer durumda, davranışı kırılgan olmalıdır. FE- ve PE-LT için hesaplanan B_H/G_H oranı sırasıyla 1,42 ve 1,43 olup, LT'nin her iki fazın kırılgan olduğunu gösterir. Elde ettiğimiz sonuçlar literatür (Yang ve ark., 2013; Warner ve ark. 1967 ; Yamada ve ark., 1969 ve Blachowicz, 2000) ile uyumludur.

Eşitlik 3.9'den yararlanarak her iki malzemenin Vickers sertliği hesaplandı ve değerleri Çizelge 4.5 verilmiştir. Sonuçlarımızı kıyaslamak için teorik hesapladığımız (Yang ve ark., 2013) ve deneysel verileri (Warner ve ark., 1967; Yamada ve ark., 1969 ve Blachowicz, 2000) kullanarak sertliği hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.5'de verilmiştir. PE-LT'nin teorik sertliği, birkaç gigapaskal FE-LT'den daha büyük olup, daha büyük bir örgü sabitine sahiptir. FE-LT'nin hesaplanan sertliği, hesaplanan verilerle aynı büyüklüktedir (Yang ve ark., 2013), ancak deneysel sonuçlardan daha küçüktür (Warner ve ark., 1967, Yamada ve ark., 1969 ve Blachowicz, 2000). Malzeme bilim komitesi, genel olarak Vickers sertliği 40 GPa'dan daha büyük olan malzemeleri süper sert malzeme olarak sınıflandırmışlardır (Tian ve ark., 2012). Örneğin, doğada en sert malzeme elmastır ve sertliği 90 GPa'dır (Tian ve ark. 2012). LT'nin sertliği süper sert malzemeden karşılaştırıldığında yaklaşık % 60 daha az sert olduğunu söyleyebiliriz.

4.5. Anizotropi ve Debye Sıcaklığı

Eşitlik 3.10 kullanılarak anizotropi faktörü A_1 ve A_2 değerleri hesplandı. A_1 ve A_2 değerleri bire eşitse malzeme izotropik, birden herhangi bir sapma durumunda ise malzeme elastik anizotropye sahiptir. Her iki faz için A_1 ve A_2'nin sonuçları Çizelge 4.6'da listelenmiştir. Her iki faz için hesaplanan A_1 değerlerimiz, {1 0 0} kristalografik düzlemdeki kayma modülündeki zayıf bir anizotropiyi

yansıtmaktadır. Buna karşın, {0 0 1} düzleminde ise izotropi olduğu çok açıktır. PE-LT'de ise A_1, FE-LT'den daha yüksek bir anizotropi derecesi gösterir.

Elastik anizotropiler, sıkıştırılabilirlik (A_B) ve kayma (A_G) modülündeki yüzde anizotropi Eşitlik 3.11'den hesaplandı. A_B ve A_G'nin sıfır değerleri izotropiyi gösterirken, % 100 ise maksimum anizotropiyi temsil eder. Çizelge 4.6'den görüldüğü gibi, A_B ve A_G değerleri her iki faz için küçük bir aralıkta değişmekte, bu nedenle her iki fazda da sıkıştırılabilirlik ve kayma modülündeki yüzde anizotropi küçüktür. Ayrıca, FE-LT fazı için A_B'nin sonuçları PE-LT fazından daha büyük anizotropiye sahipken, A_G durumu ise PE-LT fazının FE-LT fazına göre daha fazla anizotropik olduğunu gösterir.

Lineer hacim modülündeki anizotropi *a*- ve *c*-eksenleri boyunca Eşitlik 3.12'den hesaplanmış olup, değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. A_{B_a} ve A_{B_c} parametrelerinin bire yakınlığı elastik izotropi gösterir ve herhangi birden sapma elastik anizotropinin derecesini gösterir. *c*-ekseni boyunca lineer hacim modülü, her iki fazda *a*-ekseni boyunca olduğundan daha büyüktür ve bu da *c*-ekseninin ortam basıncında *a*-ekseni göre daha sıkıştırılabilir olduğunu gösterir. FE-LT için A_{B_c}, PE-LT'den çok daha büyük bir anizotropiye sahiptir.

Elastik anizotropiyi hesaplamanın diğer bir yolu Eşitlik 3.13'le verilen denklem kullanılarak hesaplananan evrensel anizotropi endeksidir (A_U). Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'te verilmiştir. A_U'nun değerinin sıfırdan farklı olması bir dereceye kadar tekli kristal anizotropi tarif eder ve mevcut diğer anizotropik hesaplamaların aksine, hem hacim hem de kayma katkılarını içerir. A_U'nun anizotropi hesabı ise diğer tüm anizotropi hesaplamalarından çok daha düşük bir değer verdiği bilinmektedir (Ranganathan ve Ostoja - Starzewski, 2008).

Debye sıcaklığı (θ_D), ortalama (v_m), enine (v_t) ve boyuna (v_l) elastik dalgaların hızı Eşitlik 3.14-3.15'den hesaplanarak değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Hesaplanan enine ve boyuna elastik dalga hızları her iki fazda da

büyüktür. Çok düşük akustik kayıpları (Xu, 1991) sayesinde, FE-LT ve PE-LT kristalleri, mikrodalga akustik cihaz uygulamalarında ultrasonik dalga yayılması için uygun malzemelerdir. PE-LT'nin FE-LT'den daha yüksek bir Debye sıcaklığına sahip olması PE-LT'nin FE-LT'ye göre daha büyük bir dalga hızında dayanaklı olduğunu gösterir. PE- ve FE-LT kısmen yumuşak ve sert malzemeler arası bir bölgede bulunmasından dolayı atomlar arasında kovalent bağlara sahiptirler. Heriki fazda da Debye sıcaklığı nispeten yüksek değerlerde (FE-LT için 509,83 K ve PE-LT için 566,53 K) olup, oldukça sert örgüye sahiptir ve dolayısıyla iyi ısıl iletkenlik göstermektedirler.

4.6. Optik Dielektrik Sabit ve Born Etkin Yükler

Dielektrik tensörün formu kristalin simetrisi ile belirlenir, LT kristali rombohedral (veya trigonal) yapıya sahip olduğundan, statik (ε(0)) ve optik (ε^{∞}) dielektrik tansörleri yalnızca iki bağımsız bileşeni (xx ve zz) vardır. Hesaplanan ε(0) ve ε^{∞} bileşenlerinin her iki faz da diagonal elemanları Çizelge 4.7'de verilmiş olup, bunlara karşılık gelen kırılma endeksleri $n^2 = \varepsilon^{\infty}$ ilişkisinden hesaplanarak deneysel ve teorik verilerle karşılaştırılmıştır. Optik dielektrik sabitinin değerleri ferroelektrik fazdan paraelektrik faza geçişte artmaktadır. Kırılma indisleri (n_{xx} ve n_{zz}) arasındaki bariz fark, rhombohedral fazda belirgin bir optik anizotropi olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, LT kristali FE fazdan PE fazına geçişinde pozitif tek eksenli anizotropiden ($n_{zz} > n_{xx}$) negatif tek eksenli anizotropiye ($n_{zz} < n_{xx}$) geçmektedir.

Çizelge 4.6. Anizotropik faktör (A_1, A_2, A_B ve A_G (%), A_{B_a}, A_{B_c}, A_U, yoğunluk (ρ, kg/m^3), akustik ses hızı (v_l, v_t, ve v_m , m/s) ve Debye sıcaklığı (θ_D, K)

Materyal	A_1	A_2	A_B	A_G	A_{B_a}	A_{B_c}	A_U
FE-LT	1.067	1	0.873	0.249	1	1.590	0.043
Deney[*a]	1.080	1	0.964	0.230	1	1.625	0.046
Deney[*b]	1.117	1	1.368	0.504	1	1.775	0.078
Deney[*c]	0.914	1	0.327	0.135	1	1.266	0.020
PE-LT	1.238	1	0.147	0.738	1	1.217	0.077
Materyal	ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D		
FE-LT	7211.80	3431.09	5694.63	3794.06	509.83		
Deney[*a]	7450	3506.27	5783.92	3874.84	526.42		
Hesap[d]	7400	3495.4	5866.6	3869.3	524.6		
PE-LT	7173.50	3818.38	6354.8	4223.46	566.53		

*Tek kristal elastik sabitlerinden hesaplanmıştır. [a](Warner ve ark., 1967), [b](Yamada ve ark., 1969), [c](Blachowicz, 2000), [d](Yang ve ark., 2013)

Çizelge 4.7. LT'nin hesaplanan statik dielektrik sabit ε(0), optik dielektrik sabit (ε^{∞}) ve kırılma indeksi *n*

Faz		$\boldsymbol{\varepsilon_{xx}(0)}$	$\boldsymbol{\varepsilon_{zz}(0)}$	$\boldsymbol{\varepsilon_{xx}^{\infty}}$	$\boldsymbol{\varepsilon_{zz}^{\infty}}$	$\boldsymbol{n_{xx}}$	$\boldsymbol{n_{zz}}$
	PAW-GGA	34,670	30,050	5,146	5,035	2,268	2,244
FE	Deney	41,9[a]	41,8[a]	4,923[b]	4,765[b]	2,188[b]	2,183[b]
	Deney	39,6[c]	35,9[c]				
	LDA[d]	34,48	30,29	4,94	4,88	2,22	2,21
PE	PAW-GGA	87,707	71,658	5,240	5,735	2,289	2,395

[a](Kushibiki ve ark., 1999), [b](Weber, 2003), [c](Margueron ve ark., 2012), [d](Yang ve ark., 2013)

Yalıtkan malzemeler için, Born etkin yükler (BEC) kristal örgü dinamiğinde temel bir rol oynar. BEC, iyonik yer değiştirmelerden dolayı elektronik polarizasyondaki değişimin bir ölçüsüdür. Rombohedral kristal

yapısında BEC'ler [1 1 1] doğrultusunda verilen dinamik tepki ile tanımlanır. Li, Ta ve O atomlarının iyonik yük değerleri sırasıyla +1, +5 ve -2'dir. FE-LT ve PE-LT'nin hesaplanan BEC tensörü Çizelge 4.8 de verilmiştir. Çizelgeden görüleceği gibi LT'nin her iki fazında hesaplanan BEC tensöründe Ta ve O atomlarının oldukça anizotropik olduğu görülmektedir. Buna karşın, Li atomlarının BEC'leri her iki faz için de neredeyse izotropik olup, tensörlerin köşegen elemanları, Li atomunun yük değerine yakın bir değer almaktadır. Atomların iyonik yük değerleri, hesaplanan BEC'ler karşılaştırıldığında Ta ve O atomlarının BEC'lerinin Li atomlarınınkinden nispeten daha anormal olduğu görülmektedir. Her iki fazda Li atomu dışında, FE-LT'nin BEC'lerinin anomalisi PE-LT'den daha küçüktür. Hesaplan Li atomunun BEC'i tamamen iyonlaşmış bir konfigürasyona yakın olup, yaklaşık olarak yük değerini (+1) taşımaktadır. Buna karşın, Ta ve O atomlarının büyük BEC'leri bağ uzunluğu değişirken, Ta-O bağı boyunca güçlü bir dinamik yük değişimi meydana gelmektedir. Büyük BEC'ler, Ta 5p – O 2p durumları arasında hibridleşmenin olduğunu doğrulamakta olup, Ta - O bağının kovalent bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Çizelge 4.8'deki PE ve FE fazlarındaki atomların BEC yüklerinin aldığı değerler karşılaştırılırsa, FE fazındaki BEC'lerin değerlerinin azaldığı görülür. Benzer bir durum $LiNbO_3$ 'ün ferroelektrik ve paraelektrik fazında da gözlenmiştir (Veithen ve Ghosez, 2002).

4.7. Fonon Dağınım (Dispersiyon) Eğrileri ve Durum Yoğunluğu

FE- ve PE-LT kristallerinin fonon dağınım ve durum yoğunlukları, yoğunluk fonksiyonel teorisindeki ab initio metodu ile incelendi. Hesaplamalarda ab initio kodu olarak PHONON (Parlinski, 2007) yazılım programı kullanıldı.

Çizelge 4.8. FE-LT ve PE-LT kristalinin Li, Ta ve O atomlarının Born etkin yük (BEC) tensörleri (atomik birimlerde)

Atom	**FE**	**PE**
Li^{+1}	$\begin{bmatrix} 1{,}175 & 0{,}171 & 0{,}0 \\ -0{,}171 & 1{,}175 & 0{,}0 \\ 0{,}0 & 0{,}0 & 1{,}043 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1{,}150 & 0{,}0 & 0{,}0 \\ 0{,}0 & 1{,}150 & 0{,}0 \\ 0{,}0 & 0{,}0 & 1{,}105 \end{bmatrix}$
Ta^{+5}	$\begin{bmatrix} 7{,}286 & -1{,}555 & 0{,}0 \\ 1{,}555 & 7{,}286 & 0{,}0 \\ 0{,}0 & 0{,}0 & 7{,}360 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 7{,}745 & -1{,}755 & 0{,}0 \\ 1{,}755 & 7{,}745 & 0{,}0 \\ 0{,}0 & 0{,}0 & 8{,}476 \end{bmatrix}$
O^{-2}	$\begin{bmatrix} -2{,}387 & -1{,}089 & 1{,}027 \\ -1{,}132 & -3{,}256 & 1{,}583 \\ 1{,}061 & 1{,}543 & -2{,}802 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -2{,}358 & -1{,}053 & 1{,}057 \\ -1{,}053 & -3{,}574 & 1{,}831 \\ 1{,}099 & 1{,}904 & -3{,}194 \end{bmatrix}$

İlk önce kristallerin ait olduğu uzay grupları, optimize edilmiş örgü parametreleri, atomların konumları, optik dielektrik sabiti (ε^{∞}) ve Born efektif yükleri göz önüne alınan kristaller için PHONON programının ilgili kısmına kaydedildi. Hellman- Feynman kuvvetlerini hesaplamak için atomların 0,03 Å'luk yer değiştirmelere izin verildi. Ayrıca *x*, *y* ve *z* yönlerinde pozitif ve negatif yer değiştirmeler dikkate alındı. Ferroelektrik ve paraelektrik fazlar için PHONON programında 2 × 2 × 2 'lik süper hücreler oluşturuldu. Direkt metot da Hellmann–Feynman kuvvetleri, süper hücredeki atomlar arasında oluşan süper hücrenin kuvvet sabitlerini hesaplamak amacı ile kullanılır. Süper hücre kuvvet sabitleri, süper hücrenin periyodik sınır şartlarını hesaba katar. Hellmann-Feynman kuvvetleri periyodik sınır şartlarındaki süper hücreden hesaplanır. Kristaller için Hellman-Feynman kuvvetleri hesaplamak için bir ab initio program olan VASP yazılımı kullanıldı. Hellman-Feynman kuvvetlerini hesaplamak için PAW - GGA

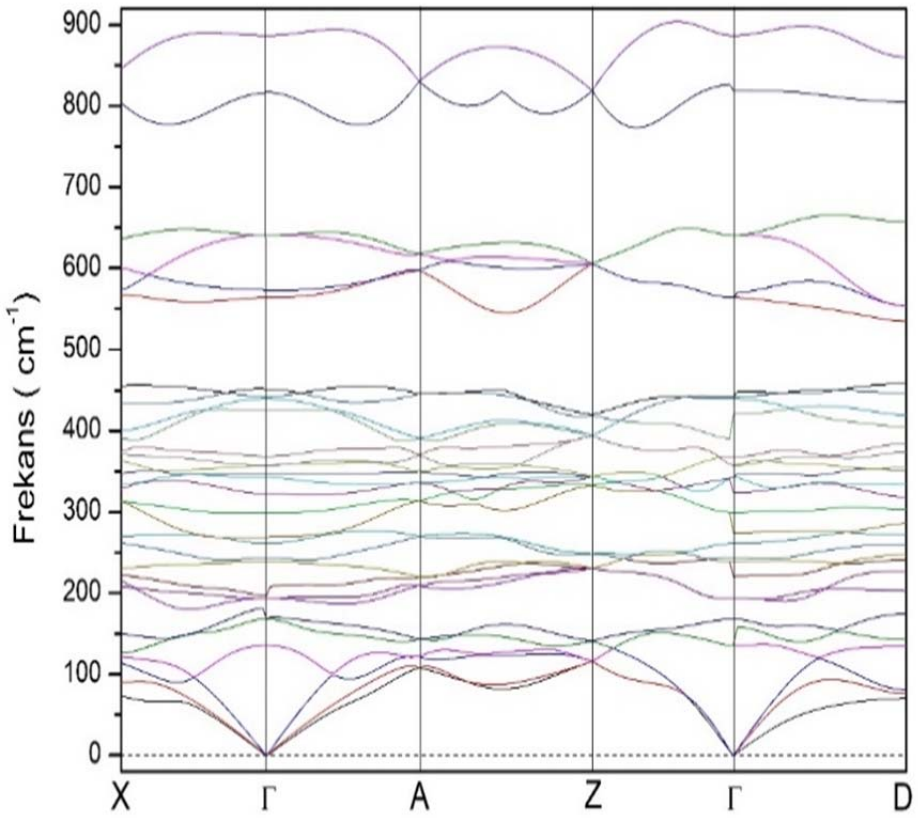
yaklaşımı kullanılmış olup, Brillouin bölgesinde özel *k* noktalarının üretimi için Monkhorst-Pack yöntemi ile kristal yapılar için 8 × 8 × 8 Monkhorst-Pack örgü ağı seçilmiştir. VASP yazılımıyla hesaplanan Hellman-Feynman kuvvetleri PHONON programına yerleştirilerek fonon dağınım ve durum yoğunlukları hesaplandı. Metalik olmayan kristallerde, etkin iyonik yükler kızıl ötesinde etkin olan kipleri boyuna optik (LO) ve enine optik (TO) bileşenlere ayırır. Brillouin bölgesinin merkezinin $k = 0$ daki dalga vektörü Γ noktasında LO ve TO bileşenlerine ayrılmadan önce tüm indirgenemez gösterimler TO olarak bulunur (Parlinski, 2007). Süper hücre kristalin simetrisini azaltmazsa, indirgenemez gösterim kristalin nokta grubunun terimiyle verilir.

FE- ve PE-LT kristalinin birim hücresinde 10 atom bulunmakta olup, PHONON programında 2 x 2 x 2 'lik süper hücre (80 atom) kuruldu. LT kristalinin her bir dalga vektörü için 30 adet fonon kipi bulunmaktadır. Bunlardan 1 tanesi boyuna akustik (LA), 2 tanesi enine akustik (TA), 18 tanesi TO ve 9 tanesi LO kipidir. Ferroelektrik LT kristalinin yüksek simetri noktaları doğrultusunda hesaplanan fonon dağınım ve durum yoğunluğu eğrileri şekil 4.9 ve şekil 4.10'da gösterilmektedir. Şekil 4.9'den görüldüğü gibi tüm *k* noktaları boyunca frekans değerleri pozitiftir. Bu durum bize ferroelektrik LT'ün dinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. FE-LT kristalinin fonon DOS ve PDOS şekil 4.10'dan görüldüğü gibi düşük frekanslarda (0-180 cm^{-1}) Ta iyonlarının hareketinin baskın olduğu görülmektedir. Bu durum Ta atomunun atomik kütlesi büyük olmasından kaynaklanır. 180-390 cm^{-1} aralığında Li atomlarının titreşimlerinin etkin olduğu görülmektedir. Yüksek frekanslarda ise Li atomları titreşim yapmamaktadır. Bu etki, Li atomlarını içeren kuvvet sabitlerinin küçük değerler almasının sonucudur. 180 - 460 cm^{-1} aralığında O atomlarının titreşimleri hem Ta hem de Li atomlarından daha baskındır. Yüksek frekans bölgesinde ise O atomlarının titreşimleri baskın olmaktadır.

FE-LT kristalinin Γ noktasındaki fononların titreşim kipleri *R3c* (#161) nokta grubunun indirgenemez gösterimiyle sınıflandırılır. Grup teorisine göre Γ noktasında bu nokta gruplarının kiplerinin simetrisi (Kroumova ve ark., 2003),

$$\Gamma(R3c) = 4A_1\,(\mathrm{IR+RM}) + 5A_2 + 9E\,(\mathrm{IR+RM})$$

olarak verilmektedir. Γ noktasında A_1 ve E kipleri RM ve IR de aktiftir. Buna karşın A_2 ise IR ve RM de gözlenmez. Ferroelektrik fazda Γ noktasında hesaplanan TO fonon kiplerinin frekansları literatürdeki değerleriyle birlikte Çizelge 4.9' da verilmiştir. Frekans değerlerinin hepsi pozitiftir. Γ noktasında hesapladığımız A_1 ve E kipleri literatürdeki değerleriyle ölçüm yöntemi ve hesaplamadaki yaklaşımlardan dolayı belli oranda birbirleriyle uyumludur.



Şekil 4.9. FE - LT kristalinin fonon dağınım eğrisi

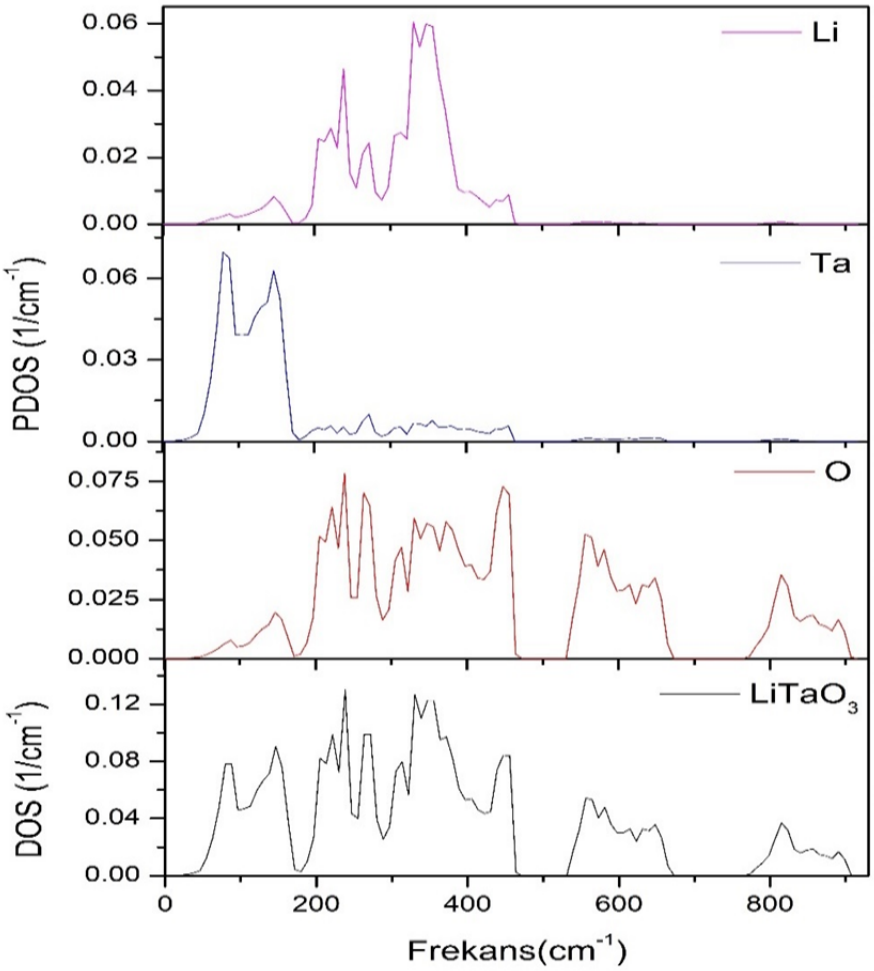
PE-LT kristalin yüksek simetri noktaları doğrultusunda hesaplanan fonon dağınım ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Şekil 4.11'den görüldüğü gibi tüm *k* noktaları boyunca A_{2u} ve Γ-Z doğrultusunun bir kısmı dışında A_{2g} fonon dağılımları negatif frekans değerleri vermektedir. A_{2u} kipleri, Paraelektrik ↔ Ferroelektrik faz geçişinden sorumludur. Aynı zamanda LT kristalindeki simetri azalması *R(-3c)* → (Γ, A_{2u}) → *R3c* şeklinde gösterilebilir. Yumuşak kiplerin işaret ettiği yer değiştirmelerden dolayı kristal kararsızdır. FE- ve PE-LT kristalinin fononlarının dağılımı $LiNbO_3$ kristalinin fonon dağılımına benzemektedir (Parlinski ve ark., 2000). Şekil 4.12'dan görüleceği gibi PE-LT kristalinin fonon DOS ve PDOS'ları, negatif frekans değerleri göz ardı edilirse

ferroelektrik fazdaki fonon DOS ve PDOS'larına benzemektedir. Ferroelektrik fazdan farklı olarak Li, Ta ve O atomları negatif fonon durum yoğunluğu vermesidir. -200 - 0 cm^{-1} arasında en büyük fonon durum yoğunluğunu Li atomları vermektedir. 0 - 200 cm^{-1} arasında Ta atomları, 400-450 cm^{-1} arasında Li atomları, 200 - 400 cm^{-1} ve 450 - 600 cm^{-1} arasında ise O atomlarının hareketi baskındır.

Grup teorisine göre paraelektrik fazdaki LT'ın Γ noktasındaki TO kipleri aşağıdaki gibi sınıflandırılır (Kroumova ve ark., 2003):

$$\Gamma(R\text{-}3c) = A_{1g}\ (\mathrm{RM}) + 3A_{2g} + 4E_g\ (\mathrm{RM}) + 2\ A_{1u} + 3\ A_{2u}\ (\mathrm{IR}) + 5E_u\ (\mathrm{IR})$$

Γ noktasında A_{1g} ve E_g kipleri RM, buna karşın A_{2u} ve E_u kipleri ise IR de aktiftir. Γ noktasında hesaplanan TO kiplerinin değerleri Çizelge 4.10 da verilmiştir. Aynı zamanda, deneysel olarak 900 K de ölçülen (Raptis, 1988) RM'de aktif olan 4 E_g ve A_{1g} kiplerinin deneysel değerleri de Çizelge 4.10 da verilmiştir. Hesapladığımız E_g ve A_{1g} değerleri deneysel olarak 900 K de ölçülen değerlerden oldukça farklılık göstermesinin nedeni bazı fonon kiplerinin sıcaklığa çok fazla bağlı olmasıdır(Raptis, 1988). Biz hesaplamalarımızı temel durum olan 0 K de yaptık. A_{2u} ve A_{2g} kipleri negatif frekans değerleri almaktadır. Bu kipleri karşılaştıracağımız deneysel ve teorik sonuçlar bulunmamaktadır.



“

Şekil 4.10. FE-LT kristalinin toplam, Li, Ta ve O atomlarının parçalı fonon durum yoğunlukları

Çizelge 4.9. FE-LT kristalinin Γ noktasında hesaplanan ve literatürdeki TO titreşim kiplerinin frekans (cm^{-1}) değerleri

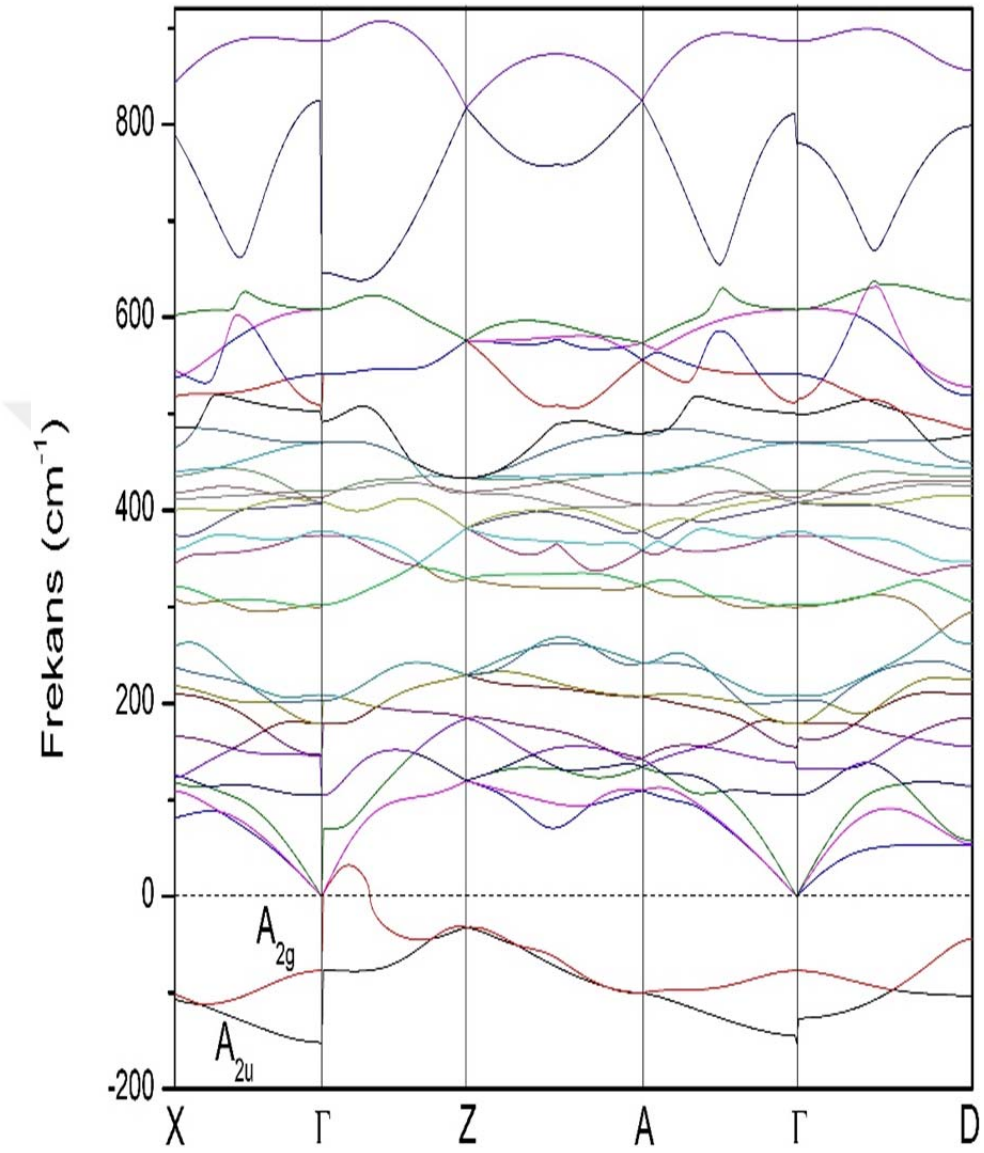
Simetri Tipi	Kip Frekansı				
	Bu çalışmada	Ref[a]	Ref[b]	Ref[c]	Ref[d]
E	135,6	142		142	142
A_2	168,1				
E	193,8	207		142	180
A_1	196,6	206	200	203	201
E	239,0	278		207	206
A_1	243,8	256	242	252	253
A_2	261,2				
E	299,4	311		314	241
E	342,6	380		314	316
A_1	346,7	357	348	356	356
E	357,4	463		355	383
A_2	368,5				
A_2	439,5				
E	442,1	592		382	462
E	563,8	659		463	597
A_1	573,3	600	577	597	597
E	640,9	865		592	597
A_2	886,9				

[a](Suda ve ark., 2009), [b] (Sanna ve ark., 2013), [c] (Raptis,1988), [d](Repelin ve ark.,1999)

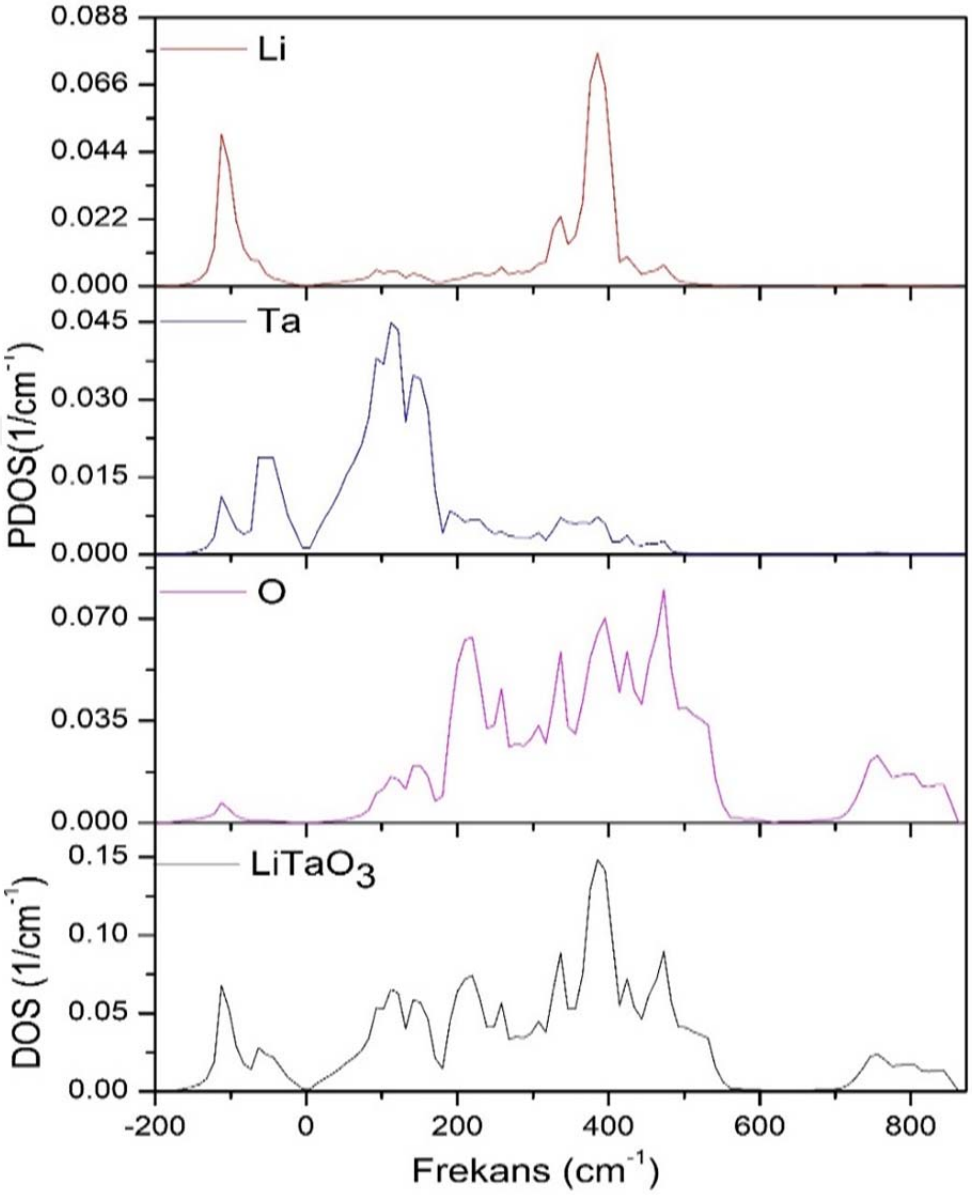
Çizelge 4.10. PE-LT kristalinin Γ noktasında hesaplanan ve literatürdeki TO titreşim kiplerinin frekans (cm^{-1}) değerleri

Simetri Tipi	Kip Frekansları		Simetri Tipi	Kip Frekansları	
	Bu çalışmada	Ref[a]		Bu çalışmada	Ref[a]
A_{2u}	-151,7		A_{1u}	379,0	
A_{2g}	-77,1		E_g	409,0	197
E_u	104,7		E_u	413,0	
A_{2u}	145,2		A_{2g}	420,6	
E_g	178,7	136	E_g	470,2	365
E_u	202,4		A_{2u}	503,0	
A_{1u}	208,6		E_u	540,8	
E_u	302,4		E_g	608,1	457
A_{1g}	374,0	337	A_{2g}	886,7	

[a](Raptis,1988)



Şekil 4. 11. PE-LT kristalinin fonon dağınım eğrisi



Şekil 4.12. PE-LT kristalinin toplam, Li, Ta ve O atomlarının parçalı fonon durum yoğunlukları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ab initio metodu kullanılarak FE- ve PE-LT malzemelerinin DFT tabanlı VASP yazılım programı kullanılarak yapısal, elektronik bant yapısı, DOS, PDOS, mekanik ve örgü titreşim özellikleri araştırıldı. Elde edilen bütün sonuçlar literatürdeki mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla kıyaslanmış olup, genel olarak elde edilen sonuçlar literatürdeki mevcut sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür. Bu çalışmayla;

- DFT-GGA-PW91 yaklaşımı kullanılarak FE- ve PE-LT malzemelerinin hesaplanan örgü sabitleri, atomların birim hücredeki konumları ve rhombohedral açıları mevcut literatürdeki deneysel değerleriyle karşılaştırıldığında çok iyi uyumlu oldukları görüldü.
- Doğal ortam basıncında, temel durum toplam enerji hesaplamaları FE-LT'nin PE-LT'den daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.
- Bant yapı hesaplamalarıyla, her iki fazın da dolu O 2p-Ta 5d ve boş O 2p-Ta 5d durumları arasında dolaylı bir bant aralığına ve Γ- Γ noktaları arasında ise doğrudan bir bant aralığına sahip olduğu bulunmuştur. FE-LT'den PE-LT'ye faz geçişinde, yasak enerji aralığı azalır. Fakat PE-LT durumunda valans bandının genişliği artar. Her iki fazın bant yapısındaki küçük değişiklikler, ferroelektrik fazdaki kendiliğinden (spontan) polarizasyonun varlığı ile ilgilidir.
- Her iki fazda DOS ve PDOS'tan, kovalent özelliği sergileyen Ta 5d ve O 2p durumları arasında bazı atomik orbitaller hibritleşmektedir. Sonuçlar, her iki fazdaki bağlanma yapısının iyonik ve kovalent karakterlerin bir karışımı olduğunu göstermektedir.
- FE- ve PE-LT mekanik olarak kararlıdır ve mekanik kararlılığı sınırlayan parametre kesme modülüdür ($B > G$).

- Hesaplanan Vickers sertliği, her iki fazda da LT'nin bir süper sert malzeme olmadığını göstermektedir.
- Hesaplanan B_H/G_H ve Possion oranı (υ) dikkate alındığında, FE- ve PE-LT iyonik ve kırılgan bir yapıya sahiptir.
- Hesaplanan anizotropik davranışlar, FE-LT'nin sıkıştırılabilirlikte, kaymaya göre daha az anizotropik olduğu, diğer taraftan, PE-LT'nin ise bu durumun tersi bir durum olduğu gözlenmiştir.
- FE- ve PE-LT, {1 0 0} kristallografik düzlemde kayma anizotropisini gösterirken, {0 0 1} düzleminde ise izotropiktir. Özellikle, bir eksen boyunca lineer hacim modülü, her iki fazda da *a*-eksenine kıyasla *c*-ekseni boyunca daha küçüktür. Ayrıca, evrensel elastik anizotropi endeksi, LT'nin her iki fazda daha düşük derecede bir elastik anizotropiye sahip olduğunu gösterir.
- Hesaplamalarımız, her iki fazın da oldukça sert bir örgüye sahip olduklarını ve bu nedenle iyi bir ısı iletkenliği göstermek için nispeten yüksek bir Debye sıcaklık değerine sahip olduğunu göstermiştir.
- Optik dielektrik sabiti, statik dielektrik sabiti ve kırılma indisinin değerleri ferroelektrik fazdan paraelektrik faza geçişte artmaktadır.
- Li atomunun BEC'i yaklaşık olarak yük değerin (+1) iken Ta ve O atomlarının BEC değerleri yük değerlerinden daha büyük değerler alır. Bu durum, Ta-O bağı boyunca güçlü bir yük değişiminin meydana geldiğini gösterir. Büyük BEC'ler, Ta 5p - O 2p durumları arasında hibritleşmenin olduğunu doğrulamaktadır. Aynı zamanda, Ta - O bağının kovalent bir yapıya sahip olduğunu gösterir.
- FE- ve PE-LT kristalin yüksek simetri noktaları doğrultusunda hesaplanan fonon dağınım eğrileri göstermektedir ki tüm *k* noktaları boyunca FE-LT'de frekans değerleri pozitif, buna karşın PE-LT tüm *k* noktaları boyunca A_{2u} ve Γ-Z doğrultusunun bir kısmı dışında A_{2g} fonon dağılımları

negatif frekans değerleri vermektedir. Bu negatif değerler yumuşak kip olup, PE-LT kristalinin dinamik olarak kararsız olduğunu gösterir.

- LT'nin her iki fazda fonon DOS ve PDOS'ları incelendiğinde PE-LT'nin negatif frekans dışında benzer davranış sergilemektedirler. Düşük frekanslarda Ta iyonlarının hareketinin baskın olup, bu durum Ta atomunun atomik kütlesi büyük olmasından kaynaklanır. Yaklaşı 200-400 cm^{-1} aralığında Li ve O atomlarının titreşimlerinin etkin olduğu görülmektedir. Yüksek frekans bölgesinde ise O atomlarının titreşimleri baskın olmaktadır.
- Aktif yumuşak kip A_{2u} IR 'de aktif olup, Γ noktasında enine ve boyuna birleşenlerine ayrılır. Enine birleşen düşük frekansdadır ve Paraelektrik ↔ Ferroelektrik faz geçişinden sorumludur. Aynı zamanda LT kristalindeki simetri azalması $R(-3c) \rightarrow (\Gamma, A_{2u}) \rightarrow R3c$ şeklinde gösterilebilir. PE-LT fonon dağınım eğrisinde görülen yumuşak kipler bu malzemenin dinamik olarak kararsız olduğunu gösterir.
- Elde edilen bütün fiziksel büyüklükler mevcut deneysel ve teorik değerlerle karşılaştırıldı.

Bu tez çalışmasında hesaplanan fiziksel nicelikler literatüre önemli katkılar sunmuştur. Bununla birlikte, asıl katkı PE-LT malzemesinin hesaplanan mekanik ve dinamik özellikleri ilk defa bu çalışmada yapılmıştır.

LT malzemeleri birçok elektronik ve optik uygulamalarda kullanılan veya kullanılabilecek özelliklere sahip yalıtkan malzemelerdir. LT'nin yasak enerji aralığını deneysel değerlere daha yakın hesaplayacak yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu konuda teorik olarak yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada kullandığımız yöntemleri göz önüne alırsak, sonuçların iyileştirilmesi için birim hücre yerine çok fazla atomla hesap yapılabilen süper hücrelerin oluşturulmasıyla belli oranda sağlanabilir.

Öte yandan, hesaplanan bant aralıklarının doğruluğunu arttırmak için standart DFT'nin yerine Heyd, Scuseria ve Ernzerhof (HSE), Green fonksiyon yaklaşımı (GW), PBE0, B3LYP, LDA+ Hubbard(U) ve GGA+ Hubbard(U) gibi hibrit yöntemler kullanılabilir. Fakat bu hibrit yöntemlerde hesaplama yapabilmek için işlemci ve RAM kapasitesi yüksek süper bilgisayarlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu tez çalışmasında LT kristallerinin iki fazı üzerine yapılan araştırmalardan bir kısmı makale ve bilimsel toplantılarda sunulmuştur.

- F. TOKSOY & S. CABUK, DFT - based study of electronic structures and mechanical properties of $LiTaO_3$: ferroelectric and paraelectric phases, PHILOSOPHICAL MAGAZINE (2017) 97 (28), 2469-2483.
- F. TOKSOY, S. ÇABUK, Physical properties of $LiTaO_3$: ferroelectric and paraelectric phases. 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union, İSTANBUL, TÜRKİYE, 24-27 Ağustos 2015, pp.497-497

KAYNAKLAR

Abrahams, S. C., Buehler, E., Hamilton, W.C. and Laplaca, S. J., 1972. Ferroelectric Lithium Tantalate - III. Temperature Dependence of the Stiwcture in the Ferroelectric Phase and Paraelectric Structure at 940 K. J. Phys. Chem. Sol. 34 :521-532.

Andrushchak, A. S., Mytsyk, B. G., Laba, H. P., Yurkevych, O. V., Solskii, I. M., Kityk, A. V., and Sahraoui, B., 2009. Complete Sets of Elastic Constants and Photoelastic Coefficients of Pure and MgO-doped Lithium Niobate Crystals at Room Temperature. J. Appl. Phys. 106:073510-6.

Blachowicz, T., 2000. Study of the Elastic Properties of the Lithium Tantalite Crystal by the Brillouin Laser Light Scattering. Archives of Acoustics 25:23-34.

Blöchl, P.E., 1994. Projector Augmented-wave Method. Phys. Rev. B 50:17953-17979.

Blöchl, P.E., Jepsen, O., Andersen, O.K., 1994. Improved Tetrahedron Method for Brillouin-zone Integrations. Phys. Rev. B 49:16223-16232.

Cabuk, S. and Mamedov, A. M., 1999. Urbach Rule and Optical Properties of the $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$. J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 1:424-427.

Cabuk, S., 2009. First-principles Study of the Electronic, Linear and Nonlinear Optical Properties of $Li(Nb,Ta)O_3$. J. of Optoelectronics and Advanced Materials 11(3) : 280 – 288.

Cabuk, S., 2009. Non-linear Optical Susceptibilities and Electro-optic Tensor of Some Ferroelectrics: First Principle Study. Inter. J. Phys. B 27:1-14.

Cabuk, S. and Simsek, S., 2010. First-principle Calculations of the Linear and Nonlinear Optical Properties of $LiTaO_3$. Phys. Scr. 81:055703-8.

Cabuk, S., 2012. The Nonlinear Optical Susceptibility and Electro-Optic Tensor of Ferroelectrics: First-principle Study. Cent. Eur. J. Phys. 10(1):239-252.

Caciuc, V., Postnikov, A. V., 2001. Ab Initio Zone-center Phonons in $LiTaO_3$: Comparison to $LiNbO_3$. arxiv:cond-mat/0105248v1 [cond-mat.-sci] 6s.

Callister,W. D., Rethwisch, D. G., 2011. Materials Science and Engineering. John Wily and Sons Pres, 967s.

Cochran, W., 1959. Crystals Stability and the Theory of Ferrelectricity. Phys. Rev. Lett. 3 (9): 412-414.

Cohen, M.L., Chelikowsky, J.R., 1988. Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors. Second Edition, Springer- Verlag, Germany, 264s.

Connetable, D. and Thomas, O., 2009. First-principles Study of the Structural, Electronic, Vibrational, and Elastic Properties of Orthorhombic NiSi. Phys. Rev. B 79: 094101-9.

Erdem, İ., 2015. Sn Bazlı Yarıiletken Malzemelerin İlk Prensipler Yöntemi İle Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi 105s.

Fermi, E. 1927. A Statistical Method for Determining Some Properties of the Atom. I, Rend. Accad. 6: 602-7.

Fermi, E.1928. A statistical Method for the Determination of Some Properties of Atoms. II. Application to the Periodic System of the Elements. Z. Phys., 48:73-79.

Fock, V. 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkorperproblems. Z.Phys. 61:126-148.

Fox, M., 2001. Optical Properties of Solids. Oxford University Press, 3064s.

Friedrich, M., Schindlmayr, A., Schmidt, W. G. and Sanna, S., 2016. $LiTaO_3$ Phonon Dispersion and Ferroelectric Transition Calculated from First-principles. Phys. Status Solidi B 253 : 683-689.

Ghosez, Ph., Michenaund, J.-P. and Gonze, X., 1998. Dynamical Atomic Charges: The Case of ABO_3 Compounds. Phys. Rev. B 58: 6224-6240.

Golesorkhtabar, R., Pavonea, P., Spitaler, J, Puschnig, P., Draxl, C., 2013. ElaStic: A Tool for Calculating Second-Order Elastic Constants From First Principles. Computer Physics Communications 184: 1861-1873.

Haines, J., Léger, JM. and Bocquillon, G., 2001. Synthesis and Design of Superhard Materials. Ann. Rev. Mater. Res. 31:1-23.

Hamann, D. R., Schlüter, M. and Chiang, C., 1979. Norm-conserving Pseudopotentials. Phys. Rev. Lett. 43:1494-1428.

Hartree, D. R. 1928. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Proc. Cambridge Philos. Soc. 24: 89-110.

He, W., Gao, X., Pang, L., Wang, D., Gao, N. and Wang, Z., 2016. First-principles Investigation of Vacancies in $LiTaO_3$. J. Phys.: Condens. Matter 28: 315501-8.

Hohenberg, P. and Kohn, W. 1964. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev., 136: B864.

Hsu, R., Maslen, E.N., du Boulay, D., Ishizawa, N., 1997. Synchroton X-ray Studies of $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$. Acta Crystallogr. B 53:420-428.

Hu, J., Misochko, O. V., Takahashi1, H., Koguchi, H., Eda1, T. and Nakamura, K. G., 2011. Ultrafast Zone-center Coherent Lattice Dynamics in Ferroelectric Lithium Tantalate. Sci. Technol. Adv. Mater. 12:034409-4.

Huband, S., Keeble, D. S., Zhang, N., Glazer, A. M., Bartasyte, A. and Thomas, P. A., 2017. Relationship Between the Structure and Optical Properties of Lithium Tantalate at the Zero-birefringence Point. J. Appl. Phys. 121: 024102-5.

Hushur, A., Gvasaliya, S., Roessli, B., Lushnikov, S. and Kojima1, S., 2007. Ferroelectric Phase Transition of Stoichiometric Lithium Tantalate Studied by Raman, Brillouin, and Neutron Scattering. Phys. Rev. B. 76: 064104-8.

Inbar, I. and Cohen, R.E., 1996. Comparison of the Electronic Structures and Energetics of Ferroelectric $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$. Phys. Rev. B. 53: 1193-1204.

Jones, R.O., Gunnarsson, O. 1989. The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects. Rev. Mod. Phys. 61: 689-746.

Kaxiras, E., Atomic and Electronic Structure of Solids. Cambridge University Press, UK, 679s.

Koroglu, U., Cabuk, S., Deligoz, E., 2013. Structural, Electronic, Elastic and Vibrational Properties of $BiAlO_3$: A First Principles Study. J. Alloys and Comp. 574 : 520–525.

Kresse, G., Furthmuller, J., 1996a. Efficiency of Ab-initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-wave Basis Set. Comput. Mater. Sci. 6 :15-50.

_____, 1996b. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-energy Calculations Using a Plane-wave Basis Set, Phys. Rev. B 54:11169-11186 ; more info of computer code VASP. See: http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp.

Kresse, G. and Joubert, D., 1999. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-wave Method. Phys. Rev. B. 59:1758-1775.

Kroumova E., Aroyo M. I, Perez Mato J. M., Kirov A., Capillas C., Ivantchev S. ve Wondratschek H., 2003. Bilbao Crystallographic Server: Useful Databases and Tools for Phase Transitions Studies. Phase Transitions. 7 (1- 2); 155-170.

Kushibiki, J-I., Takanaga, I., Arakawa, M. and Sannomiya, T., 1999. Accurate Measurements of the Acoustical Physical Constants of $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ Single Crystals. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control 46 (5):1315-1323.

Line, M.E. and Glass, A.M. , 1977. Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford, 217-241s.

Margueron, S., Bartasyte, A., Glazer, A. M., Simon, E., Hlinka, J., Gregora, I. and Gleize, J., 2012. Resolved E-symmetry Zone-centre Phonons in $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$. Journal of Appl. Phys. 111:104105-6.

Martin, R. M., 2004. Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, Cambridge, 624s.

Momma, K., Izumi, F. 2018. VESTA 3 for Three-dimensional Visualization of Crystal. Volumetric and Morphology Data, J. Appl. Crystallogr 44: 1272-1276.

Monkhorst, H., Pack, J. 1976. Special Points for Brillouin-zone Integrations. Phys. Rev. B 13: 5188-5192.

Nye, J. F., 1957. Physical Properties of Crystals. Clarendon Pres, Oxford, 315.

Page, Y.L. ve Saxe, P., 2020. Symmetry-general Least-squares Extraction of Elastic

Data for Strained Materials from Ab Initio Calculations of Stress. Phys. Rev.

B 65 : 104104-14.

Parlinski K., Li Z. Q., Kawazoe Y., 1997. First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic ZrO_2. Phys. Rev. Lett., 78: 4063-4066.

Parlinski, K., Li, Z. Q., Zawazone, Y., 2000. Ab Initio Calculations of Phonon in $LiNbO_3$. Phys. Rev. B 61: 272-278.

Parlinski, K., 2007. First-principle Lattice Dynamics and Thermodynamics of Crystals. Journal of Physics: Conference Series 92, 012009.

Parlinski, K., 2007. Phonon Software "Phonon Manual" http.//wolf.ifj.edu.pl/phonon.

Perdew, P., and Wang, Y., 1992. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-gas Correlation Energy. Phys. Rev. B 45:13244-13249.

Ravindran, P., Fast, L., Korzhavyi, P.A. , Johansson, B., Wills, J. and Erikson, O., (1998). Density Functional Theory for Calculation of Elastic Properties of Orthorhombic Crystals: Application to $TiSi_2$. J. Appl. Phys. 84:4891-4904.

Ranganathan S. I. ve M. Ostoja - Starzewski, (2008). Universal Elastic Anisotropy Index. Phys. Rev. Lett. 101: 055504-4.

Raptis, C., 1988. Assignment and Temperature Dependence of the Raman Modes of $LiTaO_3$ Studied over the Ferroelectric and Paraelectric Phases. Phys. Rev. B 38 : 10007-10019.

Repelin, Y., Husson, E., Bennani, F., Proust, C., 1999. Raman Spectroscopy of Lithium Niobate and Lithium Tantalate. Force Field Calculations. J. of Phys. and Chem. of Solids 60 : 819 - 825.

Rosenberg, H., 1978. The Solid State an Introduction to the Physics of Crystals for Students of Physics. Materials Science and Engineering. Clarendon Pres. Oxford, 145-156.

Sanna, S., Riefer, A., Neufeld, S., Schmidt, W. G., Berth, G., Rüsing, M., Widhalm, A., and Zrenner, A., 2013. Vibrational Fingerprints of $LiNbO_3$ - $LiTaO_3$ Mixed Crystals. Ferroelectrics 447 : 63-68.

Sanna, S., Neufeld, S., Rüsing, M., Berth, G., Zrenner, A. and Schmidt, W. G., 2015. Raman Scattering Efficiency in $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ Crystals. Phys. Rev. B 91: 224003-9.

Schreiber, E., Anderson, O. L., Soga, N., 1973. Elastic Constants and their Measurements. McGraw-Hill, New York, 102-105s.

Setyawan, W., Curtarolo, S., 2010. High-throughput Electronic Band Structure Calculations: Challenges and Tools. Computational Materials Science 49: 299-312.

Shein, I. R. and Ivanovskii, A.L., 2008. Elastic Properties of Quaternary Oxypnictides LaOFeAs and LaOFeP as Basic Phases for New 26-52 K Superconducting Materials From First Principles. Scripta Materialia 59:1099-1102.

Sholl, D. S., Steckel, J. A., 2009. Density Functional Theory : A Practical Introduction. Jonh Wily and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 253s.

Slater, J. C., 1930. Note on Hatree's Method. Phys. Rev. 35: 210-211.

Suda J., Kamishima O., Kawamura J. ve Hattori T., 2009. Strong Anharmonicity and Lattice Dynamics in $LiTaO_3$ by Raman spectroscopy. Journal of Physics: Conference Series 150 : 0522248 (1-4).

Suda J., 2011. Coupled Phonons and Transferred Energies between Raman Active Phonons for $LiTaO_3$ crystal. Chinese J. Of Phys. 49 (1): 341-348.

Tian, Y., Xu, B., Zhao, Z., 2012. Microscopic Theory of Hardness and Design of Novel Superhard Crystals. Int. J. of Refract. Met. Hard Mater. 33:93-106.

Timrov, I., Kampfrath, T., Faure, J., Vast, N., Ast, C. R., Frischkorn, C., Wolf, M., Gava, P. and Perfetti, L., 2012. Thermalization of Photoexcited Carriers in Bismuth İnvestigated by Time-resolved Terahertz Spectroscopy and Ab Initio Calculations. Phys. Rev. B 85:155139-8.

Toyoura, K., Ohta, M., Nakamura, A., and Matsunaga, K., 2015. First-principles Study on Phase Transition and Ferroelectricity in Lithium Niobate and Tantalate. J. Appl. Phys. 118: 064103-5.

Vanderblit, D, 1990. Soft Self-consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. Phys. Rev. B 41: 8887-8893.

Veithen, M. ve Ghosez, Ph., 2002. First-principles Study of the Dielectric and Dynamical Properties of Lithium Niobate. Phys. Rev. B 65 :214302-12.

Warner, A. W., Onoe, M. and Coquin, G. A., 1967. Determination of Elastic and Piezoelectric Constants for Crystals in Class (3m). J. Acoust. Soc. Am. 42: 1223-1231.

Weber, M.J., 2003. Handbook of Optical Materials. CRC Press LLC, 2000 N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida, USA, 499s.

Xu, Y., 1991. Ferroelectric Materials and Their Aplications. North-Holland, Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands, 377s.

Yamada, T., Iwasaki, H. and Niizeki, N., 1969. Piezoelectric and Elastic Properties of $LiTaO_3$: Temperature Characteristics. Jpn. J. Appl. Phys. 6: 1127-1132.

Yang, J., Long, J., and Yang, L., 2013. Firs-principle Investigations of the Physical Properties of Lithium Niobate and Lithium Tantalite. Physica B 425:12-16.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Adana'nın Feke ilçesine bağlı Bağdatlı köyünde doğdu. İlkokulu Kozan Atatürk ilkokulu'nda, ortaokulu Kozan İmam Hatip Ortaokulu'nda tamamladı. Lise eğitimine Kozan İmam Hatip Lisesi'nde başladı ve 1999 yılında Açıköğretim Lisesi'nde tamamladı. 2002 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ne girdi ve 2006 yılında mezun oldu. 2009 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.