

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Fehime Hayal GEÇİT

**LnScO₃(Ln = Eu, La, Nd, Sm, Pr, Tb) BİLEŞİKLERİNİN
ELEKTRONİK, MEKANİK, DİNAMİK VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ: AB INITIO HESABI**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA-2022

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**LnScO₃(Ln=Eu, La, Nd, Sm, Pr, Tb) BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK,
MEKANİK, DİNAMİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ:
AB INITIO HESABI**

Fehime Hayal GEÇİT

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
Yıl: 2022, Sayfa: 189
Jüri : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
: Prof. Dr. Cebirail GÜMÜŞ
: Prof. Dr. Ramazan BİLGİN
: Prof. Dr. Mustafa GÜNEŞ
: Doç. Dr. Tahsin ÖZER

Bu tez çalışmasında, nadir-toprak skandiyumlu LnScO₃ (Ln = Eu, La, Nd, Pr, Sm, Tb) bileşiklerinin ortorombik yapıda yapısal, elektronik, mekanik, titreşim, termodinamik ve optik özellikleri GGA ve GGA+U yaklaşımları ile ab initio metodu kullanılarak incelendi. LnScO₃ bileşiklerinin fiziksel büyüklükleri Hubbard-U düzeltme parametre değerine ($0 < U \leq 10$ eV) bağımlılığı detaylı olarak incelenmiştir. Durum yoğunluğu ve elektronik bant yapısı hesaplamaları, LnScO₃ bileşiklerinin yalıtkan bir malzeme olduğunu ve Γ - Γ noktasında doğrudan elektronik bant aralığına sahip olduğunu göstermiştir. GGA (+U) hesaplaması, Sc-3d ve O-2p durumları arasında güçlü bir hibritleşmenin olduğunu gösterir. Nadir-toprak (Ln)-5d durumları bu hibritleşmeye bir miktar katkıda bulunmaktadır. Elektronik yük dağılımı, (P)DOS ve BEC hesaplama sonuçları, LnScO₃ bileşiklerinin bağlanma davranışının kovalent ve iyonik doğanın bir kombinasyonu olduğunu göstermektedir. Hesaplanan elastik sabitler, bu bileşiklerin mekanik kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir. Elastik sabitler kullanılarak hem GGA hem de GGA+U'da hacim, kayma ve Young modülü, Poisson oranı, anizotropi faktörü, ses hızı ve Debye sıcaklığı hesaplanmıştır. Bileşiklerin fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunlukları hesaplanmış olup, bileşiklerin tüm fonon titreşim kipleri Brillouin bölgesinde pozitif olmasından dolayı bu bileşikler dinamik olarak kararlıdır. Bileşiklerin entropi, ısı kapasitesi, iç enerji ve serbest enerji gibi termodinamik özellikler incelenmiştir. Sonuçlarımız, GGA hesaplamalarında Hubbard-U teriminin uygulanmasından yapısal ve elektronik özelliklerin etkilendiğini ve hesaplanan örgü sabitlerinin, bağ uzunluğu ve bağ açılarının deneysel değerlerden daha fazla saptığını, elektronik bant aralığının ise deneysel değerlere yaklaştığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Nadir-toprak skandiyumlu bileşikler, GGA+U, Elastik Sabitler, Termodinamik Özellikler, Fonon, Optik Sabitler, Bağ Uzunluğu

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF ELECTRONIC, MECHANICAL, DYNAMIC AND OPTICAL PROPERTIES OF LnScO_3 ($\text{Ln} = \text{Eu, La, Nd, Sm, Pr, Tb}$) COMPOUNDS : AB INITIO CALCULATION

Fehime Hayal GEÇİT

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
Year:2022, Pages: 189
Jury : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
: Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
: Prof. Dr. Ramazan BİLGİN
: Prof. Dr. Mustafa GÜNEŞ
: Assoc. Prof. Dr Tahsin ÖZER

In this thesis, the structural, electronic, mechanical, vibrational, thermodynamic and optical properties for rare-earth scandate LnScO_3 ($\text{Ln} = \text{Eu, La, Nd, Pr, Sm, Tb}$) compounds in orthorhombic structure were investigated using ab initio method within GGA and GGA+U approaches. The dependence of the physical quantities of LnScO_3 compounds on the Hubbard-U correction parameter value ($0 < U \leq 10$ eV) was examined in detail. The density of state and electronic band structure calculations showed that LnScO_3 compounds are an insulating material and have a direct electronic band gap at the Γ - Γ point. The GGA (+U) calculations show that there is strong hybridization between the Sc-3d and O-2p states. Rare-earth (Ln)-5d states contribute somewhat to this hybridization. The electronic charge distribution, (P)DOS and BEC calculation results show that the binding behavior of LnScO_3 compounds is a combination of covalent and ionic nature. The calculated elastic constants show that these compounds have mechanical stability. Bulk, shear and Young's modulus, Poisson's ratio, anisotropy factor, sound velocity and Debye temperature were calculated for both GGA and GGA+U using elastic constants. The phonon dispersion curves and phonon state densities of the compounds were calculated and since all phonon vibrational modes of the compounds are positive in the Brillouin region, these compounds are dynamically stable. Thermodynamic properties of compounds such as entropy, heat capacity, internal energy and free energy were investigated. Our results show that the structural and electronic properties are affected by the application of the Hubbard-U term in GGA calculations and the calculated lattice constants, bond length and bond angles deviate more from the experimental values, while the electronic band gap approaches the experimental values.

Key Words: Rare-earth Scandate Compounds, GGA+U, Elastic Constants, Thermodynamic Properties, Phonon, Optical Constants, Band Length

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Geçiş metalleri ve nadir toprak elementleri valans kabuklarındaki kısmi dolu olan d ve f orbitallerine sahiptir. Bu elektronlar arasında yüksek korelasyon vardır. Yerel yoğunluk yaklaşım (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşım (GGA) fonksiyonellerinin potansiyelleri yörüngeden bağımsız olmasından dolayı d ve f elektronlarındaki yüksek korelasyonu tam olarak tanımlayamamaktadır ve yapıların elektronik durumlarını betimlemekte yetersiz kalmaktadır (German E. ve ark., 2017, Li Z. ve ark., 2018). Özellikle bu yörüngelerin tam dolu olmadığı durumlarda problem daha da artmaktadır. Bunun sonucu olarak lokalize durumların bant yapısı içindeki konumları olması gereken enerji seviyesinden yukarıda ve bant aralığı değerleri olduğundan küçük hesaplanmaktadır. Standart yoğunluk fonksiyonelinin (DFT) bu eksikliğini gidermek için çeşitli hibrit yöntemler geliştirilmiştir. Bu eksik tanımlamaların üstesinden gelebilmek için bir çeşit enerji düzeltmesi eklenmiş olan GGA+Hubbard (U) yöntemi bu tez çalışmasında kullanılmıştır. Bu yöntemde bir kristal örgüdeki elektronların tüm özellikleri iki terime indirgenir. Örgü alanları veya orbitaller arasındaki elektron transferini tanımlayan kinetik bir terim ve iki elektron aynı yörüngeyi işgal ettiği takdirde sabit bir enerji ekleyen yerinde Coulomb itme terimi (U)'dir (Castleton ve ark., 2007).

Lantanit skandiyumları LnScO_3 ($\text{Ln} = \text{Eu, La, Nd, Pr, Sm, Tb}$) Pnma (#62) uzay grubunda yer alan ve birim hücresinde 20 atom bulunan, ortorombik yapıdaki bileşiklerdir. Bu tez çalışmasında LnScO_3 bileşiklerinin elektronik, optik, mekanik ve termodinamik özellikleri araştırıldı. Yapılan hesaplamalarda elektron-iyon etkileşimi için PAW metodu kullanılmış olup GGA ve GGA+U metodu uygulandı. GGA+U, bileşiklerin Sc- d ve Ln- d orbitallerine uygulandı. Hesaplamalar için yoğunluk fonksiyonel teorisi kapsamında ab initio yöntemine dayanan VASP kodu, fonon ve termodinamik özellikleri hesaplamaları için VASP-PHONON ortak bilgisayar yazılım kodları kullanılarak hesaplamalar yapıldı.

Ortorombik kristal yapısındaki LnScO_3 bileşiklerinin geometrik optimizasyonu yapılarak örgü parametreleri ve atomik konumları GGA metoduyla belirlendi. Örgü parametreleri literatürdeki deneysel değerler ile karşılaştırıldığında yüzde hata oranı %1 altındadır. Bileşiklerin örgü parametrelerinin Hubbard (U) düzeltme parametresine ($U_{\text{eff}} = 1-10$ eV) bağımlılığında incelendi. LnScO_3 bileşiklerinin örgü sabitleri U_{eff} bağılı olarak lineer olarak artmaktadır.

GGA ve GGA+U metoduyla bileşiklerin ScO_6 oktahedron ve LnO_8 polyhedronda atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve Sc-O-Sc bağ açıları hesaplandı. Sc-O-Sc bağ açıları yardımıyla ScO_6 oktahedralinin eğilim açısı belirlendi. Ayrıca atomların iyon yarıçapları ve bağ uzunlukları kullanılarak Goldschmidt tolerans faktörleri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler literatürde belirtilen ortorombik yapıdaki perovskitlerin Goldschmidt tolerans faktör aralığına (0,71-0,9) düşmektedir. Bu durum, üzerine araştırma yaptığımız bileşiklerin kristal yapılarının ortorombik yapıda olduğunu göstermektedir. Ortalama bağ uzunluğu, oktahedral eğilim açısı ve tolerans faktörünün U_{eff} bağılılığı da araştırıldı.

LnScO_3 bileşiklerinin elektronik bant yapısı hesaplamaları göstermektedir kiiletim bandının minimum noktası ile valans bandının maksimum noktası $\Gamma \rightarrow \Gamma$ simetri noktalarına düşmesinden dolayı, bu bileşiklerin direk bant aralığına sahiptirler. Bileşiklerin bant aralığı optimal olarak belirlediğimiz U_{eff} değerine kadar artmakta, daha sonra ise azalmaktadır. Ayrıca, toplam (DOS) ve parçalı (PDOS) durum yoğunlukları bütün bileşiklerde Sc-*d* ile O-*p* durumları arasında bir hibritleşmesinin olduğu ve bu hibritleşmeye bir miktar Ln-*d* durumlarının katkı sağladığı görülmüştür.

LnScO_3 bileşiklerinin elastik sabitleri zor-zorlama ilişkisinden faydalananarak hesaplandı. Bütün bileşiklerin bağımsız elastik sabitleri Born kararlılık kriterini sağladığından LnScO_3 bileşikleri mekanik olarak kararlıdır. Elastik sabitler yardımıyla hacim, kayma ve Young modülü, Poisson oranı, kristal anizotropi faktörü ve Debye sıcaklığı belirlendi.

Born etkin yükler, bir atomun malzeme içindeki yer değiştirmesine neden olan elektrik polarizasyonun değişiminden hesaplanabilir. Hesaplamalar bileşiklerin hem GGA hem de GGA+U'da Ln, Sc ve O atomlarının Born etkin yük tensörlerinin anizotropik olduğunu göstermiştir.

Bileşiklerin fonon dispersiyon eğrilerinde bütün titreşim kiplerinin pozitif değerler almasından dolayı bileşikler dinamik olarak kararlı bir yapıya sahiptirler. Fonon DOS ve PDOS eğrilerinden Ln, Sc ve O atomlarının titreşim yaptığı frekans aralıkları belirlenerek, fonon durum yoğunluklarına yaptığı katkılar incelendi.

Bileşikler üzerine yapılan termodinamik hesaplamalarla entropi, ısı kapasitesi, iç enerji ve serbest enerji 0-1000 K arasında belirlendi. Bileşiklerin ısı kapasitesi düşük sıcaklıklarda $\sim T^3$ yasasına uymakta, yüksek sıcaklıklarda ise Dulong-Petit limitine yaklaşmaktadır. Ln, Sc ve O atomlarının termodinamik fonksiyonlara katkıları da araştırıldı.

Malzemelerin optik özellikleri hakkında fikir edinebilmek için dielektrik fonksiyonlar hesaplanmıştır. Hesaplanan dielektrik fonksiyonlardan yararlanarak soğurma katsayısı, kırılma indisi, optik yansıtma katsayısı, enerji kayıp fonksiyonu, sönüm katsayısı gibi optik özellikler elde edilmiştir. Bileşiklerin soğurma spektrumlarından soğurma kenarlarının teorik yasak enerji bant aralıklarıyla uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Optik sabitlerle ilgili hesaplama sonuçları göstermektedir ki GGA ve GGA+U (optimal U_{eff} değeri) hesaplamaları optik sabitlerin değerlerinde küçük farklılıklar oluşturmuştur. Bu çalışmada belirlenen tüm fiziksel büyüklükler literatürdeki mevcut deneysel ve diğer teorik sonuçlarla detaylı olarak kıyaslanmıştır.



TEŞEKKÜR

Tez süresi boyunca bilgi ve yardımını esirgemeyen ve her zaman yol gösterici olan değerli hocam Prof. Dr. Süleyman ÇABUK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli dostum, Dr. Merve ÖZCAN'a ve değerli ailesine çok teşekkür ederim.

İş arkadaşlığından öte, bana bir aile şefkati ile destek olan Pınar GÜNEŞER'e ve Alper DEMİRKOL'a çok teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde maddi manevi desteklerini hissettiğim aileme çok teşekkür ederim.

Bu tezi, yanımda olmasa bile varlığını her daim hissettiğim, kalbimde sonsuza dek var olacak canım babacığım Mehmet Tahir GEÇİT'e adıyorum.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XVI
SEMBOL VE KISALTMALAR	XXII
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
3. MATERYAL VE METOD	15
3.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	15
3.1.1. Born-Openheimer Yaklaşımı	16
3.1.2. Hartree Yaklaşımı	18
3.1.3. Hartree – Fock Metodu	21
3.1.4. Hohenberg-Kohn Teoremleri.....	22
3.1.5. Kohn – Sham Eşitliği.....	24
3.2. Brillouin Bölgesi.....	26
3.3. Düzlem Dalgalar ve Kesilim Enerjisi	28
3.4. Örgü Titreşimleri	29
3.5. Psödo-Potansiyel.....	38
3.6. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	40
3.7. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA).....	41
3.8. Bağımsız Parçacık Yaklaşımı	42
3.9. İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga (PAW) Metodu.....	43
3.10. Goldschmidt Tolerans Faktörü.....	46
3.11. Elastik Sabitler	47

3.11.1. Hacim(Bulk) Modülü	50
3.11.2. Kayma (Shear) Modülü.....	51
3.11.3. Young Modülü	52
3.11.4. Poisson Oranı	53
3.11.5. Anizotropik Faktörler, Debye Sıcaklığı ve Ses Hızı	54
3.12. Born Etkin Yükler.....	56
3.13. Fonon	57
3.14. Optik Özellikler	60
3.15. Termodinamik Özellikler.....	62
3.15.1. Entropi.....	62
3.15.2. Isı Kapasitesi	64
3.15.3. İç Enerji.....	65
3.15.4. Serbest Enerji	67
3.16. VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) Yazılımı	68
3.17. PHONON Yazılımı	71
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	73
4.1. Hesaplama Metodu	73
4.2. Örgü Parametreleri ve Atomik Konumlar.....	75
4.3. LnScO ₃ Bileşiklerinin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılarını	80
4.3.1. Goldschmidt Tolerans Faktörü.....	86
4.4. LnScO ₃ Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri	87
4.4.1. Elektronik Yasak Bant Aralığı	88
4.4.2. Elektronik Bant Yapısı.....	91
4.4.3. Durum Yoğunluğu	96
4.4.3. Elektron Yük Yoğunluğu	104
4.5. Elastik Sabitler ve Mekanik Özellikler	105
4.6. Born Etkin Yükler (BEC) ve Optik Dielektrik Sabiti	112
4.7. Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Durum Yoğunluğu	119
4.7.1. Fonon Dispersiyon Eğrileri	130

4.7.2. Fonon Durum Yoğunlukları.....	134
4.8. LnScO_3 Bileşiklerinin Termodinamik Özellikleri	138
4.8.1. Entropi.....	139
4.8.2. Isı Kapasitesi	143
4.8.3. İç Enerji.....	147
4.8.4. Serbest Enerji	151
4.9. Optik Özellikler	154
4.9.1. Kompleks Dielektrik Fonksiyonu	155
4.9.2. Optik Soğurma	159
4.9.3. Kırılma İndisi	161
4.9.4. Sönüm Katsayısı.....	163
4.9.5. Optik Yansıtma Katsayısı	165
4.9.6. Enerji Kayıp Fonksiyonu	167
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	171
KAYNAKLAR	177
ÖZGEÇMİŞ	189



ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 4.1. LnScO ₃ bileşiklerinin belirlenen kesilim kinetik enerji değerleri.....	74
Çizelge 4.2. Bileşiklerin örgü parametreleri (a,b,c/A)	77
Çizelge 4.3. EuScO ₃ bileşiğinin U _{eff} = 0 ve 4 eV'ta hesaplanan atomik konumları.....	78
Çizelge 4.4. LaScO ₃ bileşiğinin U _{eff} =0 ve 4 eV'ta hesaplanan atomik konumları.....	79
Çizelge 4.5. NdScO ₃ bileşiğinin U _{eff} = 0 ve 5 eV'ta hesaplanan atomik konumları.....	79
Çizelge 4.6. PrScO ₃ bileşiğinin U _{eff} = 0 ve 5 eV'ta hesaplanan atomik konumları.....	79
Çizelge 4.7. SmScO ₃ bileşiğinin U _{eff} = 0 ve 3 eV'ta hesaplanan atomik konumları.....	80
Çizelge 4.8. TbScO ₃ bileşiğinin U _{eff} = 0 ve 4 eV'ta hesaplanan atomik konumları.....	80
Çizelge 4.9. LnScO ₃ bileşikleri için bağ ve Goldschmidt tolerans faktörlerinin (t) teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	82
Çizelge 4.10. LnScO ₃ bileşiklerinin hesaplanan elektronik yasak enerji bant aralıkları.....	91
Çizelge 4.11. Bileşiklerin elastik sabitleri C _{ij} (GPa).....	106
Çizelge 4.12. Hacim modülü, kayma modülü ve Young modülü (GPa)	108
Çizelge 4.13. Poisson oranı (ν), anizotropi faktörü (A _B , A _G , A ₁ , A ₂ , A ₃), boyuna ses hızı V _l (m/s), enine ses hızı V _t (m/s), ortalama ses hızı V _m (m/s) ve Debye sıcaklığı Θ _D (K).....	109
Çizelge 4.14. Bileşiklerin optimal Hubbard U parametresiyle hesaplanmış elastik sabitleri C _{ij} (GPa)	110

Çizelge 4.15. Optimal Hubbard U parametresi ile hesaplanmış hacim, kayma ve young Modülü (GPa).....	111
Çizelge 4.16. Optimal Hubbard U parametresi ile hesaplanmış Poisson oranı (9), anizotropi faktörü ve boyuna ses hızı V_l (m/s), enine ses hızı V_t (m/s), ortalama ses hızı V_m (m/s) ve Debye sıcaklığı $\Theta_D(K)$	111
Çizelge 4.17. EuScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV için hesaplanmış BEC tensörleri	113
Çizelge 4.18. PrScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV için hesaplanmış BEC tensörleri	116
Çizelge 4.19. TbScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV için hesaplanmış BEC tensörleri	118
Çizelge 4.20. LnScO_3 bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da hesaplanan optik dielektrik sabitleri	119
Çizelge 4.21. EuScO_3 bileşiğinin $k = 0$ da Γ noktasında $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'de hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz).	122
Çizelge 4.22. LaScO_3 bileşiğinin $k = 0$ da Γ noktasında $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'de hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz).	123
Çizelge 4.23. NdScO_3 bileşiğinin $k = 0$ da Γ noktasında $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV'de hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz)	124
Çizelge 4.24. PrScO_3 kristalinin $k = 0$ da Γ noktasında $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV'de hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz).	126
Çizelge 4.25. SmScO_3 bileşiğinin $k = 0$ da Γ noktasında $U_{\text{eff}} = 0$ ve 3 eV'de hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz).	127
Çizelge 4.26. TbScO_3 bileşiğinin $k = 0$ da Γ noktasında $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'de hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz).	129
Çizelge 4.27. Bileşiklerin GGA ve GGA+U ile hesaplana $\epsilon_2(\omega)$ grafiğinin en yüksek tepe noktalarının enerji değerleri (eV).....	158

Çizelge 4.28. Bileşiklerin GGA ve GGA+U ile hesaplanan statik dielektrik sabitleri	159
Çizelge 4.29. Bileşiklerin GGA ve GGA+U ile hesaplanan kırılma indisi.....	162
Çizelge 4.30. Bileşiklerin enerji kayıp fonksiyonlarının GGA ve GGA+U hesaplanmasından belirlenen plazmon enerjileri (eV).....	169





ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 3.1.	İki boyutlu kare Bravais örgüsü için Brillouin bölgeleri.....	27
Şekil 3.2.	İki boyutlu ortalıanmış dikdörtgen bir örgünün ilk üç Brillouin	27
Şekil 3.3.	Basit kübik örgünün ilk Brillouin bölgesi.....	28
Şekil 3.4.	Tek boyutlu örgü titreşimi	29
Şekil 3.5.	Frekansın dalga vektörüne bağlı grafiği.	31
Şekil 3.6.	İki atomlu örgü.	33
Şekil 3.7.	Akustik ve optik dallar.	35
Şekil 3.8.	Faz dışı hareket eden 2 atom	36
Şekil 3.9.	Dağılım eğrileri).	37
Şekil 3.10.	Hacim modülünün şematik gösterimi.....	51
Şekil 3.11.	Kayma modülünün şematik gösterimi.....	52
Şekil 3.12.	Young modülünün şematik gösterimi	53
Şekil 4.1.	EuScO ₃ bileşiklerinin seçilen E _{cut} değerleri için elde edilen Enerji - E _{cut} grafiği.....	74
Şekil 4.2.	(a) EuScO ₃ bileşiklerinin birim hücresinin yapısı, (b) ScO ₆ oktahedral yapısı ve (c) EuO ₃ trigonal piramidal yapı.....	75
Şekil 4.3.	LnScO ₃ bileşiklerinin örgü parametrelerinin U _{eff} 'le değişimleri.....	78
Şekil 4.4.	EuScO ₃ için Eu-O bağ uzunlukları (a) GGA ve (b) GGA+U (U _{eff} = 4 eV).....	83
Şekil 4.5.	EuScO ₃ için Sc-O bağ uzunlukları (a) GGA ve (b) GGA+U (U _{eff} = 4 eV).....	83
Şekil 4.6.	EuScO ₃ için Sc-O-Sc bağ açıları (a) GGA ve (b) GGA+U (U _{eff} = 4 eV). (Sc-O ₁ -Sc) ve (Sc-O ₂ -Sc) sırasıyla [101] ve [010] doğrultularındaki eğilim açılarına karşılık gelir.	85
Şekil 4.7.	LnScO ₃ bileşikleri için (a) Goldschmidt tolerans faktörleri, (b) eğilim açıları, (c) ortalama <Sc-O> bağ uzunlukları ve (d) ortalama <Ln-O> bağ uzunlukları	87

Şekil 4.8.	Ortorombik kristal yapısının birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları	88
Şekil 4.9.	LnScO_3 bileşiklerinin E_g - U_{eff} grafikleri.....	90
Şekil 4.10.	EuScO_3 bileşiğinin GGA ve GGA+U ($U_{\text{eff}} = 4$ eV)'deki elektronik bant	93
Şekil 4.11.	LaScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'deki elektronik bant yapısı.	93
Şekil 4.12.	NdScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV'deki elektronik bant yapısı.....	94
Şekil 4.13.	PrScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV'deki elektronik bant yapısı.	94
Şekil 4.14.	SmScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 3 eV'deki elektronik bant yapısı	95
Şekil 4.15.	TbScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'deki elektronik bant yapısı.	95
Şekil 4.16.	EuScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve $U_{\text{eff}} = 4$ eV'taki DOS ve PDOS eğrileri	98
Şekil 4.17.	LaScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve $U_{\text{eff}} = 4$ eV'taki DOS ve PDOS eğrileri	100
Şekil 4.18.	NdScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve $U_{\text{eff}} = 5$ eV'taki DOS ve PDOS eğrileri	100
Şekil 4.19.	PrScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve $U_{\text{eff}} = 5$ eV'taki DOS ve PDOS eğrileri	101
Şekil 4.20.	SmScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve $U_{\text{eff}} = 3$ eV'taki DOS ve PDOS eğrileri	102
Şekil 4.21.	TbScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve $U_{\text{eff}} = 4$ eV'taki DOS ve PDOS eğrileri	103
Şekil 4.22.	2D gösterimde (1 0 0) düzlemi boyunca (a) EuScO_3 ($U_{\text{eff}} = 0, 4$ ve 10 eV) ve (b) NdScO_3 ($U_{\text{eff}} = 0, 5$ ve 10 eV) bileşiğinin hesaplanmış valans yük yoğunluğunun dağılımı.....	105
Şekil 4.23.	EuScO_3 bileşiğinin hesaplanan fonon dağılım eğrisi (a) $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve (b) $U_{\text{eff}} = 4$ eV.....	131
Şekil 4.24.	LaScO_3 bileşiğinin hesaplanan fonon dağılım eğrisi (a) $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve (b) $U_{\text{eff}} = 4$ eV.....	131

Şekil 4.25. NdScO ₃ bileşiğinin hesaplanan fonon dağılım eğrisi (a) $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve (b) $U_{\text{eff}} = 5$ eV.....	132
Şekil 4.26. PrScO ₃ bileşiğinin hesaplanan fonon dağılım eğrisi (a) $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve (b) $U_{\text{eff}} = 5$ eV.....	132
Şekil 4.27. SmScO ₃ bileşiğinin hesaplanan fonon dağılım eğrisi (a) $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve (b) $U_{\text{eff}} = 3$ eV.....	133
Şekil 4.28. TbScO ₃ bileşiğinin hesaplanan fonon dağılım eğrisi (a) $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve (b) $U_{\text{eff}} = 4$ eV.....	133
Şekil 4.29. EuScO ₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'ta fonon DOS ve PDOS eğrileri	135
Şekil 4.30. LaScO ₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'ta fonon DOS ve PDOS eğrileri	136
Şekil 4.31. NdScO ₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV'ta fonon DOS ve PDOS eğrileri	136
Şekil 4.32. PrScO ₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV'ta fonon DOS ve PDOS eğrileri	137
Şekil 4.33. SmScO ₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 3 eV'ta fonon DOS ve PDOS eğrileri	137
Şekil 4.34. TbScO ₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'ta fonon DOS ve PDOS eğrileri	138
Şekil 4.35. EuScO ₃ bileşiğinin entropisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 4 eV'ta sıcaklıkla değişimi	140
Şekil 4.36. LaScO ₃ bileşiğinin entropisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 4 eV'ta sıcaklıkla değişimi	140
Şekil 4.37. NdScO ₃ bileşiğinin entropisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 5 eV'ta sıcaklıkla değişimi	141
Şekil 4.38. PrScO ₃ bileşiğinin entropisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 5 eV'ta sıcaklıkla değişimi	141

Şekil 4.39. SmScO ₃ bileşiğinin entropisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 3 eV'ta sıcaklıkla değişimi	142
Şekil 4.40. TbScO ₃ bileşiğinin entropisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 4 eV'ta sıcaklıkla değişimi	142
Şekil 4.41. EuScO ₃ bileşiğinin ısı kapasitesinin $U_{\text{eff}}=0$ eV ve 4 eV'ta sıcaklıkla değişimi	144
Şekil 4.42. LaScO ₃ bileşiğinin ısı kapasitesinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 4 eV'ta sıcaklıkla değişimi	144
Şekil 4.43. NdScO ₃ bileşiğinin ısı kapasitesinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 5 eV'ta sıcaklıkla değişimi	145
Şekil 4.44. PrScO ₃ bileşiğinin ısı kapasitesinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 5 eV'ta sıcaklıkla değişimi	145
Şekil 4.45. SmScO ₃ bileşiğinin ısı kapasitesinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 5 eV'ta sıcaklıkla değişimi	146
Şekil 4.46. TbScO ₃ bileşiğinin ısı kapasitesinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 4 eV'ta sıcaklıkla değişimi	146
Şekil 4.47. EuScO ₃ bileşiğinin iç enerjisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 4 eV'ta sıcaklıkla değişimi	148
Şekil 4.48. LaScO ₃ bileşiğinin iç enerjisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 4 eV'ta sıcaklıkla değişimi	148
Şekil 4.49. NdScO ₃ bileşiğinin iç enerjisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 5 eV'ta sıcaklıkla değişimi	149
Şekil 4.50. PrScO ₃ bileşiğinin iç enerjisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 5 eV'ta sıcaklıkla değişimi	149
Şekil 4.51. SmScO ₃ bileşiğinin iç enerjisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 5 eV'ta sıcaklıkla değişimi	150
Şekil 4.52. TbScO ₃ bileşiğinin iç enerjisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 4 eV'ta sıcaklıkla değişimi	150

Şekil 4.53. EuScO_3 bileşiğinin serbest enerjisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 4 eV'ta sıcaklıkla değişimi.....	151
Şekil 4.54. LaScO_3 bileşiğinin serbest enerjisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 4 eV'ta sıcaklıkla değişimi.....	152
Şekil 4.55. NdScO_3 bileşiğinin serbest enerjisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 4 eV'ta sıcaklıkla değişimi.....	152
Şekil 4.56. PrScO_3 bileşiğinin serbest enerjisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 5 eV'ta sıcaklıkla değişimi.....	153
Şekil 4.57. SmScO_3 bileşiğinin serbest enerjisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 3 eV'ta sıcaklıkla değişimi.....	153
Şekil 4.58. TbScO_3 bileşiğinin serbest enerjisinin $U_{\text{eff}}=0$ ve 4 eV'ta sıcaklıkla değişimi.....	154
Şekil 4.59. EuScO_3 ve LaScO_3 bileşiklerinin $\epsilon_1(\omega)$ ve $\epsilon_2(\omega)$ dielektrik fonksiyonları.....	157
Şekil 4.60. NdScO_3 ve PrScO_3 bileşiklerinin $\epsilon_1(\omega)$ ve $\epsilon_2(\omega)$ dielektrik fonksiyonları.....	157
Şekil 4.61. SmScO_3 ve TbScO_3 bileşiklerinin $\epsilon_1(\omega)$ ve $\epsilon_2(\omega)$ dielektrik fonksiyonları.....	158
Şekil 4.62. EuScO_3 , LaScO_3 ve NdScO_3 bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da enerjiye bağlı soğurma katsayısı	160
Şekil 4.63. PrScO_3 , SmScO_3 ve TbScO_3 bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da enerjiye bağlı soğurma katsayısı	161
Şekil 4.64. EuScO_3 , LaScO_3 ve NdScO_3 bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da enerjiye bağlı kırılma indisi.....	162
Şekil 4.65. PrScO_3 , SmScO_3 ve TbScO_3 bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da enerjiye bağlı kırılma indisi.....	163
Şekil 4.66. EuScO_3 , LaScO_3 ve NdScO_3 bileşiklerinin $U_{\text{eff}}=0$ eV 'ta ve GGA+U'da enerjiye bağlı sönüm katsayısı.....	164

Şekil 4.67. PrScO ₃ , SmScO ₃ ve TbScO ₃ bileşiklerinin U _{eff} =0 eV 'ta ve GGA+U'da enerjiye bağlı sönüm katsayısı.....	165
Şekil 4.68. EuScO ₃ , LaScO ₃ ve NdScO ₃ bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da enerjiye bağlı yansıtma katsayısı.....	166
Şekil 4.69. PrScO ₃ , SmScO ₃ ve TbScO ₃ bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da enerjiye bağlı yansıtma katsayısı.....	167
Şekil 4.70. EuScO ₃ , LaScO ₃ ve NdScO ₃ bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da enerjiye bağlı enerji kayıp fonksiyonu	168
Şekil 4.71. PrScO ₃ , SmScO ₃ ve TbScO ₃ bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da enerjiye bağlı enerji kayıp fonksiyonu	169

SEMBOL VE KISALTMALAR

a	: Örgü sabiti
A	: Anizotropi
Ab initio	: Başlangıçtan itibaren
B	: Hacim (bulk) modülü
BEC	: Born etkin yükler
BZ	: Brillouin bölgesi
C_{ij}	: Elastik katsayılar
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
G	: Kesme (Shear) Modülü
GGA	: Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
HF	: Hartree -Fock
IR	: Kızılötesi (Kızılaltı)
k	: Dalga vektörü
$k(\omega)$	: Sönüm katsayısı
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
LO	: Boyuna optik
$L(\omega)$	: Enerji kayıp fonksiyonu
MOSFET	: Silikon bazlı metal oksit yarıiletken alan etkili transistör
$n(r)$	: Elektron yoğunluğu
$n(\omega)$	: Kırılma indisi
PAW	: İzdüşümsel birleştirilmiş dalga

PDOS	: Parçalı durum yoğunluğu
PHONON	: Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı ab initio yazılımı
$R(\omega)$	: Yansıma katsayısı
RM	: Raman
S	: Entropi
t	: Goldschmidt Tolerans Faktörü
T	: Mutlak sıcaklık
TO	: Enine optik
U	: Hubbard parametresi
U_{eff}	: Etkili elektron-elektron potansiyeli
V	: Hacim
V_{ext}	: Elektronu etkileyen dış potansiyel
V_H	: Hartree enerjisi
V_{XC}	: Değiş tokuş-korelasyon potansiyeli
VASP	: Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı ab initio yazılımı
VESTA	: Kristaller için 3 boyutlu görselleştirme Programı
Y	: Young Modülü
$\alpha(\omega)$	: Soğurma Katsayısı
θ_D	: Debye sıcaklığı
$\epsilon_1(\omega)$	: Dielektrik fonksiyonun gerçel kısmı
$\epsilon_2(\omega)$	: Dielektrik fonksiyonun sanal kısmı
ρ	: Yoğunluk
ϑ	: Poisson oranı
v_l	: Boyuna akustik dalga hızı
v_m	: Ortalama akustik dalga hızı
v_t	: Enine akustik dalga hızı
ω	: Frekans

1. GİRİŞ

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), metal, yarıiletken ve yalıtkan malzeme sınıflarının temel durum özelliklerinin belirlenmesinde son yıllarda sıklıkla başvurulmuş en uygun hesaplama araçlarından biridir. DFT, malzemelerin yapısal özelliklerini son derece yüksek doğrulukla belirlemesine rağmen, yarıiletken ve yalıtkanların elektronik ve diğer ilgili özelliklerinin tahmininde önemli ölçüde başarısız olmuştur. Malzemelerin elektronik yapısının doğru belirlenmesi, moleküller arası etkileşimler ve oluşum enerjileri dâhil olmak üzere elektronik ile ilgili diğer özelliklerinde doğrutahmin edilmesi malzemeler için kritik önem taşımaktadır. Bu sorunu çözmek için, ya daha büyük baz setleri ya da Hartree-Fock (HF) denklemlerinin tam çözümünü içeren hibrit fonksiyoneller kullanılarak hesaplama hassasiyeti artırılabilir. Bununla birlikte, bazı durumlarda, HF denklemlerini tam çözmek bile, Mott yalıtkanları gibi elektronlar arasında güçlü korelasyonlara sahip belirli bir yarıiletken sınıfı için bant aralığını doğru bir şekilde tahmin etmede oldukça zordur. Yoğunluk fonksiyoneline yönelik düzeltici yaklaşımlar veya iterasyonlar kullanılarak daha doğru fonksiyonel formüller elde etmek için yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu alternatiflerin ve düzeltmelerin uygulanabilirliği, çalışılan sistemin türüne, boyutuna, karmaşıklığına ve gereken hesaplama maliyetine büyük ölçüde bağlıdır. DFT’de elektronik bant aralığını sorununu gidermek için kullanılan birçok hibrit yaklaşımlar, kuazi parçacık GW (Green fonksiyonu) yaklaşımları ve farklı HF yöntemleri vardır. Bu tez çalışmasında bu yaklaşımlardan biri olan GGA+U (DFT+U) kullanılacaktır. GGA+U yöntemi, hibrit yaklaşımlar ve HF yöntemleri gibi alternatif yaklaşımlarla karşılaştırıldığında, GGA+U’nun güvenilir olduğu ve önemli ölçüde daha düşük hesaplama maliyeti ve hesaplama zamanı gibi kritik avantajlar sunmaktadır. U parametresi, araştırılan sistemlerin elektronik bant yapısını başarıyla iyileştirmiş olup, moleküller arası etkileşimlerin ve oluşum enerjilerini (entalpi) daha doğru tahmin etmiştir. Bunlara ek olarak, U parametresi, sistemlerin manyetik ve yapısal

özellikleri, elektron transfer enerjileri ve kimyasal reaksiyonlar dâhil olmak üzere elektronik yapı dışındaki fiziksel özelliklerin belirlenmesinde de kullanılabilir. GGA+U yöntemi orijinal olarak GGA'da Hubbard tipi etkileşimleri ayarlanabilir Hubbard parametreleri U ve J aracılığıyla yapmaktadır. Dudarev ve arkadaşları (Dudarev ve ark., 1998) bu iki parametreyi tek bir parametre olarak ($U_{\text{eff}} = U - J$) birleştirdiler. GGA+U metodunun temel rolü, Hubbard- U parametresi kullanarak sistemdeki yerleşik elektronlar arasında göz ardı edilen kuvvetli Coulomb etkileşimini hesaba katmasıdır (Tolba S. ve ark., 2018). Bugüne kadar yapılan çalışmalar göstermiştir ki Hubbard- U parametresini belirlemenin özgün bir yolu yoktur ve Coulomb etkileşim parametresi U bir parametre olarak düşünülmelidir.

Perovskitler, katı malzemelerin en büyüleyici sınıflarından birini oluşturur ve çok çeşitli fiziksel fenomenler ve özellikler gösterirler. Perovskitler, ABO_3 bileşimine yakın veya ondan türetilen genel bir forma sahiptirler. Şu anda perovskit yapısında bulunan yüzlerce bileşik bulunmaktadır. İdealleştirilmiş veya Aristo tipiperovskit yapısı kübiktir. İdeal kübik yapıda A^+ iyonları birim hücrenin köşelerinde bulunur. B^+ iyonları hücre merkezinde bulunur ve O^{2-} iyonlarından oluşan düzenli bir oktahedronla çevrilidir. Burada A^+ daha büyük iyonik yarıçaplı, B^+ ise daha küçük iyonik yarıçaplı bir metal katyonudur ve O ise anyonu temsil eder. Eğer A^+ katyonu, BO_6 oktahedron çerçevesine yerleşmek için iyonik yarıçapı çok küçük veya büyükse, oktahedronda dönme ve eğilimler gibi bozulmalar yaygın olarak gözlemlenir. Bu da A^+ yerleşim bölgesinin daha küçük koordinasyon sayısına ve ABO_3 yapısının daha düşük uzay grubu simetrisine sahip yapılara geçmesine neden olur (Velickov B., 2007). Bu durumun sonucunda kübik perovskitler, ortorombik, tetragonal, rombohedral ve trigonal kristal sistemler gibi daha düşük simetrik yapılara bozulabilirler. Bu örgü bozuklukları ve yapı değişiklikleri sıcaklık, basınç, kimyasal bileşim ve bazı durumlarda da elektrik alan ile bağlantılıdır. Sıcaklığın artmasıyla perovskitler gittikçe artan simetriyle bir dizi faz geçişlerine maruz kalabilirler. Perovskitler sadece kristal yapılarındaki özelliklerinden dolayı değil, ayrıca potansiyel uygulamaların temeli olacak ilginç

elektronik, elektromekanik, dielektrik, optik, ferroelektrik, ferromanyetik, piezoelektrik ve iletken özellikler sergileyen çok önemli malzemelerdir ve yoğun bir şekilde üzerlerine araştırmalar yapılmaktadır. Bazı perovskitlerin süperiletkenlik özelliği gösterdiği bilinmektedir. Aslında bilinen bütün yüksek sıcaklıktaki süperiletkenler ya değiştirilmiş ya da bozuk perovskit yapıdadırlar. Ayrıca perovskitler yarıiletken ince film malzemeleri için uygun bileşiklerdir (Kuzmanovski I., 2003).

Nadir-toprak temelli perovskitlerde, ABO_3 , A^+ katyonu nadir-topraktır (Lantanium'dan (La) Lutesium'a (Lu) kadar), B^+ katyonu bir geçiş metalidir. O^- anyonu ise oksijendir. Nadir-topraklar, periyodik tabloda atom numarası 57 (La) ile 71 (Lu) arasında olan, lantanitler olarak da adlandırılan 15 elementten oluşur. Atom numarası 39 olan itriyum (Y) ve atom numarası 21 olan skandiyum(Sc), lantanitlere benzer kimyasal özelliklerinden dolayı bu element grubuna dâhildir. Nadir-toprak skandinyum $LnScO_3$ ($Ln = Eu, La, Nd, Pr, Sm$ ve Tb) bileşikler oda sıcaklığında $Pbnm$ (#62) uzay grubunda ortorombik perovskit şeklinde kristalleşirler. Bu tür bileşiklerin ortorombik kristal yapısı kübik perovskit yapının orantısız türevi olarak tanımlanabilir. Bu bileşikler ortam basıncında sentezlenir ve psödo-kübik birim hücre parametreleri $3,94 \text{ \AA} - 4,06 \text{ \AA}$ aralığını kapsar. Perovskite yapının kararlılık durumu, Goldschmidt tolerans faktörü tarafından kontrol edilir. $LnScO_3$ yapısında, tolerans faktörü Ln^{+3} , Sc^{+3} ve O^{-2} iyonlarının ortalama iyonik yarıçaptan ziyade ölçülen/hesaplanan bağ uzunlukları cinsinden de ifade edilebilir. Tolerans faktörü 0,71-0,9 mertebesinde olduğu durumlarda, oktahedral çerçeve (ScO_6) kübik yapıdan daha düşük simetriye sahip ortorombik yapıya bozulur. ScO_6 oktahedronun eğilmesi, perovskitlerin elektronik, optik, elastik ve manyetik özelliklerini anlamada çok önemli bir rol oynar. İdeal kübik perovskit yapılarda BO_6 oktahedral yapıda eğilme olmadığı için B-O-B bağ açısı 180° 'dir. $LnScO_3$ bileşiklerindeki (Sc-O-Sc) bağ açısı, artan örgü distorsiyonu ile 180° 'den önemli ölçüde azalır. Bu, nadir-toprak skandinyum bileşiklerinin Ln-O ve

Sc-O bağ uzunluklarını ve elektronik yapı özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Oktahedronun eğilmesi, Ln ve Sc katyonlarının iyonik yarıçapları ile ilişkilidir.

Son zamanlarda, nadir-toprak LnScO_3 bileşikleri hem deneysel hem de teorik olarak büyük ilgi görmektedir. Bu bileşiklerin tümü deneysel bir bakış açısıyla sentezlenebildiğinden, bileşiklerin elektronik yapısının Ln (lantanit) atomları ile sistematik olarak araştırılması bu yapılar için önemlidir. Nadir-toprak skandiyum bileşikleri yüksek dielektrik sabitine, geniş optik bant aralığına ($E_g > 5.4$ eV) ve silikonla doğrudan temas halinde termodinamik kararlılığa sahiptirler. Bundan dolayı bu materyaller, silikon bazlı metal oksit yarıiletken alan etkili transistörlerdeki (MOSFET) SiO_2 'e bir alternatif olarak ve geçit dielektrikleri içeren elektronik uygulamalar için uygundur. Elektronik yapının çok yönlü tanımı nadir-toprak skandiyumlarının kendisi ve diğer materyallerle etkileşiminin kompleks özelliklerinin anlaşılması için yüksek öneme sahiptir. Nadir-toprak skandiyumla üzerine yapılan çalışmalar genellikle onların yapısal özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır. (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd ve Tb) ScO_3 bileşiklerinin elektronik özellikleri üzerine teorik ve deneysel çalışmalar birkaç tanedir.

LnScO_3 bileşikleri, yalnızca akademik açıdan çekici olmayan, aynı zamanda malzemeleri teknolojik uygulamalar için potansiyel olarak yararlı kılan ilginç elektronik, optik, mekanik, dinamik ve termodinamik özellikler gösterirler. LnScO_3 bileşiklerinin bu fiziksel özellikleri üzerine teorik ve deneysel çalışmalar ya yapılmamış ya da çok yetersizdir. GGA / LDA hesaplamaları kullanılarak bazı LnScO_3 bileşikleri üzerinde hesaplamalar bağ uzunluğu ve açısı, elektronik durum yoğunluğu ve elektronik bant yapısı hakkında sınırlı bilgi sağlamaktadır. Bu tez çalışmada amacımız, nadir-toprak skandiyum LnScO_3 (EuScO_3 , LaScO_3 , NdScO_3 , PrScO_3 , SmScO_3 , TbScO_3) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik, dinamik, optik ve termodinamik özelliklerini VASP ve VASP-PHONON bilgisayar yazılımı kullanılarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi kapsamında Ab initio yöntemi kullanarak detaylı olarak araştırmak ve analiz etmektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Daha önce yapılan araştırmalar birçok LnScO_3 bileşiğinin kolaylıkla sentezlenebildiğini gösteriyor. Clark J. ve ark. (1978) tarafından yapılan çalışmalar AScO_3 ($\text{A} = \text{Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er ve Tm}$) için birim hücre sabitlerini elde etmişlerdir fakat LuScO_3 ve YbScO_3 bileşiklerinin sentezini başaramamışlardır. LaScO_3 , $d^0(\text{Sc}^{+3})$ elektronik konfigürasyonuna sahip manyetik olmayan bir yalıtkandır ve optik olarak ölçülen 6 eV'lik bant aralığının O 2p değerlik bandı ile Sc3d boş bandı arasında olduğu düşünülmektedir (Arima T. ve ark., 1993).

Lantan skandiyum (LaScO_3), $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$ tipi perovskitlerden bir tanesidir ve oda sıcaklığında Pnma uzay gruplu ortorombik GdFeO_3 tipi perovskit yapısında kristalize olur (Liferovich R. ve ark., 2004). $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$ tipi $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0,1$ ve $x=0,2$) perovskitlerin toplam elektriksel iletkenliği 573 K ve 1273 K sıcaklık aralığında Nomura K. ve ark. (2004) tarafından araştırılmıştır. Perovskitler su buharı ve/veya hidrojen varlığında proton iletkenliğini çoğunlukla $x=0,1$ ve $x=0,2$ için sırasıyla 873 K ve 973 K sıcaklık değerlerinin altında gösterir. $x=0,2$ bileşiği 873 K sıcaklığında $6 \times 10^{-3} \text{S.cm}^{-1}$ ile en yüksek proton iletkenliğini gösterdiği gözlemlenmiştir. $x=0,1$ ve $x=0,2$ için malzemeler 0,54 eV ve 0,55 eV değerlerinde ve 573 K ile 723 K sıcaklık değerleri arasında proton iletkenliği için belirgin aktivasyon enerjisi göstermişlerdir. $x=0,2$ değerine sahip perovskitin en yüksek proton iletkenliğine sahip olmasının nedeninin $x=0,1$ değerine sahip perovskit tipi bileşikten daha yüksek bir hareketli proton yoğunluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Liferovic R. ve ark. (2004), üçlü lantanit skandiyumları (LnScO_3 , $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$) ortam sıcaklığı ve basıncında sentezlemişlerdir ve yapılarını X-ışını kırınım verilerinin Rietveld analiziyle araştırmışlardır. Bu seride Ln^{+3} 'ün iyonik yarıçapı 8 katmanlı koordinasyonda 1,16 Å'dan 1,015 Å'a kadar azaldığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak Sc^{+3} ile birleştirilmiş bu lantanitler için Goldschmidt tolerans faktörü 0,795 ile 0,843 aralığında olduğu belirlenmiştir.

Heeg T. ve ark. (2005), yaptıkları çalışmada farklı nadir toprak skandiyum bileşikleri epitaksiyel ve amorf formdaki ince filmler gibi oluşturmuşlardır. Epitaksiyel filmler, $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ düzleminde ve amorf film silikon alt tabaka üzerinde büyütmüşlerdir. Filmler alternatif geçiş dielektriği olarak kullanılmak üzere; Si'de kararlılık, bant dengesi, bant aralığı, dielektrik sabiti gibi umut verici özellikler sergiler. Hatta daha yüksek, ayarlanabilir dielektrik sabitine; skandiyum kesrinin Si üzerindeki kararlılığını koruduğu ve bant aralığını yükselten çok tabakalı filmlerle ulaşılabilir. Epitaksiyel filmler ayrıca kristal malzemenin fiziksel özelliklerinin ölçümü için de araştırılmıştır. Aynı çalışmada yapılan elektriksel ölçümler (direnç-voltaj, sızıntı akım) dielektrik sabitinin skandiyumlar için $\epsilon_r > 20$ ve epitaksiyel ve amorf çok katmanlı filmler için $\epsilon_r > 35$ olduğu rapor edilmiştir. Ek olarak malzemelerin silikona difüzyonu gözlenmemiştir. Epitaksiyel LaScO_3 filminin 140 pF'lık direnç değeri dielektrik sabitinin 24 olmasına yol açar. Yapılan gözlemlerde 10 kHz ve 1 MHz arasındaki frekanslarda bağımlılık belirtisi olmadığı belirlenmiştir. Kayıplar düşüktür ve 1 MHz'de %3,5 ve 10 kHz' de ise %1'den az olduğu, ayrıca dielektrik bozulmanın 1 MV/cm civarındaki elektriksel alanda gerçekleştiği rapor edilmiştir.

Liu J. ve ark. (2006) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_3$ ($x=0-0,03$) bileşiğinin şeffaf tekli kristallerini yüzdürme bölgesi metot ile geliştirdi. Bu perovskit tipi bileşiğin proton iletkenliklerinin temel soğurma kenarlarının yanındaki elektronik yapı, optik soğurma spektroskopisi kullanılarak, görünür ve ultraviyole bölgede araştırıldı. Temel soğurma kenarı 5,8 eV dolaylarında gözlemlenmiştir. Alıcı katkılı kristaller için 4,5 eV civarında bir soğurma katsayısı gözlemlendi ve bu değer bant aralıklarındaki alıcı seviyelerinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Kızılötesi soğurma spektrumu kullanılarak yapılan gözlemler protonların ScO_6 oktahedral bölgelerinin içinde veya bölgeler arasında olduğunu ileri sürer. ScO_6 oktahedral bölgeleri arasındaki proton sayısının, elektriksel iletkenliğini güçlü bir şekilde etkilediği rapor edilmiştir.

Uecker R. ve ark. (2006), DyScO_3 , GdScO_3 , SmScO_3 ve NdScO_3 nadir toprak skandiyum bileşiklerinin tek kristalleri Czochralski metodu ile büyütülmüşlerdir ve büyütülen kristallerdeki ısı soğurmasının arayüz kararlılığı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Yaklaşık 2100°C yüksek erime sıcaklıkları nedeniyle, tüm sistemdeki ısı taşınımında ısıma baskındır. DyScO_3 , SmScO_3 ve NdScO_3 için ısımayla ısı nakli, büyüyen kristal içindeki soğrulma ile azaltılır ve arayüz yakınındaki eriyikte radyal sıcaklık eğiminin düzleşmesine neden olur. Elde edilen ısı akısı zayıflar ve ısıl kararsızlıkların oluşması için bir potansiyel yaratır. Silikon üzerinde metal oksit yarıiletken alan etkili transistörlerin (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor, MOSFET) geleceği için alternatif geçiş dielektriğinin gelişimi yarıiletken endüstrisi için kritik bir engel olmaya devam etmektedir. Kullanılacak aday malzemelerin, yüksek κ dielektrik sabiti, normal işlem koşulları altında silikon ile etkileşimde kimyasal kararlılık ve geniş bant aralıkları gibi kriterleri karşılaması gerekir (Christen H. ve ark., 2006). Christen ve ark. (2006), nadir-toprak (Rare Earth, RE) skandiyumları (REScO_3 , RE= Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) tekli oksitler için bütün seriler Si ile etkileşimde kimyasal olarak kararlıdır) LaAlO_3 alt tabaka üstünde sıcaklık eğimli darbeli laser birikimiyle (DLB) bileşikleri oluşturmuştur. Kristalleşme sıcaklığı, nadir toprak elementlerinin atom numarasına ve Goldschmidt tolerans faktörüne tekdüze olarak bağlıdır ve LaScO_3 ile PrScO_3 bileşiklerin kristalleşme sıcaklıkları 650°C 'ye kadar düşük olduğu belirlenmiştir. Mikrodalga mikroskopisi ile yaklaşık 30 olarak belirlenen kristal filmlerin dielektrik sabitleri, amorf muadillerinden önemli derecede daha büyüktür. Gözlemlenen geniş bant aralıklarıyla (elipsometre ile belirlenen, $E_g > 5,5 \text{ eV}$) birlikte bu sonuçlar, bu malzemelerin alan etkili transistör uygulamaları için yüksek κ değerine sahip dielektrikler olarak umut verici malzemeler olduğu rapor edilmiştir (Christen H. ve ark., 2006).

LaScO_3 ve LaLuO_3 ince filmleri Si alt tabaka üzerine sırasıyla moleküler ışın (MI) ve darbeli laser birikimiyle oluşturuldu. Birikim oda sıcaklığında 250°C veya 450°C sıcaklıklarda uygulandı. Filmlerin elektriksel özelliği, düşük sızıntı

(kaçak) akım yoğunluklarıyla ve küçük gecikmeli direnç-potansiyel eğrileri ortaya çıkarır. Oda sıcaklığında hazırlanan LaScO_3 ve LaLuO_3 filmlerinin dielektrik sabit değeri yaklaşık 17 olarak belirlenmiştir. Filmler ısıtılan alt tabaka yüzeylerinde biriktirildiğinde κ yaklaşık 30'dan daha yüksekte bir değer elde edilebilir. Sonuç olarak, LaScO_3 ve LaLuO_3 bütünüleyici metal oksit yarıiletken uygulamalarının geleceği için en yüksek κ değerine sahip malzemelerin ihtiyacını karşılayabileceklerini gösteren ve gelecek vaat eden iki bileşiktir (Lopes J. ve ark., 2007).

Bu çalışmada ayrıca Lopes J. ve ark. (2007) tarafından LaScO_3 ve LaLuO_3 filmlerinin yapısı Rutherford geri saçılma spektrometrisi ve kalınlıkları X ışını reflektometrisi kullanılarak ölçülmüştür. Rutherford geri saçılma spektroskopisi sonuçları, birikme sıcaklığından bağımsız olarak metalik elementler için (Sc:La veya Lu:La) 1:0,9 ila 1:1,2 aralığında değişen bir ortamda stokiyometrigöstermiştir. Bu sonuca karşılık ısı uygulandığında içerilen oksijen miktarı düşük olur. Oda sıcaklığında biriktirilen filmler zengin bir oksijen miktarına sahiptir ve her metal atomu başına $2\pm 0,1$ oksijen atomu düşer. Yüksek sıcaklıklardaki ($250-450^\circ\text{C}$) depolamayla bu değer $1,5\pm 0,2$ olarak ölçülmüştür. Birim alan başına Rutherford geri saçılma spektroskopisi atomik kapsamıyla birleştirilen X-ışını reflektometrisi kalınlığı kullanılarak filmlerdeki atom numarası yoğunluğu (atom/cm^3) hesaplanabilir. LaScO_3 filmleri 81 ± 5 tek kristal yoğunluğu sergilerken bu değer LaScO_3 örneği için 89 ± 5 'dir (Lopes J. ve ark., 2007).

Uecker R. ve ark. (2008), NdScO_3 'den DyScO_3 'e uzanan nadir toprak skandiyum tek kristallerini geleneksel Czochralski tekniğiyle büyütmüşlerdir. Araştırılan bileşikler için psödo-kübik örgü sabitleri $3,95\text{ Å}$ ile $4,01\text{ Å}$ ve ortalama ısıl genleşme katsayıları $8,2\times 10^{-6}$ ile $10,9\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ arasında olduğu rapor edilmiştir. Kristallerin ortalama kayma (dislokasyon) değerleri 10^3-10^5 cm^{-2} aralığında gözlemlenmiştir. Bu özellikler nadir toprak skandiyum tek kristallerinin, perovskite yapısında ince filmlerin epitaksiyel gelişimi için var olan en uygun alt tabakalardan bazıları oldukları görülmüştür. Kristallerin rengi üçlü değerlikli nadir toprak

iyonlarının rengi ile belirlenir. Araştırma dâhilinde olan kristallerden DyScO_3 sarı, TbScO_3 neredeyse renksiz, GdScO_3 renksiz, SmScO_3 sarı ve NdScO_3 ise koyu mavidir. Nadir toprak skandiyumları; NdScO_3 , SmScO_3 , GdScO_3 , TbScO_3 ve DyScO_3 yaklaşık 2200°C sıcaklık altında ahenkle eridiklerinden dolayı geleneksel Czochralski tekniğiyle büyütülebilir. Yapısal özellikleri, mükemmellikleri ve homojenlikleri onları perovskit ince filmlerin epitaksiyel büyümesi için kullanılmak üzere çok uygun alt tabakalar yapabilir (Uecker R. ve ark., 2008).

Uecker R. ve ark. (2008)'lerinin yaptıkları araştırmada geliştirilen TbScO_3 kristalleri açık kahvemsî bir renk sergilemişlerdir. Tb_2O_3 neredeyse renksiz olduğundan dolayı Tb^{+4} iyonlarının önemsiz içeriğinin bu renksizliğe sebep olduğu hipotezleştirilmiştir. Tb_4O_7 koyu kahverengidir, bu yüzden Tb^{+3} iyonunun düşük konsantrasyonunun TbScO_3 kristalinin kahverengi olmasına sebep olabileceği düşünülmektedir.

İdeal formülü TbScO_3 olan terbiyum skandiyum bileşiğinin Velickov B. ve ark. (2008) 'nın yaptıkları araştırmada kullanılan örneğin formülü $(_{0,04}\text{Tb}_{0,96})\text{ScO}_{2,94}$ şeklinde yazılabilir. Mevcut veriler, Czochralski yöntemiyle yetiştirilen tek kristallerden elde edilmişlerdir ve elde edilen bu veriler geometrik parametrelerin hassasiyetinde bir gelişme olduğunu göstermiştir. TbScO_3 bileşiğinin bozulmuş perovskit yapısı Velickov B. ve ark. (2008)'lerinin yaptıkları bu çalışmayla doğrulanmıştır. TbScO_3 için örgü parametreleri daha önce Liferovic R. ve ark. (2004) araştırma konusu olan aynı bileşiğin verileriyle iyi bir karşılaştırma sergilerken, kesirli atomik koordinat verilerinde 0,008'e kadar sapmalar gösterdiğinden dolayı biraz farklı geometrik parametreler elde edilmiştir.

İdeal formülü EuScO_3 olan Evropiyum skandiyumların tek kristalleri, mikro-çekim metodu kullanılarak eriyikten geliştirildi. Kahlenberg V. ve ark. (2009)'nın yaptıkları bu çalışmada araştırılan örneğin formülü $(_{0,032}\text{Eu}_{0,968})\text{ScO}_{2,952}$ şeklinde yazılabilir. Bir EuScO_3 fiberi indüklemeli ısıtma ile birlikte bir mikro-çekme aparatı kullanılarak geliştirildi. Başlangıç malzemesi 4N Eu_2O_3 ve Sc_2O_3 tozlarından oluşan toplam 5g'lık bir malzeme plastik harç içerisinde öğütülerek

hazırlanmıştır ve karışım toprak haline getirilerek preslenmiştir. Farklı Eu-Sc oranlarına sahip birkaç başlangıç bileşimi test edilmiştir, fakat sonuç olarak uygun miktarın %47,5 mol Eu_2O_3 ve %52,5 mol Sc_2O_3 içerdiği tespit edilmiştir. Geliştirilen tek kristal örneği renksizdir. Yapılan iyileştirmelerden EuScO_3 bileşiğinin bozulmuş ortorombik perovskit yapısına sahip olduğu rapor edilmiştir.

EuScO_3 'ün yapısı kırınım verilerine dayanarak daha önce rapor edilmiştir (Liferovic R. ve ark., 2004). Tek kristal kırınım verilerine dayanan, mevcut yeniden belirlemenin sonuçları; yapısal ve geometrik parametrelerinin tahmininde iyileşme ortaya koyar ve bozuk tipli bir yapı ortaya çıkarır. Bu çalışmada (Kahlenberg V. ve ark., 2009) EuScO_3 için elde edilen örgü parametreleri Liferovic ve Mitchell'in elde ettikleri veriler ile karşılaştırıldığında kesirli atomik koordinatlar 0,006'ya kadar bir sapma gösterir ve bu da biraz farklı geometrik parametreler ile sonuçlanır.

Gesing T. ve ark., (2009) 30 mm uzunluğunda ve 15 mm çapındaki PrScO_3 tek kristali; otomatik çap kontrolü ve radyo-frekans ısıtmalı Czochralski tekniğiyle büyütülmüştür. Başlangıç oksitleri Pr_6O_{11} ve Sc_2O_3 sırasıyla %99,999 ve %99,99 saflıktaydı. Yaklaşık 2100 °C'lik çok yüksek erime sıcaklığına sahip olmasından dolayı; PrScO_3 bileşiği nitrojen akışı altında büyütülmüştür. Pr^{+4} iyonlarının varlığı büyütülen kristalin koyu kahverengi olmasına yol açmıştır. Daha sonra yapılan sertleştirme aşamalarında azaltılmış atmosfer altında (%5 H_2 + %95 N_2), kristallerin, Pr^{+3} iyonlarının karakteristiği olan yeşil rengine sahip olmasına neden olmuştur. Ek olarak bu çalışmada araştırılan aralıktaki nadir toprak skandiyumların en genç üyesi olan PrScO_3 en yüksek erime sıcaklığına sahip olduğu gözlemlenmiştir (Gesing T. ve ark., 2009). Skandiyum atomları, oksijen atomları tarafından, doğrusal bir Sc-O-Sc bağından uzaktaki oksijen atomlarının [101] yönüne paralel [010] boyunca 17,50 (1)° ve 16,87 (8)° oktahedral ve praseodim atomları ise 234,1 pm ile 285,2 pm arasındaki mesafelere sahip oksijen atomları tarafından 8 kat koordine edilir (Gesing T. ve ark., 2009).

DyScO₃, GdScO₃, SmScO₃'ün yapıları x-ışını fotoelektron spektroskopisi, x-ışını salınım spektroskopisi, x-ışını soğurma spektroskopisi ve bant yapısı hesapları kullanılarak araştırılmıştır. Sc-3d ve O-2p arasında güçlü bir hibritleşme rapor edilmiştir ve ortaya çıkan bu hibritleşmeye nadir toprak elementinin 5d durumunun katkısı dâhil değildir. Bileşiklerin bant aralıkları x-ışını salınım spektroskopisi ve x-ışını soğurma spektroskopisi ölçümlerinin birleştirilmesi sonucu belirlenmiştir. SmScO₃, GdScO₃, DyScO₃ için bant aralıkları sırasıyla 5,6 eV, 5,8 eV, 5,9 eV olarak belirlenmiştir. Sıcaklığa bağlı manyetizma ölçümlerinde antiferromanyetik çiftini SmScO₃ için 2,96 K, GdScO₃ için 2,61 K ve DyScO₃ bileşiği için ise 3,10 K'de ortaya çıkarmıştır (Raekers M. ve ark., 2009).

Özben E. ve ark. (2011) LaScO₃ bileşiğini moleküler ışın birikimiyle büyüttü ve κ değerinin 28, bant aralığının 5,7 eV olduğunu rapor ettiler. Film 650 °C sıcaklıkta O₂ ortamında tavlandığında κ değeri 32'ye bile ulaşabilir (LopesJ. ve ark., 2007). Özben E. ve ark., (2011) yaptıkları çalışmada bir geçiş dielektrigi olarak LaScO₃ ile 0,65 m'lik bir eşdeğerlikli oksit kalınlığı elde etmişlerdir. En yüksek κ değerine sahip olan LaScO₃ ile yalıtkan madde de silikon üzerinde tam olarak tükenen metal oksit yarıiletken alan etkili transistörlerin p kanalını başarıyla kurmuşlardır. LaScO₃ bütünleyici metal oksit yarıiletken teknolojisi için umut vaat eden yüksek κ değerine sahip olarak görülüyor (Özben E. ve ark., 2011).

Yakın zamanda sentezlenen tek kristal nadir toprak skandiyumların elastik tensörlerinin ölçümü; fonon kısıtlamaları, gerinimle indüklenen ince film büyümesi ve süper hücre yapımı da dahil olmak üzere birçok dinamik örgü uygulamasını anlamak için gerekli unsurlardır (Pestka K. ve ark., 2011). Pestka K. ve ark. (2011), Czochralski yöntemiyle büyütülmüş SmScO₃ ve NdScO₃ tek kristallerinin tam elastik tensörlerini; ab-initio hesaplamaları ile birlikte rezonans ultrason spektroskopisi kullanarak ölçmüşlerdir. Ortalama olarak, deneysel olarak ölçülen elastik sabitlerin değerlerinin teorik değerlerden yaklaşık %5 daha farklı olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada rezonans spektrum uyumu olarak kullanılan frekans

sayısı sırasıyla SmScO_3 ve NdScO_3 için 17 ve 18 olarak ölçülmüş ve 280 kHz ile 1,6 MHz arasında değiştiği rapor edilmiştir.

He J. ve ark. (2012), LaMO_3 ($M = \text{Sc-Cu}$) perovskitlerine hibrit Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) yoğunluk fonsiyoneli teorisi çerçevesinde yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerini araştırmışlardır. LaScO_3 bileşiği Pnma ortorombik yapısı ile kristalleşir ve $147,3^\circ$ değeri ile bütün LaMO_3 serilerinin en geniş eğilim dengesizliğini gösterirler (Geller S.,1957). LaScO_3 'ün Jahn-Teller (JT) parametreleri Q_2 ve Q_3 neredeyse sıfırdır (sırasıyla 0,063 ve 0,023), bu sebeple Sc – O bağ uzunluğu oransızlaşımı ihmal edilmiştir. Düzlemsel ve dikey Sc – O bağ uzunluklarının ikisi de yaklaşık olarak 2,1 Å olduğu belirlenmiştir. He ve Franchini (2012)'nin çalışmalarının sonuçları HSE'nin LaMO_3 serisinde karşılaşılan karmaşık fiziksel senaryonun tutarlı bir resmini sunabileceğini ve standart DFT açıklamasını önemli ölçüde geliştirdiğini göstermektedir.

Kamba S. ve ark. (2012), bir antiferromanyetik faz geçişinin 3 K civarında tek kristalli TbScO_3 'te meydana geldiğini keşfedilmiştir. Her iki düzlem içi kutuplanmada incelenen IR yansıtma spektrumları, soğutma sırasında en düşük frekanslı fononların yumuşamasını ortaya koymaktadır. Ayrıca Brillouin bölgesindeki merkez fononlarının faktör grup analizi yapılmıştır ve bunlar IR spektrumlarıyla karşılaştırmışlardır. $E \parallel [1-10]$ ile spektrumlarda $7B_{1u}$ simetriye izin verilen kipler yerine 15 fonon gözlenmiştir. Yapılan çalışmada; ek kiplerin aktivasyonunun, diğer simetri kiplerinin sızıntı veya ancak daha büyük olasılıkla daha düşük bir kristal simetri veya daha büyük bir birim hücre ile açıklanmıştır. Bu konunun açıklığa kavuşturulmasının, devam etmekte olan düşük sıcaklıkta ek yapısal çalışmalar gerektirdiği belirtilmiştir.

DyScO_3 ile PrScO_3 arasında uzanan nadir toprak skandiyum tek kristalleri perovskit tipi ince filmler için alt tabaka olarak kullanılmaya uygun ve yararlı adaylardır. Fakat bu aralığın iki üyesi olan PmScO_3 ve EuScO_3 bileşikleri alt tabaka olmaya uygun adaylar değildir. Doğrudan komşular arasındaki örgü parametreleri nadir-toprak elementlerinin atom numarası arttıkça yaklaşık 0,01Å

adımlarla azaldığından, PmScO_3 ve EuScO_3 bileşiklerinin uygun olmaması bu örgü parametrelerin devamlılığında kesintiye neden olur (Uecker R.ve ark., 2013).

Uecker R. ve ark. (2013), DyScO_3 ile PrScO_3 arasındaki nadir toprak skandiyumlarının çevresinde diğerlerinin aksine perovskite ince filmler için uygun olmayan alt tabaka olan EuScO_3 ve PmScO_3 bileşiklerini değiştirmek amacıyla komşuları olan diğer nadir toprak skandiyumlarının katı çözümlerini Czochralski yöntemi ile büyütmüşlerdir. Bu amaçla GdScO_3 - SmScO_3 ve SmScO_3 - NdScO_3 sistemlerinin faz diyagramları termodinamik hesaplamalar ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ölçümleri ile belirlenmiştir. Her iki sistemde de tam çözünürlük ve çok düşük ayrışma gözlemlenmiştir. $\text{Gd}_{0,49}\text{Sm}_{0,51}\text{ScO}_3$ ve $\text{Sm}_{0,48}\text{Nd}_{0,52}\text{ScO}_3$ bileşiklerinin katı çözümlerinin ortalama örgü parametreleri onları EuScO_3 ve PmScO_3 alt tabakaların yerine uygun maddeler olarak önerir. Bu sonuçlara dayanarak, tüm komşu nadir toprak skandiyumları arasında katı çözeltilerin oluşabileceği ve böylece kademesiz olarak ayarlanabilen örgü parametrelerinin $3,95\text{\AA}$ ile $4,02\text{\AA}$ aralığında olmasının beklendiği rapor edilmiştir. DyScO_3 , GdScO_3 , SmScO_3 , NdScO_3 ve LaScO_3 bileşiklerinin uyum içinde eridiği belirlenmiştir. TbScO_3 ve PrScO_3 üzerinde yapılan DTA ölçümleri, bileşiklerin sırasıyla $2095\text{ }^\circ\text{C}$ ve $2197\text{ }^\circ\text{C}$ 'de uyumlu bir şekilde eridiğini göstermiştir. EuScO_3 , Eu'nun çok değerlikli doğası nedeniyle silikon ile doğrudan temas halinde termodinamik olarak kararsız kaldığından ve PmScO_3 'ün ise radyoaktifliğinden dolayı mikroelektrik uygulamalarda kullanılamadığı rapor edilmiştir (Uecker R. ve ark., 2013).

Son zamanlarda, alternatif yüksek κ dielektrikler LaScO_3 ve LaLuO_3 bileşikleri, çok umut verici özelliklerinden dolayı giderek daha fazla dikkat çekmişlerdir. LaScO_3 ve LaLuO_3 , $5,2\text{ eV}$ 'den fazla bant boşlukları ve 2 eV 'den büyük bant ofsetleri nedeniyle düşük sızıntı akımları ile birleştirilmiş, sırasıyla 22 ve 33'lük κ değerlerini sunmaktadır (Lehmann J. ve ark., 2013). Lehmann J. Ve ark. (2013), yaptıkları araştırmada, LaLuO_3 ve LaScO_3 yüksek κ katmanları 3 veya 20 ms için $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ve $1200\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda flaş lambası tavlama ile

işlem görmüştür. Nanokristaller daha kalın katmanlarda oluşturulurken, 3 nm kalınlıktaki oksit tabakalarının 3 ms için 1200 °C’de bile kristalleşmeye dirençli oldukları gösterilmiştir. Kullanılan flaş lambası tavlama yönteminin LaLuO_3 ($\kappa=33$) ve LaScO_3 ($\kappa=22$) alternatif yüksek κ dielektriklerinin düşük sızıntı akımlarını veya yüksek κ değerlerini etkilemediği rapor edilmiştir.

Iguchi F. ve ark. (2015) tarafından %32,5 mol Sr ve %2 mol Co katkılı LaScO_3 temel alınarak perovskit tipi proton iletkenliklerinin fizibilitesini değerlendirmek için modifiye bir darbeli laser birikimi (DLB) yöntemi ile bir anot destekli hücre üretilmiştir. Ultrasonik bir temizleme işlemi ile kombine edilmiş klasik bir DLB yöntemini içeren değiştirilmiş DLB yöntemi, hücre üretim sıcaklıklarından daha küçük bir sıcaklıkta birikimi mümkün kılmıştır. Dolayısıyla bu yöntem elektrot ve elektrolit arasında etkileşim olmaksızın, kötü bir şekilde sinterlenebilen bir materyalden oluşan gaz geçirmez, sıkı bir elektrolitin birikmesine neden olmuştur. Yöntem biriktirme sırasında bir ultrasonik temizleme adımı getirerek, gaz sızıntısına ve kısa devrelere neden olan kirliliği kaldırmak için geliştirildi. Anot ve elektrolit arasında etkileşim olmadan, Sr ve Co ile katkılanmış LaScO_3 kullanılarak hazırlanan gaz geçirmez hücreler başarıyla üretilmiştir ve daha sonra da orta sıcaklık aralıklarında çalıştırılmışlardır. Hücresinin açık devre voltajları ve maksimum güç yoğunlukları, 700 °C’de 0,89 V, 8,8 Wcm^{-2} ve 600 °C’de 0,91 V ve 1,9 Wcm^{-2} olduğu rapor edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

DFT, günümüzde maddenin elektronik yapısını hesaplamak için en başarılı ve en umut verici yaklaşımdır. DFT'nin uygulanabilirliği atomlar, moleküler ve katı maddelerden çekirdeklere, kuantum ve klasik akışkanlara kadar uzanmaktadır. DFT atom veya molekülün elektron yoğunluğunun belirlenmesine dayalı olarak atom veya molekülün özelliklerini belirleyen hesaplamalı bir yöntemdir.

DFT'nin orijinal formülasyonunda elektron yoğunluğu, bir sistemin temel durum özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Fiziksel bir gerçeklik değil matematiksel bir yapı olan dalga işlevinin aksine elektron yoğunluğu moleküllerin fiziksel bir özelliğidir. Elektron yoğunluğu elektronların x,y,z konumlarındaki üç değişkene sahip bir fonksiyondur. Elektron sayısı arttıkça çok daha karmaşık hale gelen dalga fonksiyonunun aksine, elektron yoğunluğunun belirlenmesi elektron sayısından bağımsızdır. DFT, spin polarize sistemler, elektronik çiftlenim mekanizmasına sahip süperiletkenler ve moleküler dinamik gibi birçok farklı durumla baş edecek şekilde genelleştirilmiştir. 20. yy'ın en etkileyici bilimsel olaylarından biri olan DFT; atomların ve moleküllerin kuantum davranışlarını tanımlayan temel denklem olan Schrödinger denkleminin çözümlerini bulmak için geliştirilen bir yaklaşımdır (Sholl D. ve ark., Yoğunluk Fonsiyonel Teorisi, 2009).

Schrödinger denklemi, fizikte kuantum mekanik davranışları tanımlayan ve fiziksel sistemin dalga işlevinin zaman içinde nasıl geliştiğini açıklayan temel bir denklemdir. Bu denklem sistemin kesikli enerjilerini ve dalga fonksiyonunun formunu verir. Böylece diğer özellikler hesaplanabilir.

Schrödinger denkleminin en basit formu aşağıdaki denklemle verilen zamandan bağımsız formudur;

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Burada H ; Hamiltonyen operatörü, Ψ ; hamiltonyenin öz durumlarıdır. Bu çözümlerden her biri Ψ_n , karşılık gelen bir özdeğere (E_n) sahiptir.

Çok daha karmaşık olan, N parçacıklı bir sistemde çok sayıda bulunan elektron ve çekirdeklerin etkileşimi ise Schrödinger denklemi (3.2) eşitliğiyle gösterilmektedir;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} U(r_i, r_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

Denklemin (3.2) 'de parantez içindeki ilk üç terim sırasıyla; her bir elektronun kinetik enerjisi, elektron ve atomik çekirdek topluluğu arasındaki etkileşme enerjisi ve farklı elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. ψ , elektronik dalga fonksiyonu ve E elektronların taban durum enerjisidir (Sholl D. ve ark., Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, 2009).

3.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, moleküllerin kuantum durumlarının tanımlanmasının altında yatan temel kavramlardan biridir. Bu yaklaşım, çekirdeklerin hareketini ve elektronların hareketini ayırmayı mümkün kılar. Born-Oppenheimer yaklaşımı, bir moleküldeki elektronları tanımlarken atom çekirdeğinin hareketini ihmal eder. Born-Oppenheimer yaklaşımının fiziksel temeli, bir moleküldeki atom çekirdeğinin kütlesinin bir elektronun kütlesinden çok daha büyük olmasıdır (1000 kattan fazla). Bu fark nedeniyle çekirdekler elektronlardan çok daha yavaş hareket eder. Born-Oppenheimer yaklaşımını yaptıktan sonra Schrödinger denklemini çözerken ne yapıldığını görmek için

matematiğe bakmalıyız. Örnek olarak, iki atomlu bir molekül için Hamilton operatörü üç terime ayrılmıştır.

$$\hat{H}(r, R) = \hat{T}_{çek}(R) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} + \hat{H}_{elek}(r, R) \quad (3.3)$$

$$\hat{T}_{çek}(R) = -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_B^2 \quad (3.4)$$

$$\hat{H}_{elek}(r, R) = \frac{-\hbar^2}{2m_A} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\sum_i \frac{Z_A}{r_{Ai}} - \sum_i \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (3.5)$$

Denklem (3.3)'de, ilk terim çekirdeklerin kinetik enerjisini, ikinci terim iki çekirdeğin Coulomb itmesini temsil eder ve üçüncü terim ise elektronların kinetik enerjilerinden, karşılıklı itmelerden ve elektron-çekirdek olan çekimlerinin enerjiye katkısını temsil eder. r ve R sırasıyla tüm elektronların ve tüm çekirdeklerin konumlarını belirten vektörlerlerdir. Born-Oppenheimer yaklaşımı, elektronik dalga fonksiyonlarının ve enerjilerin çözümünde, denklem (3.3)'deki çekirdek kinetik enerji terimlerinin ihmal edilebileceğini söyler. Sonuç olarak, elektronik dalga fonksiyonu $\varphi_e(r, R)$ elektronik Schrödinger denkleminde bir çözüm olarak bulunur.

$$\hat{H}_{elek}(r, R) \varphi_e(r, R) = E_e(R) \varphi_e(r, R) \quad (3.6)$$

Çekirdek kinetik enerji terimleri ihmal edilmesine rağmen, Born-Oppenheimer yaklaşımı, elektronik enerjiyi belirlemede çekirdeklerin konumlarındaki değişimi hesaba katar ve ortaya çıkan elektronik dalga işlevi, çekirdeğin konumlarına (R) bağlıdır. Born-Oppenheimer yaklaşımının bir sonucu olarak moleküler dalga fonksiyonu Born-Oppenheimer yaklaşımının ürünü olarak yazılabilir:

$$\psi_{ne}(r, R) = X_{ne}(R)\varphi_e(r, R) \quad (3.7)$$

Bu dalga fonksiyonuna Born-Oppenheimer dalga fonksiyonu denir. Burada $X_{ne}(R)$ fonksiyonu, R çekirdek koordinatlarının bir fonksiyonutitreşim dalga fonksiyonudur ve sırasıyla hem titreşim hem de elektronik kuantum sayılarına veya durumlarına (n ve e) bağlıdır. Elektronik fonksiyon $\varphi_e(r, R)$, hem çekirdek hem de elektronik koordinatların bir fonksiyonudur, ancak yalnızca elektronik kuantum sayısına veya elektronik duruma bağlıdır (Zielinski, T. ve ark., Quantum States of Atoms and Molecules, 2005).

3.1.2. Hartree Yaklaşımı

Hartree yaklaşımını türetmek için iki alternatif yöntem vardır. İlk olarak denklem (3.9)'daki örgü potansiyelindeki elektronlar için tek elektronlu Schrödinger denklemini eşitlik (3.8)'de N -elektronlu dalga fonksiyonu için yazılan ve Schrodinger denkleminde türetilen yöntemi ele alacağız.

$$H\Psi = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi - ze^2 \sum_l \frac{1}{|r_i - R_l|} \Psi \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \Psi \quad (3.8)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r) + U(r)\psi(r) = \varepsilon \psi(r) \quad (3.9)$$

Örgünün statik iyonlardan kaynaklanan potansiyeli;

$$U_{iyon}(r) = -ze^2 \sum_l \frac{1}{|r - R_l|} \quad (3.10)$$

Etkili elektron-elektron potansiyeli, $U_{ee}(r)$ diğer tüm elektronların toplamı tarafından üretilen bir alanda hareket eden bir elektron olarak tahmin edilebilir. Elektronlar, negatif yük yoğunluğunun düzgün bir dağılımı olarak kabul edilirse;

$$n(r) = \sum_j |\psi_j(r)|^2 \quad (3.11)$$

Burada $n(r)$ elektronların yoğunluğudur. Bu alandaki elektronun potansiyel enerjisi;

$$U_{ee}(r) = \int dr' \frac{e^2 n(r')}{|r-r'|} \quad (3.12)$$

Tek elektronlu Schrödinger denklemi, $U=U_{iyon}+U_{ee}$ eklenerek elde edilebilir;

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) - Ze^2 \sum_l \frac{1}{|r-R_l|} \psi_i(r) + \left[e^2 \sum_j \int dr' |\psi_j(r')|^2 \frac{1}{|r-r'|} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (3.13)$$

Eşitlik(3.13) Hartree eşitliği olarak adlandırılır.

Hartree denklemi, aşağıdaki gibi bir varyasyon yöntemi olan N-elektronlu dalga fonksiyonu için yazılan Schrödinger denkleminde türetilir. N-elektronlu dalga fonksiyonunu şöyle yazabiliriz;

$$\Psi(r_1 s_1, r_2 s_2, \dots, r_N s_N) = \psi_1(r_1 s_1) \psi_2(r_2 s_2) \dots \psi_N(r_N s_N) \quad (3.14)$$

Burada $\psi_i(r_i s_i)$, ortonormal tek elektronlu dalga fonksiyonunun bir dizisidir. Ψ 'yi varyasyonel bir hesaplama için bir deneme dalgası fonksiyonu olarak düşünmelive tek parçacık fonksiyonu $\psi_i(r_i s_i)$ tarafından desteklenen eşitlik bulunmalı, böylece denklem (3.14) minimize edilebilir;

$$\langle H \rangle = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \int dr_1 dr_2 \dots dr_N \Psi^* H \Psi \quad (3.15)$$

Burada, Ψ normalize edilmiştir çünkü $\psi_i(r_i s_i)$ ortonormaldir. Denklem (3.8)'de Hamiltoniyeni yazarsak,

$$H = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (3.16)$$

Burada H_i 'nin yalnızca i 'inci elektronun koordinatında çalıştığını ve V_{ij} 'nin hem i hem de j 'de çalıştığını söyleyebiliriz. Denklem (3.14) ve denklem (3.16)'dan;

$$\langle H \rangle = \sum_i \int \psi_i^* H_i \psi_i dr + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint dr_i dr_j \psi_i^* \psi_j^* V_{ij} \psi_i \psi_j \quad (3.17)$$

ψ_i^* 'nin varyasyonuna göre $\langle H \rangle$ 'yi minimize edersek;

$$\delta \langle H \rangle = \sum_i \int \psi_i dr_i \delta \psi_i^* [H_i + \sum_{j \neq i} \int \psi_j^* V_{ij} \psi_j dr_j] \psi_i dr_i = 0 \quad (3.18)$$

$$\int \delta \psi_i^* \psi_i dr_i = 0 \quad (3.19)$$

Denklem (3.19) 'u bir ϵ_i çarpanıyla çarparak ve toplamı denklem (3.18)' den çıkararak Lagrangian çarpanları yöntemini takip ederek denklem (3.20)'yi elde edebiliriz;

$$\sum_i \int \delta \psi_i^* [H_i + \sum_{j \neq i} \int \psi_j^* V_{ij} \psi_j dr_j - \epsilon_i] \psi_i dr_i = 0 \quad (3.20)$$

$\delta \psi_i^*$ bağımsız olduğundan, her bir $\delta \psi_i^*$ katsayısı kaldırılmalıdır.

$$(H_i + \sum_{j \neq i} \int \psi_j^* V_{ij} \psi_j dr_j) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3.21)$$

Böylece Hartree eşitliği şu şekilde yazılabilir (Misra P. Physics of Condensed Matter, 2012);

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(r_i) - Ze^2\sum_l\frac{1}{|r_i-R_l|}\psi_i(r_i) + \left[e^2\sum_{j\neq i}\int dr_j |\psi_j(r_j)|^2 \frac{1}{|r_i-r_j|}\right]\psi_i(r_i) = \varepsilon_i\psi_i(r_i) \quad (3.22)$$

3.1.3. Hartree – Fock Metodu

Fock ve Slater, N-elektron dalga fonksiyonunun Pauli ilkesine uymasını sağlamanın en basit yolunun, antisimetrik olan ortonormal tek elektronlu dalga fonksiyonlarının bir Slater determinantını oluşturmak olduğunu gösterdi;

$$\Psi(r_1s_1, r_2s_2, \dots, r_Ns_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1s_1) & \dots & \psi_1(r_Ns_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1s_1) & \dots & \psi_N(r_Ns_N) \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

Slater determinantı alternatif biçimde yeniden yazılabilir;

$$\Psi(r_1s_1, r_2s_2, \dots, r_Ns_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_n (-1)^n \psi_{n_1}(r_1s_1) \psi_{n_2}(r_2s_2) \dots \psi_{n_N}(r_Ns_N) \quad (3.24)$$

$$\Psi(r_1s_1, \dots, r_Ns_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_n (-1)^n \prod_j \psi_{n_j}(r_js_j) \quad (3.25)$$

Burada spini açıkça içermiyorsa, $\psi_i(r_js_j)$ 'nin basit formu;

$$\psi_i(r_js_j) = \phi_i(r_j)\chi_i(s_j) \quad (3.26)$$

Burada spin-yukarı için $\chi_i(s_j) = \delta_{s_j,1}$ ve spin-aşağı için $\chi_i(s_j) = \delta_{s_j,-1}$ 'dir.

Hartree – Fock denklemi şu şekilde yazılabilir;

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_i(r) - ze^2\sum_l\frac{1}{|r-R_l|}\phi_i(r) + \left[e^2\sum_j\int dr' |\phi_j(r')|^2 \frac{1}{|r-r'|}\right]\phi_i(r) - \\ &\sum_j \int dr' \frac{e^2}{|r-r'|} \phi_j^*(r')\phi_i(r')\phi_j(r)\delta_{\chi_i\chi_j} = \varepsilon_i\phi_i(r) \end{aligned} \quad (3.27)$$

Denklem (3.26) şu şekilde de ifade edilebilir;

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_i(r) + U^{iyon}(r)\phi_i(r) + U^{el}(r)\phi_i(r) + U^{değiş-tokuş}(r)\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (3.28)$$

Değiş-tokuş terimi aslında denklem(3.29)'un ayrılmaz bir operatörüdür:

$$U^{ex}(r)\phi(r) = \int U(r,r')\phi(r')dr' \quad (3.29)$$

Bu nedenle, Hartree-Fock denklemleri, yalnızca sayısal olarak çözülebilen karmaşık, doğrusal olmayan denklemler kümesidir (Misra P., Physics of Condensed Matter, 2012).

3.1.4. Hohenberg-Kohn Teoremleri

Dalga fonksiyonu varyasyonel prensibine dayanan yoğunluk değişim prensibi, DFT için sağlam bir temel oluşturur. İlk olarak Hohenberg ve Kohn tarafından önerildi ve ardından Kohn ve Sham tarafından pratik bir hesaplama şemasına yerleştirildi. Bu teorinin alternatif ve zarif bir kanıtı Levy tarafından sağlandı. Daha basit ve daha yapıcı olduğu için, burada Levy'nin kısıtlı arama yaklaşımı takip edilecektir.

Teorem 1:

$n_g(r)$, N elektronlu bir sistem için muhtemelen dejenere olan temel durum yoğunluğu olsun.

$$N = \int d^3r n_g(r) \quad (3.30)$$

$n_g(r)$; sadece elektron sayısını değil, aynı zamanda dış potansiyel $v(r)$ 'yi ve dolayısıyla Hamiltoniyeni ($\hat{H}$) ve dolayısıyla bu sistemle ilgili her şeyi (örneğin, taban ve uyarılmış durum dalga fonksiyonları) belirler.

İspat 1:

Ψ_{ng} , taban durum yoğunluğu $n_g(r)$ 'yi veren herhangi bir normalleştirilmiş antisimetrik dalga fonksiyonu olsun. Dalga fonksiyonu varyasyon prensibi ile;

$$\langle \Psi_{n_g} | \hat{H} | \Psi_{n_g} \rangle = \langle \Psi_{n_g} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{n_g} \rangle + \int d^3 r n_g(r) v(r) \geq E_g \quad (3.31)$$

Burada; E_g , $\hat{H}$ 'nin en düşük öz değeri, yani temel durum enerjisidir. Levy kısıtlamasını takip edersek; $\Psi_{n_g}^{min}$, temel durum yoğunluğu $n_g(r)$ 'yi veren ve $\langle \Psi_{n_g} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{n_g} \rangle$ parametresini minimize eden normalize edilmiş bir antisimetrik dalga fonksiyonu olsun. $\Psi_{n_g}^{min}$, muhtemelen dejenere olan taban durum dalga fonksiyonu Ψ_g 'dir ve taban durum yoğunluğu $n_g(r)$ 'yi veren tüm dalga fonksiyonları üzerinde Levy kısıtlamalarının bir sonucudur. Böylece $n_g(r)$, $\Psi_{n_g}^{min}$ 'yi ve dolayısıyla prensipte Ψ_g 'yi belirler (Sun J. ve ark., Mathematical Physics in Theoretical Chemistry, 2019).

Teorem 2 (Yoğunluk Değişim Prensibi):

Yoğunluğun evrensel bir fonksiyonu vardır. Toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğudur (Sholl D. ve ark., Yoğunluk Fonsiyonel Teorisi, 2009). Enerji fonksiyoneli;

$$E_v[n] = F[n] + \int d^3 r n(r) v(r) \geq E_g \quad (3.32)$$

Eşitlik; $n(r)$ yoğunluğu, dış potansiyel $v(r)$ için muhtemelen dejenere olan taban durum yoğunluğu olduğunda geçerlidir.

İspat 2:

Evrensel fonksiyonu tanımlarsak;

$$F[n] = \langle \Psi_n^{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{min} \rangle \quad (3.33)$$

Eşitlik (3.34) taban durum yoğunluğu olmayan bir $n(r)$ yoğunluğu veren dalga fonksiyonunun minimum beklenti değeridir.

Rayleigh-Ritz varyasyonel ilkesi ile eşitlik (3.34)'ü elde edebiliriz:

$$E_v[n] = \langle \Psi_n^{min} | \hat{H} | \Psi_n^{min} \rangle = F[n] + \int d^3r n(r)v(r) \geq E_g \quad (3.34)$$

Eşitlik, $\Psi_n^{min} = \Psi_g$ ve $\langle \Psi_g | \hat{H} | \Psi_g \rangle = E_g$ sadece $n(r)$, taban durum yoğunluğu $n_g(r)$ olduğunda geçerlidir (Sun J. ve ark., Mathematical Physics in Theoretical Chemistry, 2019).

3.1.5. Kohn – Sham Eşitliği

Pozitif yüklü M çekirdeği ve negatif yüklü N elektronlarından oluşan atomik sistem, mekanik olarak ele alındığında kuantum mekaniksel yaklaşımlar göz önünde bulundurulmalıdır. Born – Oppenheimer yaklaşımının uygulanması, çekirdeklerin büyük kütleleri nedeniyle, R_A pozisyonunda klasik parçacıklar olarak değerlendirilir. Temel denklem, E_0 enerjisinin temel durumundaki elektronların dalga fonksiyonu $\Psi(r_1, \dots, r_n)$ için bir özdeğer problemini temsil eden rölativistik olmayan Schrödinger denklemi $\hat{H}\Psi = E_0\Psi$ formundadır. Atom birimlerindeki Hamiltonyen operatörü şu şekli alır:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i^N \nabla_i^2 + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\substack{V_{dış}; dış potansiyel \\ \text{Elektrostatik etkileşim}}} \quad (3.35)$$

Kinetik enerji

Burada, r_{ij} ; elektronlar arasındaki uzaklık, R_{AB} ; çekirdekler arasındaki uzaklık ve r_{iA} ; elektron ve çekirdekler arasındaki uzaklıktır (serbestliğin spin dereceleri ihmal edilir). Tüm elektronların birbiriyle birleşmesinden dolayı, üstteki denklem doğrudan çözülemez. Burada elektronik dalga fonksiyonundan bir birleştirme ile hesaplanan, elektron yoğunluğunu temel nicelik olarak alan yoğunluk fonksiyonel teorisi devreye girer.

$$\rho_0(r) = \int \Psi_0^*(r, r_2, \dots, r_N) \Psi_0(r, r_2, \dots, r_N) dr_2 \dots dr_N \quad (3.36)$$

Hohenberg ve Kohn teoremlerine dayanarak, temel durum elektron yoğunluğu, bir atom sisteminin tüm özelliklerini tamamen belirleyebilir. Dahası bir enerji fonksiyonelinin varlığını gösterebilir.

$$\underbrace{E_0[\rho]}_{\substack{\text{Kinetik} \\ \text{enerji}}} = \underbrace{T[\rho]}_{\substack{\text{Kuantum} \\ \text{düzeltmesi}}} + \underbrace{E_{XC}[\rho] + E_H[\rho] + E_{dış}[\rho, \{R_A\}] + E_{ZZ}(\{R_A\})}_{\text{Klasik elektrostatik kısım}} \quad (3.37)$$

$E_0[\rho]$; $\rho = \rho_0$ olduğunda temel durumdaki minimum enerji seviyesi, ρ_0 ; temel durum elektron yoğunluğudur. Fonksiyonel, Hamiltonyen operatörünün karşılık gelen bölümlerine ek olarak kuantum mekaniksel düzeltmeleri hesaba katan, değişim korelasyon terimi E_{XC} 'den oluşmaktadır.

Kinetik enerjinin bir ifadesini elde etmek için Kohn ve Sham, tekli orbitaller $\Psi_i(r)$ ve tekli Slater determinantı ile tarif edilen, etkileşmeyen bir kuantum mekanik sistemin kinetik enerjisini ve elektron yoğunluğunu ortaya

koydular. Bu orbitallere göre fonksiyonel enerjinin değişimi Kohn-Sham denklemlerine yol açar.

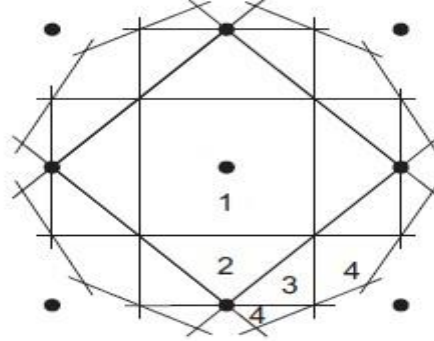
$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad (3.38)$$

$$V_{eff}(r) = V_{xc}(\rho, r) + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(r')}{|r'-r|} dr' - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|R_A-r|} \quad (3.39)$$

Burada, $\psi_i(r)$, tekli elektron orbitalleri için Schrödinger eşitliğini temsil eder ve temel durum elektron yoğunluğu $\rho_0(r)$ orbitallerden $\rho_0(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2$ olarak hesaplanır. Kohn-Sham denklemlerinde, etkin potansiyel V_{eff} , elektrostatik potansiyel üzerinden yalnızca ortalama bir şekilde elektronlar arasındaki etkileşimleri hesaba katar (Schauer V. ve ark., 2011).

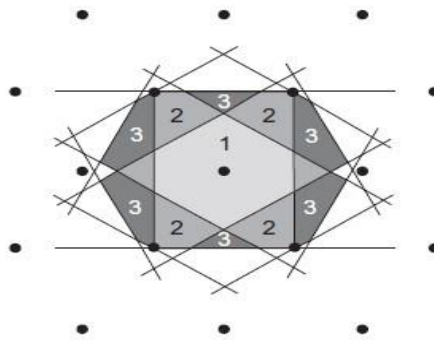
3.2. Brillouin Bölgesi

Bragg düzlemleri, başlangıç noktasını karşılıklı örgünün noktalarına birleştiren çizgiyi ikiye böler. İlk Brillouin bölgesi, herhangi bir Bragg düzlemini geçmeden başlangıç noktasından ulaşılan noktalar kümesi olarak tanımlanır (Bragg düzlemlerinde yatan noktaların ikisi için ortak olması dışında veya daha fazla bölge). İkinci Brillouin bölgesi, birinci bölgeden yalnızca bir Bragg düzlemini geçerek ulaşılabilen noktalar kümesidir. Bu tanımın bir genellemesi yapılabilir ve n .’ci Brillouin bölgesi, başlangıç noktasından en az $n-1$ Bragg düzlemini geçerek ulaşılabilen noktalar kümesi olarak tanımlanabilir. İki boyutlu kare Bravais örgüsünün ilk dört bölgesi Şekil 3.1 de gösterilmektedir.



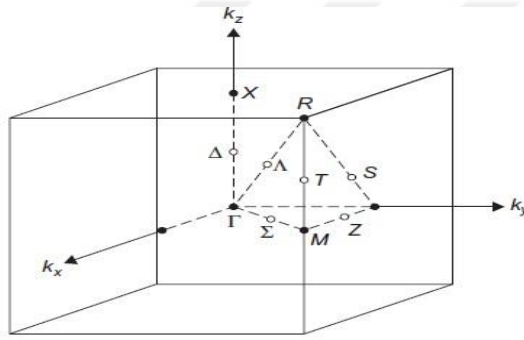
Şekil 3.1. İki boyutlu kare Bravais örgüsü için Brillouin bölgeleri (Misra P., Physics of Condensed Matter, 2012).

Genel olarak, bir Brillouin bölgesi, yalnızca; $k \cdot K = 1/2K^2$ gerçekleştiğinde; gelen bir dalganın karşılıklı örgü vektörü K ile bir örgüden güçlü bir şekilde saçılması kuralı kullanılarak inşa edilebilir. Tüm olası K değerleri kullanılarak birçok düzlem inşa edildiğinde, başlangıç katı bir bölge içine alınır. Bu ilk Brillouin bölgesidir çünkü içerideki tüm noktalar orijine herhangi bir karşılıklı örgü vektöründen daha yakındır. n 'ci Brillouin bölgesi, başlangıç noktasından $n - 1$ karşılıklı noktaya daha yakın olan karşılıklı uzaydaki noktalar kümesinden oluşur. İlk üç Brillouin bölgesi için farklı şekillerde gölgelendirilmiş bu tür yapı Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. İki boyutlu ortalanmış dikdörtgen bir örgünün ilk üç Brillouin bölgesi (Misra P., Physics of Condensed Matter, 2012).

İlk bölge, orijine diğer herhangi bir karşılıklı örgü noktasından daha yakın olan noktalar kümesidir. İkinci bölge; yalnızca bir bölge sınırını geçerek ulaşılan noktalardır. Üçüncü bölge ise en az iki bölge sınırını geçerek ulaşılan noktalar kümesidir. Üç boyutlu bir örgü için Brillouin bölgelerinin inşası daha karmaşık hale geliyor. Örneğin, basit bir kübik örgünün ilk Brillouin bölgesi basit kübiktir, ancak bir bcc ve bir fcc örgüsünün ilk Brillouin bölgeleri çok daha karmaşıktır. Simetri noktalarına sahip bir basit kübik örgünün ilk Brillouin bölgesi Şekil 3.3'te gösterilmektedir (Misra P., Physics of Condensed Matter, 2012).



Şekil 3.3. Basit kübik örgünün birinci Brillouin bölgesi (Misra P., Physics of Condensed Matter, 2012).

3.3. Düzlem Dalgalar ve Kesilim Enerjisi

Bloch teoremi, her k -noktasındaki elektronik dalga fonksiyonlarının, aynı bir düzlem dalga temel seti cinsinden genişletilebileceğini belirtir. Prensip olarak, böyle bir genişleme için sonsuz sayıda düzlem dalgası gereklidir. Genel olarak, DFT dalga fonksiyonu, bir düzlem dalga temel seti cinsinden genişletilebilir:

$$\psi(r) = \sum_G C_G e^{i(G+k)r} \quad (3.40)$$

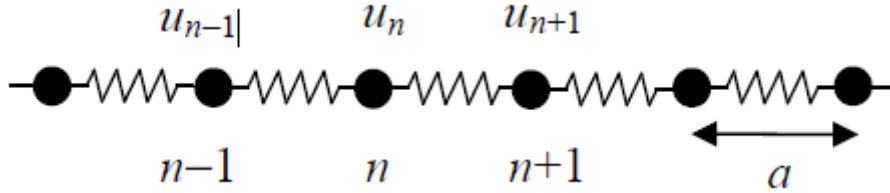
Burada, G , karşılıklı dalga vektörü, k , k -noktası vektörü, C_G , genişleme katsayılarıdır. Sonsuz sayıda izin verilen G vardır, ancak C_G katsayısı, G^2 büyüdükçe küçülür. Kesme enerjisi E_{cut} şu şekilde tanımlanır:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} |G_{cut}|^2 \quad (3.41)$$

$|G+k| < G_{cut}$ şeklinde ifade edilebilir. k ve G birbirine bağlıdır, bu da ihtiyaç duyulan düzlem dalgalarının sayısının her k noktasında farklı olduğu anlamına gelir. Kesme enerjisi optimizasyonu, düzlem dalgalarının sayısını kinetik enerji kesintisinden daha küçük ve / veya buna eşit enerjiyle sınırlamak için yapılır. Bu, hesaplama sonucunun doğruluğunu korurken hesaplama verimliliği içinde gereklidir (Choudhary K. ve ark., 2019).

3.4. Örgü Titreşimleri

Tek boyutlu bir kristal örgü düşünelim ve bu örgüdeki atomlar arasındaki kuvvetlerin denge konumlarından nispi yer değiştirmelerle orantılı olduğunu varsayalım. Bu harmonik yaklaşım olarak bilinir. Örgü içindeki atomları elastik yaylarla birbirine bağlı olarak düşünebiliriz.



Şekil 3.4. Tek boyutlu örgü titreşimi

Bu nedenle, örgüdeki n atoma uygulanan kuvvet şu şekilde verilebilir;

$$F_n = C(u_{n+1} - u_n) + C(u_{n-1} - u_n) \quad (3.42)$$

Burada C , atomlararası kuvvet (elastik) sabitidir. n 'inci atomun hareketine Newton'un 2. yasası uygulanırsa denklem (3.43) elde edilir.

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = F_n = C(u_{n+1} - u_n) + C(u_{n-1} - u_n) = -C(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) \quad (3.43)$$

Burada, M atom kütlesidir. n 'ci atomun en yakın komşuları dışındaki etkileşimleri ihmal edildi. Örgü içindeki her atom için benzer bir denklem yazılmalıdır, bu eş zamanı olarak çözülmesi gereken N tane eşleşmiş diferansiyel denklemlerle sonuçlanır (N , örgüdeki atom sayısıdır). Ayrıca örgünün uç atomlarına uygulanan sınır koşulları da dikkate alınmalıdır. Bu hareket denkleminin çözümü aşağıdaki eşitliği verilir.

$$u_n = A e^{i(qx_n - \omega t)} \quad (3.44)$$

Burada; x_n n 'ci atomun denge pozisyonudur, böylece;

$$x_n = na \quad (3.45)$$

Bu denklem, tüm atomların aynı ω frekansında ve aynı A genliğinde salındığı ve dalga vektörü q 'ya sahip olduğu hareketli bir dalgayı temsil eder.

Denklem (3.401) ve (3.42) birleştirilirse:

$$M(-\omega^2)e^{iqna} = -C[2e^{iqna} - e^{iq(n+1)a} - e^{iq(n-1)a}] \quad (3.46)$$

Bu denklem ortak faktör e^{iqna} teriminin iptal edilmesiyle daha da basitleştirilebilir:

$$M\omega^2 = C(2 - e^{iqa} - e^{-iqa}) = 2C(1 - \cos qa) = 4C \sin^2 \frac{qa}{2} \quad (3.47)$$

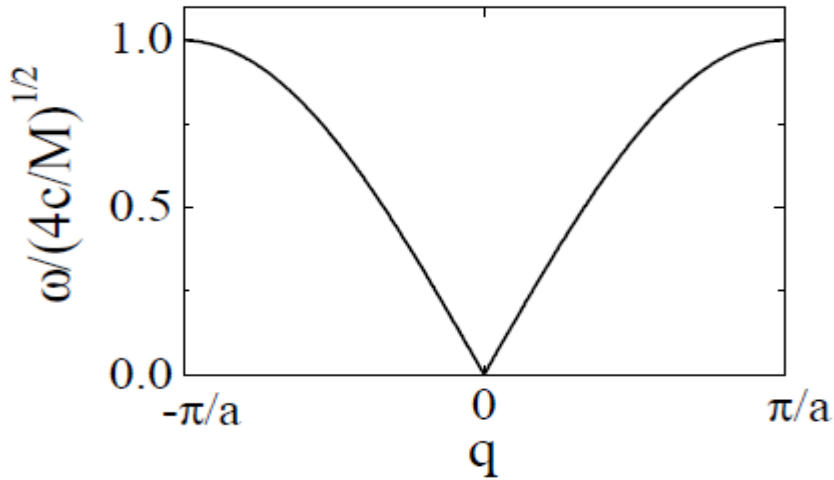
Böylece frekans için dispersiyon bağıntısını bulabiliriz:

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (3.48)$$

Bu bağlantı, q dalga vektörü ve titreşimlerin frekansı arasındaki ilişkiyi temsil eder. Bu dağılım ilişkisinin birçok önemli özelliği vardır. q terimini $q + 2\pi/a$ ile değiştirdiğimizde frekans denklem (3.48) ve atomların yerdeğiştirmesi denklem (3.44) değişmez. Bu, bu çözümlerin fiziksel olarak aynı olduğu anlamına gelir. Bu da birinci Brillouin bölgesi içindeki q bağımsız değer aralığını belirlememizi sağlar.

$$-\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a} \quad (3.49)$$

q aralığında q 'ya karşılık ω grafiği Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Frekansın dalga vektörüne bağlı grafiği (Tysmbal E., Introduction to Solid State Physics).

Maksimum frekans $\sqrt{4C/M}$ 'dir ve frekans simetriktir.

$$\omega(q) = \omega(-q) \quad (3.50)$$

Bu şaşırtıcı değildir, çünkü pozitif q 'ya sahip bir kip örgüde soldan sağa hareket eden dalgaya karşılık gelir ve negatif q 'ya sahip bir kip ise sağdan sola giden bir dalgaya karşılık gelir. Bu 2 yön, örgü içinde eşdeğer olduğundan, frekans q 'daki işaret değişimi ile değişmez. Brillouin bölgesinin $q = \pm \pi/a$ sınırlarında, çözüm duran bir dalgayı temsil eder:

$$u_n = A(-1)^n e^{-i\omega t} \quad (3.51)$$

Atomlar n 'in çift veya tek olmasına bağlı olarak zıt fazlarda salınır. Dalganın sağa ne de sola hareket eder. Faz hızı ve grup hızı sırasıyla denklem 3.52 ve denklem 3.53'de verildiği şekilde tanımlanır:

$$V_p = \frac{\omega}{q} \quad (3.52)$$

$$V_g = \frac{d\omega}{dq} \quad (3.53)$$

İki hız arasındaki fiziksel ayırım; V_p düzlemsel dalga yayılımının hızı (faz hızı) olmasına karşın V_g dalga paketinin yayılma hızıdır. V_g ortamdaki enerjinin yayılması için gereken hızdır.

Özel dağılım ilişkisi (3.50) için grup hızı:

$$V_g = \sqrt{\frac{ca^2}{M}} \cos \frac{qa}{2} \quad (3.54)$$

Eşitlik 3.54'ten görüleceği gibi; grup hızı $q = \pm \pi/a$ olan bölgenin sınırında sıfırdır. Burada dalga duruyor ve bu nedenle enerji için iletim hızı sıfırdır.

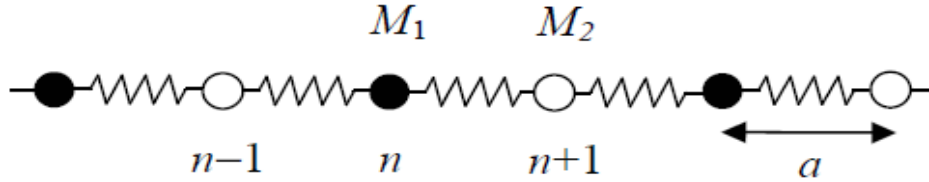
Bu durum, uzun dalga boyunun limiti $\lambda \gg a$ anlamına gelir. Bu limitte $qa \ll 1$ 'dir. Denklem (3.48)' de sinüsü genişletebilir ve pozitif frekanslar için elde edebiliriz:

$$\omega = \sqrt{\frac{c}{M}} qa \quad (3.55)$$

Titreşim sıklığının dalga vektörü ile orantılı olduğunu görüyoruz. Bu hızın frekansta bağımsız olduğu ifadesine eşdeğerdir. Bu durumda:

$$V_p = \frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{c}{M}} a \quad (3.56)$$

Bu, elastik dalgalar için daha önce elde ettiğimiz ifadeyle tutarlı olan tek boyutlu örgü için ses hızıdır. Bir birim hücrede eşdeğer olmayan 2 boyutlu bir örgü düşünelim; iki atomlu örgü, tek atomludan farklı özellikler sergilemektedir.



Şekil 3.6. İki atomlu örgü (Tysmbal E., Introduction to Solid State Physics).

Şekil (3.6) atom arasındaki uzaklığın a , kütlelerin M_1 ve M_2 olduğu birim hücreli 2 atomlu bir örgüyü göstermektedir. 2 farklı atom olduğundan 2 tane hareket denklemi yazmalıyız;

$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -C(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) \quad (3.57)$$

$$M_2 \frac{d^2 u_{n+1}}{dt^2} = -C(2u_{n+1} - u_{n+2} - u_n) \quad (3.58)$$

Tek atomlu örgüye benzer şekilde, 2 atom için çözüm arıyoruz:

$$\begin{bmatrix} u_n \\ u_{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_1 e^{iqna} \\ A_2 e^{iq(n+1)a} \end{bmatrix} e^{-i\omega t} \quad (3.59)$$

Bu çözüm (3.58) ile değiştirilirse:

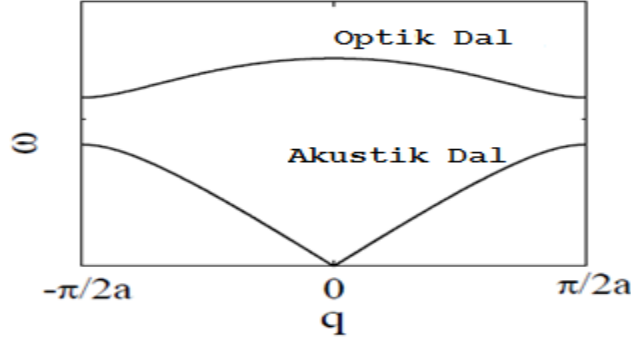
$$\begin{bmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -2C \cos qa \\ -2C \cos qa & 2C - M_2 \omega^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} = 0 \quad (3.60)$$

Bu lineer homojen eşitlikler A_1 ve A_2 bilinmeyenleri içindir. Önemsiz olmayan bir çözüm sadece matrisin determinantı sıfır olduğunda mevcuttur. Bu kalıcı bir eşitliğe yol açar.

$$(2C - M_1 \omega^2)(2C - M_2 \omega^2) - 4C^2 \cos^2 qa = 0 \quad (3.61)$$

Bu kolayca çözülebilen 2. dereceden bir denklemdir.

$$\omega^2 = C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 qa}{M_1 M_2}} \quad (3.62)$$



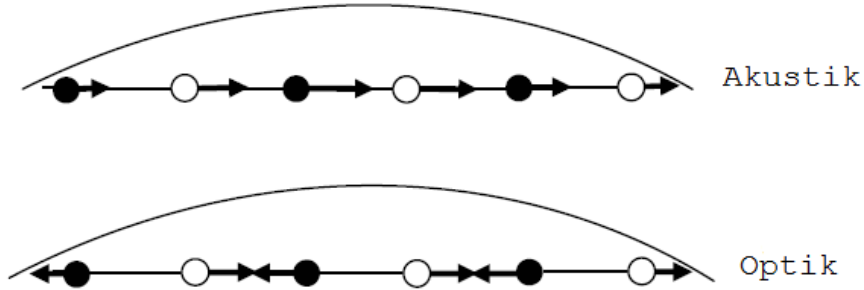
Şekil 3.7. Akustik ve optik dallar (Tysmbal E., Introduction to Solid State Physics).

Şekil (3.7) gösterildiği gibi bu formüldeki işarete bağlı olarak 2 farklı dağılım eğrisine karşılık gelen 2 farklı çözüm vardır. Alt eğri akustik dal, üst eğri ise optik daldır. Optik dal, $q = 0$ ve $\omega = 0$ 'da başlar. Daha sonra q arttıkça, frekans lineer bir şekilde artar. Bu dal bu yüzden akustik olarak adlandırılır ve elastik dalgalara veya sese karşılık gelir. Sonunda bu eğri Brillouin bölgesinin kenarında doygun hale gelir. Öte yandan, optik dalın sıfırda sıfır olmayan bir frekansı vardır. q ile fazla değişmez.

$$\omega_0 = \sqrt{2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad (3.63)$$

Örgü titreşimlerinin akustik ve optik dalları arasındaki ayrım, $q=0$ 'da (sonsuz dalga boyu) karşılaştırılarak en net şekilde görülebilir. Akustik dal için $\omega = 0$ ve A_1 ve A_2 'dir. Yani bu sınırda hücrede bulunan 2 atom aynı genliğe ve faza sahiptir. Bu nedenle molekül akustik kip için Şekil 3.8'de gösterildiği gibi katı bir cisim gibi sallanır. Öte yandan optik titreşimler için denklem 3.60 ve denklem 3.61'de $q = 0$ için;

$$M_1 A_1 + M_2 A_2 = 0 \quad (3.64)$$

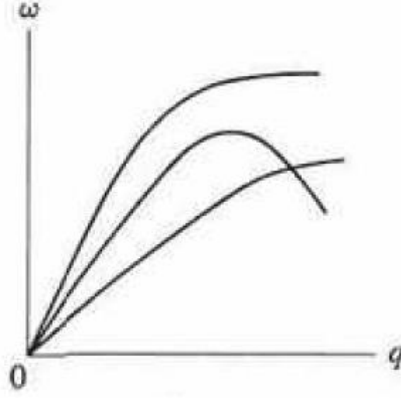


Şekil 3.8. Faz dışı hareket eden 2 atom (Tysmbal E., Introduction to Solid State Physics).

Bu, optik salınımın, bir molekülün kütle merkezinin sabit kalacağı şekilde gerçekleştiğini ima eder. 2 atom, yukarıdaki şekilde gösterildiği gibi faz dışına çıkar. Bu titreşimlerin sıklığı, bu dalı optik olarak ifade etmenin nedeni olan kızılötesi bölgede yatmaktadır. Bu hususlar 3 boyutlu örgüye kadar genişletebilir. Öncelikle, her bir hücrenin tek bir atom içerdiği tek atomlu Bravais örgüsünü düşünelim. Her bir atomun hareket denklemi, denklem (3.43)'e benzer bir şekilde yazılabilir. Bu denklemin 3 boyutta çözümü normal kipler açısından gösterilebilir:

$$u = Ae^{i(qr-\omega t)} \quad (3.65)$$

Dalga vektörü olan q ; hem dalga boyunu hem de yayılma yönünü belirtir. A vektörü, atomların titreşim yönünün yanı sıra genliğini de belirtir. Bu nedenle, bu vektör dalganın polarizasyonunu, yani dalganın boyuna (q 'ya paralel) veya enine (q 'ya dik) olup olmadığını belirtir. Eşitlik (3.65)'i hareket denkleminde aldığımızda, A 'nın bileşenleri olan A_x, A_y, A_z gibi 3 eş zamanlı denklem elde ederiz.



Şekil 3.9. Akustik dalların eğrileri (Tysmbal E., Introduction to Solid State Physics).

Bu denklemin kökleri Şekil (3.9)'da gösterildiği gibi 3 farklı dağılım ilişkisine veya 3 dağılım eğrisine yol açar. Her 3 dalda orijinden geçer, bu da dalların akustik olduğu anlamına gelir. Elbette bu beklenen bir durum, çünkü tek atomlu bir Bravais örgüsü ile karşı karşıyayız. Şekil (3.9)'daki 3 dal, kutuplanmalarında farklılık gösterir. q yüksek simetri yönü boyunca uzandığında (örneğin (100) veya (110) yönleri) bu dalgalar ya saf boyuna ya da saf enine dalgalar olarak sınıflandırılabilir. Bu durumda kollardan 2'si enine ve biri boyunadır. Bunlardan ikisi enine akustik (TA) ve biri boyuna akustik (LA) dalları olarak ifade edilir. Bununla birlikte, simetrik olmayan yönler boyunca dalgalar saf boyuna veya saf enine değil, karışık bir karaktere sahip olabilir. Bazı yüksek simetri yönlerinde, iki dalın çakışması dejenere durum olarak adlandırılır.

Bravais olmayan 3 boyutlu örgülerde birim hücresi 2 veya daha fazla atom içerir. Hücre başına s adet atomu varsa, $3s$ dağılım eğrisi olduğu sonucuna varılabilir. Bunlardan üç dal akustiktir, geri kalanlar ($3s - 3$) ise optiktir. Hücredeki her atom için s denklemleri ile sonuçlanan hareket denklemini yazıyoruz. Bunlar vektör denklemleri olduğundan, $3s$ kökü olan $3s$ sayısal denkleme eşdeğer olur. Bu köklerin üçünün her zaman $q = 0$ 'da yok olduğu ve bu da üç akustik dalın ortaya

çıkıldığını gösterilebilir. Bu nedenle, geri kalan (3s -3) kökler yukarıda belirtildiği gibi optik dallara aittir (Tysmbal E., Introduction to Solid State Physics).

3.5. Psödo-Potansiyel

Ağır atomik moleküller üzerine kuantum kimyasal ab-initio hesaplamalarının dezavantajlarından biri, sistemin tüm elektronlarını işleme sokmagerekliliğidir, ancak kimyasal deneyimlerden sadece değerlik elektronların statik ve dinamik özellikleri ile ilgili olduğu bilinir. Psödo-potansiyel teoride kuantum mekaniksel tüm elektron problemini sadece değerlik elektron problemine indirmeye çalışır (ChangT. ve ark., 1974). Değerlik elektronları dış kabukları işgal eder ve komşu atomların potansiyelleri ile etkileşime girer. Atom lokalize çekirdek elektronların aksine, atomlar arası bağdan sorumludur. Donmuş çekirdek (frozen-core) yaklaşımında, kor elektronlarının çevreleri tarafından bozulmadığı varsayılır ve Schrödinger denkleminin sadece kor elektronları için çözülmesi gerekir. Kor elektronlarının çevrelerinden bağımsız olduğu varsayımı yetersiz bir şekilde yerine getirilmektedir ancak enerjideki değişim, yoğunluk değişiminin ilk sırasında yok olur ve bu yaklaşımı pratik hale getirir. Donmuş çekirdek yaklaşımı, psödo-potansiyellerin varsayımlarının temelidir. Pauli prensibi, değerlik dalga fonksiyonlarından çekirdek dalga fonksiyonlarına dik olmasını ve çekirdek bölgesinde yüksek kinetik enerji ile hızlı salınan değerlik dalga fonksiyonlarına yol açmasını gerektirir. Bu davranış iyon çekirdeklerindeki sanal itme potansiyeli ile gösterilebilir. Bu itmenin çekici çekirdek potansiyeli ile neredeyse mükemmel bir şekilde telafi edildiği ortaya çıkıyor, her iki etkide değerlik elektronları üzerinde etkili olan zayıf bir etkili potansiyele yol açıyor. $|\psi\rangle$, valans dalga fonksiyonlarını ve $\{|\chi_n\rangle\}$ ise $\{E_n\}$ özdeğerli çekirdek dalga fonksiyonlarını temsil eder.

Öncelikle şu varsayımı yapabiliriz:

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_n c_n |\chi_n\rangle \quad (3.66)$$

Ortonormal ilişki için;

$$\langle \chi_n | \psi \rangle = 0 = \langle \chi_n | \phi \rangle + c_n \quad (3.67)$$

$$c_n = -\langle \chi_n | \phi \rangle \quad (3.68)$$

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_n |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \phi \rangle \quad (3.69)$$

Değerlik dalga fonksiyonları için bu ifade Schrödinger denkleminde kullanılır.

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (3.70)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}|\psi\rangle &= \hat{H}|\phi\rangle - \sum_n \hat{H}|\chi_n\rangle \langle \chi_n | \phi \rangle = \hat{H}|\phi\rangle - \sum_n E_n |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \phi \rangle \\ \langle \chi_n | \phi \rangle E|\psi\rangle &= E|\phi\rangle - \sum_n E |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \phi \rangle \end{aligned} \quad (3.71)$$

$$\hat{H}|\psi\rangle + \sum_n (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \phi \rangle = E|\phi\rangle \quad (3.72)$$

Ek bir enerjiye bağımlı yerel olmayan psödo-potansiyel (V_{nl}) ile Schrödinger denklemi tamamlanır:

$$\hat{T}|\phi\rangle + \underbrace{\{\hat{V} + \sum_n (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n|\}}_{\hat{V}_{nl}} |\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad (3.73)$$

$$\hat{V}_{nl} = \sum_n (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n| \quad (3.74)$$

$\hat{H}$, kinetik $\hat{T}$ ve potansiyel $\hat{V}$ terimlerine ayrılır. Denklem 3.74'te kıvrık parantez içindeki ifade, pozitif çekici bir kısmı $\hat{V}$ ve negatif itici kısmı $\hat{V}_{nl}$ 'den

yapılan psödo-potansiyeldir. Schrödinger denkleminin gerçek ve psödo-potansiyel için özdeğerleri eşitlik 3.72’de şu şekilde yazılabilir:

$$\langle \psi | H | \phi \rangle + \sum_n (E - E_n) \langle \psi | \chi_n \rangle \langle \chi_n | \phi \rangle = E \langle \psi | \phi \rangle \quad (3.75)$$

Kor ve valans durumlar ortogonal olmalıdır.

$$\langle \psi | \chi_n \rangle = 0 \quad (3.76)$$

$\hat{V}_{nl}$, kor durumları içerdiğinden psödo-potansiyel bu noktada yumuşak değildir, fakat benzersiz de değildir, çünkü $(E - E_n)$ isteğe bağlı olarak değiştirilebilir. Bu olmayan benzersizlik yumuşak psödo-potansiyeller üretmek için kullanılacaktır. Psödo-potansiyel enerjiye bağlıdır ve esas olarak kor bölgesinde hareket eder (Bester G., 2008).

3.6. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

DFT sisteminde, statik bir dış potansiyelde etkileşime giren elektronların çok-cisim problemi, etkili bir potansiyelde hareket eden etkileşime girmeyen elektronların izlenebilir bir problemine dönüştürülür.

Dış potansiyeli ve elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimlerinin, yani elektron-elektron itmesini açıklayan Hartree terimi, çok cisim etkileşimlerinin hepsini içeren değişim ve korelasyon etkileşimlerini açıklar. Değişim-korelasyon etkileşimlerinin modellenmesi yoğunluk fonksiyonel teorisinin ana zorluğudur. En basit yaklaşım, tek tip bir elektron gazı için tam enerji değişimine dayanan ve sadece uzaydaki her noktada yoğunluğu gerektiren LDA’dır. LDA değişim – korelasyon fonksiyonelinin en eski ve en popüler olan yaklaşımıdır (He L. ve ark., 2013).

LDA'da $E_{XC}[n(r)]$ 'nin değeri, aynı n yoğunluğundaki homojen elektron gazında elektronun değişim – korelasyon enerjisi ile yaklaşmaktadır.

$$E_{XC}^{LDA}[n(r)] = \int \epsilon_{XC}(n(r)) n(r) dr \quad (3.77)$$

$\epsilon_{XC}(n(r))$ için en doğru veri Monte Carlo hesaplamalarıdır. LDA, genellikle şaşırtıcı derecede doğrudur ve yavaşça değişen yük yoğunluklarına sahip sistemler için genellikle çok iyi sonuçlar verir. Fakat son zamanlarda LDA'nın başarısızlıkları iyi bir şekilde belirlenmiştir. LDA, daha homojen sistemleri destekleme, molekülleri ve katıları fazla bağlama eğilimindedir. Zayıf bağlanmış sistemlerde bu hatalar abartılmıştır ve bağ uzunlukları çok kısadır. Bu yaklaşımın Hartree – Fock gibi yöntemlere göre temel avantajı, LDA'nın iyi çalıştığı (korelasyon etkilerinin hesaba katıldığı) deneysel olarak ilgili birçok fiziksel özelliğin yararlı bir doğruluk seviyesine göre belirlenebilmesidir (Feiguin A., 2009).

3.7. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Korelasyon fonksiyoneli için doğru ifadelerle bağlantılı olarak değiş tokuş fonksiyoneli için genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı, yoğunluk fonksiyonel teorisinin en doğru ab initio hesaplamalarıyla mükemmel bir uyum içinde yapılar, bağ enerjileri ve reaksiyon aktivasyon enerjileri sağladığı çok sayıda uygulamaya yol açmıştır (Hua X. ve ark., 1997).

GGA fonksiyoneli aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}^{GGA}(\rho(r), |\nabla \rho(r)|, \nabla^2 \rho(r)) dr \quad (3.78)$$

Birçok farklı GGA tipleri vardır, ancak hiçbirisi diğerlerinden açıkça daha iyi değildir. Elektronların kendi kendine etkileşimini ortadan kaldıran şemalar,

ağırlıklı yoğunluk yaklaşımı ve değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli modellemeye çalışan ortalama yoğunluk yaklaşımı dahil olmak üzere diğer yaklaşık fonksiyon sınıfları da test edilmiştir. Bununla birlikte, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımları, LDA şemasına kayda değer hesaplama karmaşıklığı eklemedikleri için son zamanlarda hem fizik hem de kimya topluluklarında özel ilgi görmüştür. GGA birkaç sonlu sistemin iyi bir tanımını verebilmenin yanında, atomların toplam enerjilerini ve aynı zamanda birinci ve ikinci sıradaki moleküllerin bağlanma enerjilerini ve titreşim frekanslarını önemli ölçüde iyileştiriyor (Filippi C. ve ark., 1996).

3.8. Bağımsız Parçacık Yaklaşımı

Tam bant yapısı hesaplaması düzeyinde, bir kristalin optik yanıtının en basit işleyişi, bağımsız bir parçacık yaklaşımı ile ilerler. Örgü aralığı sırasına göre makroskopik Maxwell alanının mesafeler üzerindeki değişiminde uzun dalga boyu sınırı olarak adlandırılan yerde Hamiltonyen şu şekilde alınır:

$$\mathcal{H} = \sum_i \left[\frac{\left[p_i - \frac{e}{c} A(t) \right]^2}{2m} + V(x_i) \right] \quad (3.79)$$

Burada, $e = -|e|$ olarak alınabilir. e ve m , sırasıyla elektron yükünü ve kütesini, x_i ve p_i sırasıyla koordinatı ve momentumu ve $V(x)$, etkin periyodik kristal potansiyelini belirtmektedir.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \quad (3.80)$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \mathcal{H}_{0i} \quad (3.81)$$

$$\mathcal{H}_{0i} = \frac{p_i^2}{2m} + V(x_i) \quad (3.82)$$

$$\mathcal{H}_1 = -\frac{e}{mc} A(t) \sum_i p_i \quad (3.83)$$

$$\mathcal{H}_2 = \frac{e}{2mc^2} NA^2(t) \quad (3.84)$$

Burada; N , kristalin Ω normalizasyon hacmindeki elektronların toplam sayısıdır. $\mathcal{H}_0$; Bloch durumları $\psi_u(k; x_i)$ 'nin öz durumlarıdır. Burada; k kristalin momentumunu ve u bant işareti olarak gösteren simgeler olarak alınabilir. $\mathcal{H}_0$ 'nun çok parçacıklı öz durumları Bloch durumları cinsinden oluşturulabilir.

Uzun dalga boyu sınırında, $\mathcal{H}_2$ 'nin etkisi yalnızca tüm öz durumlar için zamana bağlı bir faz faktörünü tanıtmaktır, bu nedenle ihmal edilebilir. Pertürbasyon teorisi $\mathcal{H}_1$ 'i düzeltmek için kullanılabilir ve hesaplama sonucunda $E = -c^{-1}A(t)$ makroskobik Maxwell alanı olarak tanımlanabilir.

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 (Sipe J. ve ark., 1992).

3.9. İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga (PAW) Metodu

PAW yöntemi, artırılmış dalga yöntemlerinin ve geleneklerini birleşik bir elektronik yapı yönteminde birleştiren psödo-potansiyel yaklaşımın bir uzantısıdır. PAW yönteminin temelinde; gerçek dalga fonksiyonlarını, sayısal olarak uygun yardımcı dalga fonksiyonları üzerine eşleyen bir dönüşüm yatmaktadır. Hızla yakınsayan düzlem dalga genişlemesine sahip düzgün yardımcı dalga fonksiyonları hedeflenmektedir. Böyle bir dönüşümle yardımcı dalga fonksiyonlarını uygun bir temel sete genişletebilir ve ilgili fiziksel (gerçek) dalga fonksiyonlarını yeniden oluşturduktan sonra tüm fiziksel özelliklerini değerlendirebiliriz.

Fiziksel tek parçacıklı dalga fonksiyonları $|\psi_n\rangle$, ve yardımcı dalga fonksiyonları $|\widetilde{\psi}_n\rangle$ olarak tanımlayabiliriz. n , tek parçacıklı durumu temsil eder. $\mathcal{T}$, yardımcı fonksiyonundan da dalga fonksiyonlarına dönüşümü simgeler.

$$|\psi_n\rangle = \mathcal{T}|\widetilde{\psi}_n\rangle \quad (3.85)$$

Burada, Dirac'ın bra ve ket notasyonunu kullanıyoruz. $\psi_n(\mathbf{r})$ dalga fonksiyonu bir kete ($|\psi_n\rangle$), kompleks konjugate dalga fonksiyonu $\psi_n^*(\mathbf{r})$ ise bir braya ($\langle\psi_n|$) karşılık gelmektedir. Skaler çarpım $\int d^3 r \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r})$, $\langle\psi_n|\psi_m\rangle$ olarak yazılabilir. 3D koordinat alanındaki vektörler kalın karakterli sembollerle gösterilmiştir. Elektronik temel durum, yoğunluk fonksiyonel teorisinin toplam enerji fonksiyoneli $E[\psi_n]$ 'nin minimize edilmesiyle belirlenir. Tek parçacıklı dalga fonksiyonları ortogonal olmalıdır. Bu kısıtlama, Lagrange çarpanları yöntemi ile uygulanır. Temel durum dalga fonksiyonlarını uç değer koşulundan elde edebiliriz;

$$F([\psi_n], \Lambda_{n,m}) = E[\psi_n] - \sum_{n,m} [\langle\psi_n|\psi_m\rangle - \delta_{n,m}] \Lambda_{n,m} \quad (3.86)$$

Dalga fonksiyonları için uç değer durumu şu şekle sahiptir:

$$H|\psi_n\rangle = f_n \sum_m |\psi_m\rangle \Lambda_{n,m} \quad (3.87)$$

Burada, f_n doluluk ve $H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(r)$ etkili tek parçacıklı Hamiltonyen operatörüdür. Lagrange çarpanları $\Lambda_{n,m}$ matrisini köşegenleştiren üniter bir dönüşümden sonra, Kohn-Sham denklemlerini elde ederiz:

$$H|\psi_n\rangle = |\psi_n\rangle \varepsilon_n \quad (3.88)$$

Tek parçacık enerjileri ε_n ; $\Lambda_{n,m} \frac{f_n + f_m}{2f_n f_m}$ 'nin özdeğerleridir. Şimdi F fonksiyoneli yardımcı dalga fonksiyonları açısından ifade edebiliriz:

$$F([\mathcal{T} \widetilde{\psi}_n], \Lambda_{m,n}) = E[\mathcal{T} \widetilde{\psi}_n] - \sum_{n,m} [\langle \widetilde{\psi}_n | \mathcal{T}^\dagger \mathcal{T} | \widetilde{\psi}_m \rangle - \delta_{n,m}] \Lambda_{n,m} \quad (3.89)$$

$$\mathcal{T}^\dagger H \mathcal{T} | \widetilde{\psi}_n \rangle = \mathcal{T}^\dagger \mathcal{T} | \widetilde{\psi}_n \rangle > \varepsilon_n \quad (3.90)$$

Yine Schrödinger benzeri bir denklem elde ederiz, ancak şimdi Hamiltonyen operatörünün farklı bir formu vardır. Fiziksel büyüklükleri değerlendirdiğimizde, A operatörünün beklenti değerlerini değerlendirmemiz gerekir ki bu, gerçek veya yardımcı dalga fonksiyonları ile ifade edilebilir.

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle = \sum_n f_n \langle \widetilde{\psi}_n | \mathcal{T}^\dagger A \mathcal{T} | \widetilde{\psi}_n \rangle \quad (3.91)$$

Yardımcı dalga fonksiyonlarının gösteriminde dönüştürülmüş operatörler, $\widetilde{A} = \mathcal{T}^\dagger A \mathcal{T}$ kullanmamız gerekir. Bu denklem yalnızca değerlik elektronları için geçerlidir. Dönüşüm bizi kavramsal olarak psödo-potansiyeldünyasından tam dalga fonksiyonlarını ele alan artırılmış dalga yöntemlerine götürür. Tam dalga fonksiyonlarının basitçe düzlem dalga parçaları olan yardımcı dalga fonksiyonlarımızın, psödo-potansiyel yaklaşımın dalga fonksiyonlarına dönüştüğünü göreceğiz. PAW yönteminde, yardımcı dalga fonksiyonları, gerçek dalga fonksiyonlarını oluşturmak için kullanılır ve toplam enerji fonksiyoneli, ikincisinden değerlendirilir. Böylece, PAW yöntemi ile PAW yönteminin iyi tanımlanmış bir yaklaşımıyla türetilen psödo-potansiyel yöntemi arasındaki eksik bağlantı sağlanmış olur (Blöchl P. ve ark., 2003).

3.10. Goldschmidt Tolerans Faktörü

Goldschmidt tolerans faktörü, perovskitlerin kararlılığını tahmin etmek için yaygın olarak kullanılan bir belirleyicidir. Perovskit tipi malzemelerin yapısının açıklamanın ve tahmin etmenin bir yolu olarak bu tip malzemelere, tolerans faktörünü uygulamaktadır. İyonik katı hal yapılarında kararlılığın anlaşılması ve tahmin edilmesine yönelik basit geometrik yaklaşımlar uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.

Bu tür yaklaşımlarda, kurucu iyonların sert küreler olduğu varsayılır ve Shannon'un metodolojisine göre, yarıçaplarının belirli bir yük durumu ve koordinasyon sayısı için sabit olduğu varsayılabilir. İyonik yarıçap oranlarının basit bir hesaplaması, belirli bir boyuttaki kürelerin belirli bir yapıda bir araya gelip gelemeyeceğini değerlendirmede yardımcı olabilmektedir. Perovskit yapısı, en çok incelenen katı hal yapılarından biridir ve geometrik yaklaşımların kullanılıp anlaşılmasına büyük ölçüde etkili olmuştur.

Perovskit yapısı, A ve B'nin birer katyonu ve O'nin bir anyonu temsil ettiği ABO_3 formülüne sahip bileşiklerdir. Bu yapı, BO_6 oktahedralini kübik oktahedral boşluklarda bulunan A katyonu ile paylaşan kübik bir köşe dizisine dayanmaktadır. Perovskite yapının kararlılık durumu, Goldschmidt tolerans faktörü (t) tarafından kontrol edilen A^+ , B^+ ve X^{-2} iyonlarının ortalama yarıçapına bağlıdır. ABO_3 yapısında, tolerans faktörü iyonik yarıçaptan ziyade ölçülen bağ uzunlukları cinsinden de ifade edilebilir. Hem iyonik yarıçap hem de bağ uzunlukları göz önüne alındığında, Goldschmidt tolerans faktörü aşağıdaki denklemle verilebilir (Tilley, R. J. D., 2016).

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} = \frac{(A-O)}{\sqrt{2}(B-O)} \quad (3.92)$$

Burada, R_A ve R_B sırasıyla A ve B bölgesi katyonlarının iyonik yarıçapıdır ve R_O , anyonun iyonik yarıçapıdır. $(A - O)$ ve $(B - O)$, sırasıyla A katyon - O anyonları ve

B katyon - O anyonları arasındaki ölçülen veya hesaplanan bağ uzunluklarının ortalamasıdır. Tolerans faktörü, A katyonunun BO_3 çerçevesindeki boşluklara sığıp sığamayacağını değerlendirir. Tolerans faktörü, oksit ve florür perovskit yani O^{2-} veya F^{-6} olan ABO_3 bileşiklerini tanımlamada ve kararlılığını tahmin etmede çok başarılı olmuştur. Bu bileşiklerde, anyonların yüksek elektronegatifliği, bağlanmada büyük bir iyonikliğe yol açar ve sert küre modelinin varsayımlarını daha geçerli kılar (Travis W. ve ark., 2016).

İdeal kübik yapılarda, tolerans faktörü (t) 1'e eşittir. Ampirik olarak, t değeri yaklaşık 0,9-1 aralığındaysa, kübik bir perovskit yapının makul bir olasılık olduğu kabul edilir. t ; 0,71-0,91 aralığında ise kristal yapı ortorombik ve $t > 1$ ise, kristal yapı hekagonal yapıdadır (Tilley, R.J.D., 2016).

3.11. Elastik Sabitler

Elastik sabitler zor altındaki bir malzemenin hacim ve şeklinde meydana gelen değişikliği ifade eder. Bir kristalin elastik tensörlerinin belirlenmesi, kristalin çeşitli elastik, termodinamik ve mekanik parametrelerinin doğrudan değerlendirilmesine izin verir. Bu parametreler kristalin mekanik ve dinamik davranışları arasında bir bağlantı sağlar ve atomlararası kuvvetleri araştırmak için bir araç olarak kullanılabilir.

Tamamen asimetrik bir malzemenin elastik davranışı, 21 bağımsız elastik sabitle belirtilmiştir. Malzemenin simetrisi uygulanırsa, belli sayıda bağımsız elastik sabit azalır ve dolayısıyla elastik sabitlerin tam setini hesaplamak için daha az sayıda bozulma gereklidir. Örneğin ortorombik kristaller için bu 9 tanedir.

Elastik sabitleri, gerilme tensörüne göre iç enerjinin ikinci türevleri alınarak hesaplanabilir. Toplam enerji hesaplamaları, keyfi kristal yapıları için DFT temelinde yapılabilir. Böylece, toplam enerjideki değişimi analiz etmek için denge örgüsüne küçük gerilmeler uygulanabilir. Daha sonra elastik sabitler buradan

çıkarılabilir. Küçük ε gerilmesi için Hooke yasası geçerlidir ve kristal enerjisi için Taylor serisinin açılımı;

$$E(V, \varepsilon_{ij}) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_{i,j=1}^3 \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{V_0}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \dots \quad (3.93)$$

Burada; $E(V_0, 0)$ gerilmesiz sistemin enerjisidir, V_0 ise denge hacmidir. Zor tensörü σ şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \left[\frac{\partial E(V_0, \varepsilon)}{\partial \varepsilon_{ij}} \right]_{\varepsilon=0} \quad (3.94)$$

İkinci dereceden adyabatik elastik tensörler;

$$C_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = \frac{1}{V_0} \left[\frac{\partial^2 E(V_0, \varepsilon)}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right]_{\varepsilon=0} \quad (3.95)$$

xx, yy, zz, yz, xz ve xy yerine sırasıyla 1, 2, 3, 4, 5, 6 ile yer değiştiren Voigt notasyonunun kullanılması uygundur. Denklem (3.95) şu şekle dönüşür:

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_{i=1}^6 \sigma_i e_i + \frac{V_0}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} e_i e_j + \dots \quad (3.96)$$

Zorlama tensörü:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} e_1 & \frac{1}{2}e_6 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_6 & e_2 & \frac{1}{2}e_4 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_4 & e_3 \end{pmatrix} \quad (3.97)$$

şeklinde verilir.

Ortorombik kristaller için 9 farklı zorlama tensöründen 9 bağımsız elastik sabit ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{22}, C_{23}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$) elde edilebilir. Elastik sabitlerin incelenmesi, yapısal kararlılığın ve mekanik özelliklerin anlaşılmasında fayda sağlar. Malzeme fiziği perspektifinden elastik sabitler hacim (bulk), kayma ve Young modülü ile Poisson oranıyla karakterize edilen kristalin dış kuvvetlere tepkisini belirler. Ayrıca, anizotropi, Debye sıcaklığı, enine, boyuna ve ortalama hız gibi kristalin önemli elastik, termodinamik ve mekanik parametrelerinin doğrudan değerlendirilmesine izin verir (Li S. ve ark., 2014).

Basınç altındaki malzemelerin elastik sabitleri, elastik dalga hızlarının hesaplanması için uygun olan, hacim koruyucu olmayan simetriye bağlı gerinimler kullanılarak hesaplanır. Sonlu şekil değiştirme (strain) değişkenlerine göre elastik sabitler C_{ijkl} şu şekilde tanımlanır:

$$C_{ijkl} = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}(x)}{\partial e_{kl}} \right)_X \quad (3.98)$$

σ_{ij} ve e_{kl} uygulanan gerilim ve Euler gerinim tensörleri olduğunda, X ve x sırasıyla deformasyondan önceki ve sonraki koordinatlardır. Teorik polikristal elastik modülü, yukarıdaki bağımsız elastik sabitlerden belirlenebilir. Polikristal modülü hesaplamak için Voight metodu ve Reuss metodu olmak üzere iki yaklaşım metodu vardır. Elastik sabitlere bağlı hacim ve kayma modülleri denklem (3.99), (3.100), (3.101) ve (3.102)'de verilmektedir.

$$B_V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (3.99)$$

$$G_V = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (3.100)$$

$$B_R = \Delta [C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33}C_{12} + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23})]^{-1} \quad (3.101)$$

$$G_R = \{4[C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) + C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12}) - C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(C_{13} + C_{23})]/\Delta + 3[(1/C_{44}) + (1/C_{55}) + (1/C_{66})]\}^{-1} \quad (3.102)$$

$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) \quad (3.103)$$

Hill, polikristal modüllerinin (B_H , G_H); Voigt (B_V , G_V) ve Reuss (B_R , G_R) yaklaşımındaki tek kristal modüllerin aritmetik ortalama değerleri olduğunu gösterdi.

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (3.104)$$

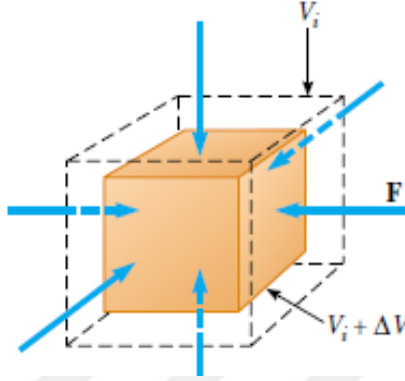
$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (3.105)$$

Denklem (3.104) ve denklem (3.105) sırasıyla hacim ve kayma modüllerinin Hill yaklaşımı olarak ifade edilen denklemlerini göstermektedir (ZhuX.ve ark., 2012).

3.11.1. Hacim (Bulk) Modülü

Hacim modülü, katların ve sıvıların tüm yüzeylerinin basınç altındayken elastik özelliklerini tanımlayan maddesel bir özelliktir ve basınç kaldırıldığında eski hacmine döner. Elastik malzemeye basınç uygulandığında hacminde azalma meydana gelir. Diğer bir ifadeyle hacim modülü, bir maddenin her tarafı sıkıştırılma altındayken hacim değişikliklerine dayanma kabiliyetinin bir ölçüsüdür.

$$B = - \frac{\Delta P}{\frac{\Delta V}{V}} \quad (3.106)$$



Şekil 3.10. Hacim modülünün şematik gösterimi (Serway R. ve ark., Physics for Scientists and Engineers, 2004).

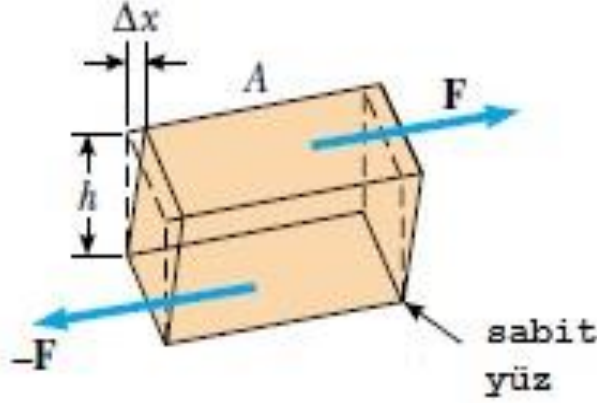
Hacim modülü, sabit bir basınçta sistemin anlık hacim dalgalanmaları kullanılarak hesaplanabilir:

$$B = k_B T \frac{\langle V \rangle}{\langle \delta V \rangle^2} \quad (3.107)$$

Burada; k_B , Boltzman sabitini, $\langle \delta V \rangle$ ise anlık hacmin standart sapmasını ifade etmektedir (Rajabpour A. ve ark., 2015).

3.11.2. Kayma (Shear) Modülü

Bir nesne, yüzlerinden birine paralel bir kuvvete maruz kaldığında, karşı yüz başka bir kuvvet tarafından sabit tutulduğunda deformasyon meydana gelir. Bu duruma kayma gerilmesi denir.



Şekil 3.11. Kayma modülünün şematik gösterimi (Serway R. ve ark., Physics for Scientists and Engineers, 2004).

Kayma modülü aşağıdaki ifadeyle verilebilir:

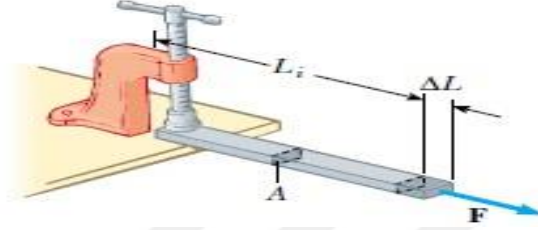
$$S = \frac{\text{kayma gerilmesi}}{\text{kayma gerinmesi}} = \frac{F/A}{\Delta x/h} \quad (3.108)$$

Kayma gerilimi teğetsel kuvvetin kesilen yüzün A alanına oranı olan F/A ile tanımlayabiliriz. Kayma gerinimi, $\Delta x/h$ oranı olarak tanımlanır; burada, Δx kesilmiş yüzün hareket ettiği yatay mesafedir ve h nesnenin yüksekliğidir (Serway R. ve ark., Physics for Scientists and Engineers, 2004).

3.11.3. Young Modülü

Young modülü, bir katının uzunluğundaki bir değişime karşı direncinin bir ölçüsüdür. Kesit alanı A ve ilk uzunluğu L_i olan bir ucu kenetlenmiş uzun bir çubuk düşünün. Kesite dik bir dış kuvvet uygulandığında, çubuktaki iç kuvvetler germeye karşı koyar, ancak çubuk son uzunluğu L_s 'nin L_i 'den büyük olduğu ve dış kuvvetin iç kuvvetlerle tam olarak dengelendiği bir denge durumuna ulaşır. Böyle bir durumda çubuğun gerildiği söylenir.

Gerilme zoru, F dış kuvvetin büyüklüğünün A kesit alanına oranı olarak tanımlanır. Bu durumda gerilme zorlanması L uzunluğundaki değişimin L_i orijinal uzunluğa oranı olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 3.12. Young modülünün şematik gösterimi (Serway R. ve ark., Physics for Scientists and Engineers, 2004).

Sonuç olarak Young modülü şöyle tanımlanır:

$$Y = \frac{\text{Gerilme zoru}}{\text{Gerilme zorlanması}} = \frac{F/A}{\Delta L/L_i} \quad (3.109)$$

Young modülü tipik olarak, gerilim veya sıkıştırma altında gerilmiş bir çubuk veya teli karakterize etmek için kullanılır (Serway R. ve ark., Physics for Scientists and Engineers, 2004).

3.11.4. Poisson Oranı

Poisson oranı, bir kristalin sıkıştırılabilirliğinin ve tek eksenli deformasyonsırasındaki hacim değişikliği ile ilişkilendirilir. Poisson oranı ayrıca katılarda merkezi kuvvetleri belirlemek için de kullanılabilir. Poisson eşitliği;

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (3.110)$$

şeklinde tanımlanabilir.

Burada B , hacim modülünü, G ise kayma modülünü temsil etmektedir. Merkezi kuvvetler için Poisson oranı limitleri 0,5 ve 0,25'tir. $\nu = 0,25$ merkezi kuvvetler için üst sınır ve $\nu = 0,5$ 'in sonsuz elastik anizotropiye karşılık gelen üst sınırı gösterir. $\nu = 0,5$ ise elastik deformasyon sırasında hacim değişikliği olmaz. Poisson oranı, bağlanma kuvvetlerinin özellikleri hakkında diğer elastik parametrelerin hepsinden daha fazla bilgi sağlar. Poisson oranının değeri kovalent malzemeler için küçüktür ve iyonik malzemeler için tipik değer 0,25'tir (Ahmad S. ve ark., 2018).

3.11.5. Anizotropik Faktörler, Debye Sıcaklığı ve Ses Hızı

Esasen bilinen tüm kristaller elastik olarak anizotropiktir. Bu nedenle, böyle bir anizotropik davranışın uygun açıklaması, kristal fiziği için önem arz etmektedir. Kayma anizotropi faktörleri, farklı düzlemlerdeki atomlar arasındaki bağların anizotropisinin bir ölçümünü sağlar.

$\langle 011 \rangle$ ve $\langle 010 \rangle$ yönleri arasındaki $\{100\}$ kayma düzlemi için kesme anizotropik faktörü,

$$A_1 = \frac{4c_{44}}{c_{11} + c_{33} - 2c_{13}} \quad (3.111)$$

$\langle 101 \rangle$ ve $\langle 001 \rangle$ yönleri arasındaki $\{010\}$ kayma düzlemleri için;

$$A_2 = \frac{4c_{55}}{c_{22} + c_{33} - 2c_{23}} \quad (3.112)$$

$\langle 110 \rangle$ ve $\langle 010 \rangle$ yönleri arasındaki $\{001\}$ kayma düzlemleri için;

$$A_3 = \frac{4c_{66}}{c_{11}+c_{22}-2c_{12}} \quad (3.113)$$

olarak ifade edilir.

Kübik kristallerde, lineer hacim modülü tüm yönler için aynıdır, bu nedenle elastik anizotropiyi tanımlamak için tek başına kayma anizotropisi yeterlidir. Öte yandan, ortorombik kristaller için elastik anizotropi, kayma anizotropisine ek olarak lineer hacim modülünün anizotropisinden kaynaklanır.

Chung ve Buessem (Chung ve ark., 1968) bir kristalin sahip olduğu elastik anizotropinin bir ölçüsü olan sıkıştırılabilirlik (A_B) ve Kayma (A_G) modüllerinde yüzde elastik anizotropi kavramını sunmuşlardır.

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100 \quad (3.114)$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100 \quad (3.115)$$

Burada, B ve G hacim ve kayma modülleridir. V ve R alt simgeleri Voigt ve Reuss sınırlarını temsil eder. (3.113) ve (3.114) eşitlikleri için sıfır değeri elastik izotropiyi, %100 değeri ise olası en büyük anizotropiyi ifade eder (Ravindran ve ark., 1998).

Bir kristal için temel bir parametre olan Debye sıcaklığı, örgünün ısı iletkenliği ile yakın bir bağlantıya sahiptir ve örgü ısı iletkenliği bir katının en önemli yapısal parametrelerinden bir tanesidir (Song Q. ve ark., 2012). Debye sıcaklığı, ısı genleşme, erime noktası ve özgül ısı gibi birçok fiziksel özelliklerle yakından ilgilidir ve katı malzemeler için baz alınacak en temel öğelerdendir. Debye sıcaklığı, hacim ve kayma modülünden elde edilen ortalama elastik dalga hızının yanı sıra elastik dalga hızlarının tek kristalin farklı yönlerine birleşmesinden hesaplanır. Düşük sıcaklıklarda, titreşim uyarımları yalnızca

akustik titreşimlerden kaynaklanır. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda elastik sabitlerden hesaplanan Debye sıcaklığı, özgül ısı ölçümlerinden belirlenen ile aynıdır (Ravindran P. ve ark., 1998).

Debye sıcaklığı ortalama ses hızının bir fonksiyonu olarak tanımlanır ve titreşim özellikleri hakkında bilgi sağlar. Debye sıcaklığı ortalama ses hızından tahmin edilebildiğinden elastik sabitler ile ilgili veriler bu parametreyi belirlemek için kullanılan standart yöntemlerden bir tanesidir. Denklem (3.116) ortalama ses hızı kullanılarak hesaplanan Debye sıcaklık formülasyonunu göstermektedir:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (3.116)$$

Burada; h ; Planck sabitini, k_B ; Boltzmann sabitini, N_A ; Avogadro sayısını, ρ ; yoğunluğu, M ; moleküler ağırlığı ve n moleküldeki atom sayısını temsil etmektedir. Polikristal bir materyaldeki ortalama hız şu şekilde ifade edilmektedir:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3.117)$$

Burada v_t ve v_l sırasıyla enine ve boyuna hızlardır. Denklem (3.117) ve (3.118) sırasıyla enine ve boyuna hızları göstermektedir (Li S. , ve ark, 2013):

$$v_t = \sqrt{G/\rho} \quad (3.118)$$

3.12. Born Etkin Yükler

Born etkin yük, atomik yer değiştirmenin yarattığı kutuplanmadaki değişim ile doğrudan ilişkilidir. Kutuplanmadaki bu değişim, deneysel olarak ölçülebilen bir miktardır ve bu nedenle maddenin atomik ve elektronik doğasını karakterize etmek için kullanılabilir. Born etkin yük, bir bütün olarak değerlik elektronlarının

polarizasyonunu içeren makroskopik bir kavramdır. Sıfır elektrik alanında örgü yer değiştirmeleri ve kutuplanma arasındaki çiftlemin bir ölçüsünü verir.

α ve β yönü tanımlarsa (x ve y gibi) ve i . atomu temsil ederse; i . Atomun Born etkin yükü (Sakhya A. ve ark., 2015);

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = \frac{\Omega_{hücre}}{e} \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_{i\beta}} \quad (3.119)$$

Burada P_α , α yönündeki kutuplanma bileşeni, $u_{i\beta}$, β yönündeki i . atomun periyodik yerdeğiştirmesi, $\Omega_{hücre}$ birim hücre hacmidir. Born etkin yük değerlerinin izotropik hacim değişimine nispeten duyarsız olduğu, ancak faz geçişleriyle ilişkili atom kutuplanmasındaki değişikliklerden kuvvetli bir şekilde etkilendiği bulunmuştur. Ayrıca Born etkin yükler enine ve boyuna optik fonon kipleri arasındaki yarılmadan sorumlu olan uzun menzilli Coulomb etkileşimini ölçmek için kullanılır ve malzemelerin optik spektrumlarını anlamada belirleyici rol olabilir (Oliveira T. ve ark., 2013).

3.13. Fonon

Kuantum mekaniğinden bildiğimiz gibi harmonik osilatörün enerji seviyeleri kesiklidir. Benzer olarak örgü titreşimlerinin enerji seviyeleri de kesiklidir. Titreşim kuantumuna, elektromanyetik kuantumun fotonuna benzer şekilde fonon denir. Harmonik osilatörün izin verilen enerji seviyeleri şu şekilde verilmektedir:

$$E = (n + 1/2)\hbar\omega \quad (3.120)$$

Burada n , kuantum sayısını ifade etmektedir. ω frekanslı bir kristalde normal bir titreşim kipi denklem 3.64'deki gibi verilmektedir. Bu kipi enerji denklem 3.120'deki gibi verilmesi durumunda, bu kipi $\hbar\omega$ enerjili n adet fonon tarafından

işgal edildiğini söyleyebiliriz. $1/2\hbar\omega$ terimi kipin sıfır noktasındaki enerjisidir. Şimdi tek boyutlu birdurumda klasik ve kuantum çözümleri arasında bir karşılaştırma yapalım. Normal titreşimi düşünürsek:

$$u = Ae^{i(qx-\omega t)} \quad (3.121)$$

Burada, u bir atomun x denge pozisyonundan kaymasını, A ise genliği ifade etmektedir. Zaman içinde ortalama bu titreşim kipinin enerjisi:

$$E = 1/2 M\omega^2 A^2 = (n + 1/2)\hbar\omega \quad (3.122)$$

Titreşimin genliği ile frekans ve kipin fonon doluluğu arasında bir ilişki olduğunu görüyoruz. Klasik mekanikte herhangi bir titreşim genliği mevcuttur, oysa kuantum mekaniğinde kesikli değerler üzerinden izin verilir. Birim hücrede s atomlu örgü, $3s$ bağımsız osilatörler tarafından tarif edilmiştir. Bu osilatörlerin normal kiplerinin frekansları, 3'lü lineer denklemlerin çözümü ile verilir. Bunlar $\omega_p(q)$ ile gösterilmektedir, burada p belirli bir kipi ifade etmektedir. Bu kipin enerjisi şu şekilde verilmektedir:

$$E_{qp} = (n_{qp} + 1/2)\hbar\omega_p(q) \quad (3.123)$$

Burada; n_{qp} , normal kipin doluluk numarasıdır ve bir tamsayıdır. Tüm kristalin titreşimsel bir durumu, $3s$ kipleri her biri için doluluk numaraları verilerek belirlenir. Kristalin toplam titreşim enerjisi, bireysel kiplerin enerjilerinin toplamıdır.

$$E = \sum_{qp} E_{qp} = \sum_{qp} (n_{qp} + 1/2)\hbar\omega_p(q) \quad (3.124)$$

Fononlar, fotonlar, nötronlar ve elektronlar gibi diğer parçacıklarla etkileşime girebilir. Bu etkileşim fotonun $\hbar q$ momentumuna sahip olması gibi gerçekleşir. Fakat, fonon gerçek fiziksel bir momentum taşımaz. Sebebi kütle merkezinin titreşimler altında konumunu değiştirmemesidir ($q = 0$ hariç).

Kristallerde kuantum durumları arasında izin verilen geçişler için seçim kuralları vardır. Bir kristal tarafından X-ışını fotonunun elastik saçılmasının, dalga vektörü seçim kuralı $k' = k + G$ tarafından yönetildiği bilinmektedir. Burada; G , karşılıklı örgüdeki vektörde bir vektör, k , gelen fotonun dalga vektörü, k' ise saçılan fotonun dalga vektörüdür. Bu denklem, örgünün $-\hbar G$ momentumunun kazandığı tüm sistemin momentumunun korunmasının şartı olarak düşünülebilir. Fotonun saçılması elastik değilse ve bir fotonun uyarılması veya emilmesi eşlik ediyorsa seçim kuralı:

$$k' = k \mp q + G \quad (3.125)$$

Burada; (+) işareti fononun yaratılmasına, (-) ise fononun emilimine karşılık gelir. Fonon dispersiyon bağıntısı $\omega_p(q)$, fononların yayılması ve emilimine sahip nötronların elastik olmayan saçılması ile belirlenir. Bu durumda momentum korunumunun durumuna ek olarak, enerjinin korunumu gereksinimimiz vardır. İkinci koşul şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2M} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2M} \mp \hbar \omega \quad (3.126)$$

Burada; M , nötronun kütlesi, $\hbar k$ ve $\hbar k'$ gelen ve saçılan nötronların enerjisidir. Denklem 3.126'dan gelen ve saçılan nötronların kinetik enerjilerini öğrendikten sonra, yayılan veya emilen fononun frekansını belirleyebiliriz. Daha sonra deneysel olarak, saçılan ışının en yüksek yoğunluğu ile karakterize edilen

yönleri belirlememiz gerekir. Fononların frekansı için dağılım koşullarını elde etmenin yolu budur(Tysmbal E., Introduction to Solid State Physics).

3.14. Optik Özellikler

Bir malzemenin optik özellikleri, ışıkla nasıl etkileşime girdiğini tanımlar ve dielektrik sabiti, manyetik geçirgenlik, elektriksel iletkenlik, soğurma, kırılma, sönme ve yansıtma gibi malzemelerin karakteristik sabitleri olarak ifade edilirler. Bir katının optik özellikleri, genellikle karmaşık dielektriksabiti cinsinden tanımlanır. Dielektrik fonksiyonu elektromanyetik dalgalara malzemelerinverdiği tepkidir. Dielektrik fonksiyonu karmaşık bir fonksiyondur ve denklem (3.127)'de gösterildiği şekilde tanımlanır (Meradji H. ve ark., 2009):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3.127)$$

Dielektrik fonksiyonun hem gerçel hem de sanal kısımlarının bilgisi, önemli optik fonksiyonlarının hesaplanmasına izin verir. Gerçel kısmının kökleri bazı fiziksel kavramlara sahiptir. ε_1 'in eksi olduğu alanda elektromanyetik dalgalar yayılmaz (Mohrdarghaemmaghami B., 2018). Sanal kısım ise, dışsal alan frekansı ve malzemenin optik özelliklerini belirler. Kramers-Kronig dönüşümleri, dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmını $\varepsilon_1(\omega)$, karşılık gelen sanal kısımlardan belirlemek için uygulanabilir:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.128)$$

Burada p , integralin temel değerini göstermektedir. Dielektrik fonksiyonunun gerçel ve sanal kısımları kullanılarak; malzemeye ait kırılma indisi $n(\omega)$, enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$, soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$ ve yansıtma katsayısı $R(\omega)$ elde edilebilir (Chaouche A. ve ark., 2019).

Bir malzemenin kırılma indisi $n(\omega)$, ışığın ne kadar büküldüğünü veya kırıldığını gösteren çok önemli bir özelliktir. Dahası, mikroskopik atomik etkileşimlerle ilgilidir (Benchehima M. ve ark., 2018).

$$n(\omega) = (1/\sqrt{2}) \left[\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right]^{1/2} \quad (3.129)$$

Malzemede hızlı bir elektron geçişinin enerji kaybını açıklayan önemli bir optik parametre olan enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$, dielektrik sabitinden şu şekilde hesaplanabilir (Behzad S., 2016) :

$$L(\omega) = \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \varepsilon_2(\omega) / [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)] \quad (3.130)$$

Soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$, bir ortamdan geçerken elektromanyetik radyasyon soğurulmasıdır. Soğurma olayı sonunda elektronlar daha yüksek durumlara uyarılır. Bir fotonun enerjisi, materyalin enerji bantı aralığından daha küçük ise, materyal ışığı absorbe etmez. Işığın soğurulması için ışığın enerjisi, enerji bantı aralığının değerinden büyük olmalıdır (Eisa M., 2019).

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (3.131)$$

Sönüm katsayısı $k(\omega)$ malzemelerin emilim ve saçılma özelliklerini karakterize eder (Chen M. ve ark., 2012). $k(\omega)$ şu şekilde ifade edilebilir (Benchehima M. ve ark., 2018).

$$k(\omega) = (1/\sqrt{2}) \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (3.132)$$

Malzemenin yansıtma özelliğinin bir ölçüsü olan yansıtma katsayısı $R(\omega)$, denklem (3.133)'te verilmiştir (Chaouche A. ve ark., 2019).

$$R(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right)^2 \quad (3.133)$$

3.15. Termodinamik Özellikler

3.15.1. Entropi

Termodinamiğin birinci yasasına uyulsa da, doğal olarak meydana gelebilecek süreçlerde ek sınırlamalar vardır. Termodinamiğin ikinci yasası, bu sınırlamalarla niceliksel olarak ilgilenir ve entropi S , yeni bir durum işlevindeki değişiklikler tarafından uyulan bir eşitsizlik olarak ifade edilir. Bu sınırlamalar, termodinamik sistemlerdeki tüm doğal süreçlerin geri döndürülemez olmasından kaynaklanmaktadır. Termodinamik tarafından yasaklanan doğal süreçler ve süreçler arasındaki sınır, tersine çevrilebilir idealleştirilmiş süreçler açısından karakterize edilebilir. Varsayımsal olan idealize edilmiş bir tersinir süreç için entropi değişimi bir eşitliğe itaat eder ve bu entropi değişiminin hesaplanmasına izin verir. Bir sistem, uygun kısıtlamalar nedeniyle, tüm doğal süreçler ikinci yasa ile yasaklanmışsa, termodinamik denge durumundadır. Bu, entropi açısından termodinamik denge için bir kritere götürür.

Termodinamik bir sistem için, entropi adı verilen bir durum işlevi vardır. Entropi, iç enerjiyi (U) içeren eksiksiz ve kapsamlı durum değişkenleri kümesinin bir fonksiyonudur. Sabit tutulan diğer tüm geniş değişkenler için entropi, iç enerjinin tekdüze olarak artan bir fonksiyonudur. Homojen bir sistem için entropi kapsamlı bir fonksiyondur:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad (3.134)$$

Burada, T mutlak sıcaklıktır. Sistem kompozit bir sistemse entropi, onu oluşturan alt sistemlerin entropilerinin toplamıdır. İzole bir sistem; $\delta Q = 0$ ve $\delta W = 0$ olan kimyasal olarak kapalı bir sistemdir. Bu nedenle; $dU = 0$ ve U sabittir. Ayrıca $Q = 0$, $W = 0$ ve $\Delta U = 0$ olarak ifade edilebilir. İzole bir sistem için, entropinin değişiklikleri eşitsizliğe uyar.

$$\Delta S \geq 0 \quad (3.135)$$

Burada eşitsizlik doğal bir geri çevrilemez sürece karşılık gelir ve eşitlik varsayımsal idealize edilmiş tersine çevrilebilir bir sürece karşılık gelir. İzole edilmiş bir sistemin entropisi, iç ve dış kısıtlamalarına maksimum boyutta tabi ise, tüm doğal geri döndürülemez süreçler denklem (3.135) tarafından yasaklanmıştır, yani sistem denge durumundadır (Sekerka R., Thermal Physics, 2015). Harmonik yaklaşımda, tüm kristalin entropisi S_{tot} şu şekilde tanımlanır:

$$S_{tot} = NS \quad (3.136)$$

$$S = rk_B \int_0^\infty d\omega g(\omega) \left\{ \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \left[\coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right] \right\} \quad (3.137)$$

Burada; S ; ilkel birim hücrenin entropisi, N ; ilkel birim hücrelerin sayısı, r ; ilkel birim hücredeki serbestlik derecesi, $\hbar$; Planck sabiti, k_B ; Boltzmann sabiti ve T sıcaklık'tır.

Herhangi bir atomdan (μ) ve serbestlik derecesi (i) entropiye katkı şu şekilde verilir:

$$S_{i,\mu} = rk_B \int_0^\infty d\omega g_{i,\omega}(\omega) \left\{ \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \left[\coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right] \right\} \quad (3.138)$$

$$S = \sum_{i,\mu} S_{i,\mu} \quad (3.139)$$

Bu entropinin düşük sıcaklık sınırı:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_{i,\mu} = 0 \quad (3.140)$$

Negatif frekanslar için sıfır olmayan bir değere sahip durumların yoğunluğu için entropi hesaplamaları yanlış sonuçlara yol açabilir (Parlinski K., 2012).

3.15.2. Isı Kapasitesi

Kristallerin ısı kapasitesi araştırması, katıhal fiziğinin en ilginç konularından bir tanesidir. Bir kristalin ısı kapasitesi bilgisi, sadece titreşim özellikleri hakkında temel bilgiler sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda birçok uygulama için zorunludur. Yüksek sıcaklıkta, ısı kapasitesi C_v , Dulong-Petit sınırına eğilim gösterir. Yeterince düşük sıcaklıklarda, C_v , T^3 ile orantılıdır (Debye P., 1912). Harmonik yaklaşımda; sabit hacimde C_v , sabit basınçta C_p ısı kapasiteleri ve bu harmonik yaklaşımda C_h eşittir; $C_v = C_p = C_h$.

Tüm kristalin ısı kapasitesi $C_{h,tot}$ şu şekilde tanımlanır:

$$C_{h,tot} = NC \quad (3.141)$$

$$C = rk_B \int_0^\infty d\omega g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} \quad (3.142)$$

Burada; C ; ilkel birim hücrenin ısı kapasitesi, N ; ilkel birim hücrelerin sayısı, r ; ilkel birim hücredeki serbestlik derecesi, $\hbar$; Planck sabiti, k_B ; Boltzmann sabiti ve T sıcaklık'tır. Herhangi bir atomdan (μ) ve serbestlik derecesinden (i) ısı kapasitesine katkı şu şekilde verilir:

$$C_{i,\omega} = r k_B \int_0^\infty d\omega g_{i,\omega}(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} \quad (3.143)$$

$$C = \sum_{i,\mu} C_{i,\mu} \quad (3.144)$$

Isı kapasitesinin düşük ve yüksek sıcaklık sınırları eşitlik (3.145) ve (3.146)'da gösterilmektedir (Parlinski K., 2012);

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{i,\mu} = 0 \quad (3.145)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_{i,\mu} = k_B \quad (3.146)$$

3.15.3. İç Enerji

Termodinamik bir sistem için, iç enerji (U) adı verilen kapsamlı bir durum işlevi vardır. Bir sistemin her denge durumu, tam bir (makroskopik) durum değişkenleri seti ile tanımlanabilir. Bu tür durum değişkenlerinin sayısı, sistemin karmaşıklığına bağlıdır ve genellikle küçüktür. Şimdilik, iç enerjiyi; sıcaklığa (T) ve tam bir set oluşturmak için gereken ek kapsamlı durum değişkenlerine bağlı olduğunu varsayabiliriz. Alternatif olarak, herhangi bir denge durumu iç enerjiyi içeren kapsamlı bir durum değişkenleri kümesiyle tanımlanabilir.

Kimyasal olarak kapalı bir sistem için, başlangıç durumundan son duruma geçiş (ΔU); sisteme eklenen ısı ile işin toplamına eşittir.

$$\Delta U = Q - W \quad (3.147)$$

Q ve W , durum fonksiyonları değildir, çünkü sadece başlangıç ve son durumlara değil, değişimi sağlayan süreç sırasında izlenen yola bağlıdır. Denklem (3.147) aslında Q 'u tanımlar, çünkü U ve W bağımsız olarak ölçülebilir.

Sisteme aktarılan sonsuz miktarda ısı (δQ) varsa ve sistem sonsuz miktarda iş (δW) yapıyorsa iç enerjideki değişim;

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (3.148)$$

İzole bir sistem için $U = 0$ ve böyle bir sistem için iç enerji sabittir (Sekerka R., Thermal Physics, 2015).

Harmonik yaklaşımda, tüm kristalin iç enerjisi E_{tot} şu şekilde tanımlanır:

$$E_{tot} = NE \quad (3.149)$$

$$E = \frac{1}{2} r \int_0^\infty d\omega g(\omega) (\hbar\omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad (3.150)$$

Burada; E ; ilkel birim hücrenin iç enerjisi, N ; ilkel birim hücrelerin sayısı, r ; ilkel birim hücredeki serbestlik derecesi, $\hbar$; Planck sabiti, k_B ; Boltzmann sabiti ve T sıcaklık'tır. Herhangi bir atomdan (μ) ve serbestlik derecesinden (i) iç enerjiye katkı şu şekilde verilir:

$$E_{i,\mu} = \frac{1}{2} r \int_0^\infty d\omega g_{i,\omega}(\omega) (\hbar\omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad (3.151)$$

$$E = \sum_{i,\mu} E_{i,\mu} \quad (3.152)$$

Düşük ve yüksek sıcaklık sınırları;

$$\lim_{T \rightarrow 0} E_{i,\mu} = \frac{1}{2} r \int_0^\infty d\omega g_{i,\omega}(\omega) \hbar\omega \quad (3.153)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} E_{i,\mu} = k_B T \quad (3.154)$$

Sonuçların kalitesini test etmek için her iki limit de kullanılabilir (Parlinski K., 2012).

3.10.4. Serbest Enerji

Serbest enerji, bir sistemde faydalı iş yapmak için mevcut olan enerjidir ve bir kimyasal reaksiyonun toplam enerji değişiminden farklıdır (Reichle D., 2020). Gibbs (A) ve Holmholtz (G) serbest enerji fonksiyonları, fiziksel ve kimyasal dengenin hesaplanması için iç enerji ve entropi fonksiyonlarından daha uygundur.

Helmoltz serbest enerji ve Gibbs serbest enerji sırasıyla eşitlik (3.155) ve eşitlik (3.156) deki gibi tanımlanabilir.

$$A = U - TS \quad (3.155)$$

$$G = H - TS = U + PV - TS = A + PV \quad (3.156)$$

Burada, H entalpi, T sıcaklığı ve P ise basınçtır. A ve G fonksiyonlarına potansiyeller denir çünkü maksimum iş ($W_{\max}$)'in sadece başlangıç ve son durumlardan hesaplanmasına izin verirler. Kapalı bir sistemde tersine çevrilebilir bir süreci düşünün. Maksimum iş ancak tersine çevrilebilir bir dönüşümle üretilebilir (Dimian A. ve ark., 2014).

Harmonik yaklaşımda, tüm kristalin serbest enerjisi F_{tot} şu şekilde tanımlanır:

$$F_{tot} = NF \quad (3.157)$$

$$E = rk_B T \int_0^\infty d\omega g(\omega) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \right] \quad (3.158)$$

Burada, F ; ilkel birim hücrenin iç enerjisi, N ; ilkel birim hücrelerin sayısı, r ; ilkel birim hücredeki serbestlik derecesi, $\hbar$; Planck sabiti, k_B ; Boltzmann sabiti ve T sıcaklık'tır. Herhangi bir atomdan (μ) ve serbestlik derecesinden (i) serbest enerjiye katkı şu şekilde verilir:

$$F_{i,\mu} = k_B T r \int_0^\infty d\omega g_{i,\omega}(\omega) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right) \right] \quad (3.159)$$

$$F = \sum_{i,\mu} F_{i,\mu} \quad (3.160)$$

Serbest enerjinin düşük sıcaklık sınırı, belirli bir serbestlik derecesinin ortalama enerjisine eşittir ;

$$\lim_{T \rightarrow 0} F_{i,\mu} = \frac{1}{2} r \int_0^\infty d\omega g_{i,\omega}(\omega) \hbar \omega \quad (3.161)$$

Negatif frekanslar için sıfır olmayan bir değere sahip durumların yoğunluğu için serbest enerji hesaplamaları yanlış sonuçlara yol açabilir (Parlinski K., 2012).

3.16. VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) Yazılımı

VASP (Kresse G. ve ark., 2014, Hafner J. ve ark., 1997), ilk prensiblerden doğan elektronik yapı hesaplamaları ve kuantum mekaniksel molekül dinamiği gibi atomik ölçekli malzeme modellemesi için kullanılan bir bilgisayar programıdır. İyon ve elektronlar arasındaki etkileşim, ultra-yumuşak Vanderbilt psödo-potansiyelleri veya PAW yöntemi ile tanımlanmaktadır. Kuvvetler ve tam gerilme (stress) tensörü VASP ile hesaplanabilir ve atomları anlık temel durumunda rahatlamak için kullanılır. Temel metodoloji DFT'dir, ancak bu kod aynı zamanda DFT ve Hartree-Fock değişimini karıştıran melez fonksiyonlar, çok cisim

pertürbasyon teorisi ve rastgele faz yaklaşımı içindeki dinamik elektronik korelasyonlar gibi DFT sonrası düzeltmelerin kullanılmasına izin verir.

Ana program 1993 yılında Institut für Material physik'te gruba katılan Jürgen Furthmüller ve Georg Kresse tarafından yazılmıştır. VASP şu anda Viyana üniversitesi'ndeki yazılım lisans sözleşmesine dayanarak dünya çapında ve endüstride 1400'den fazla araştırma grubu tarafından kullanılmaktadır.

VASP, psödo-potansiyel veya PAW yöntemi ve bir düzlem dalga temel seti kullanarak ab-initio moleküler dinamik (MD) simülasyonlarını gerçekleştirmek için kullanılan karmaşık bir pakettir. VASP'da uygulanan yaklaşım, değişken miktar olarak serbest enerjiyle (sonlu sıcaklık) yerel yoğunluk yaklaşımına ve her MD zaman adımında anlık elektronik temel durumunun kesin bir değerlendirmesine dayanmaktadır. VASP, matris köşegenleştirme şemaları ve bir Pulay / Broyden yük yoğunluğu karışımı kullanır.

Bu teknikler, elektronik ve iyonik hareket denklemlerinin eşzamanlı entegrasyonuna dayanan orijinal Car-Parrinello yönteminde meydana gelebilecek tüm sorunları önler. İyonlar ve elektronlar arasındaki etkileşim, ultra yumuşak Vanderbilt psödo-potansiyelleri (US-PP) veya PAW yöntemi ile tanımlanır. US-PP (ve PAW yöntemi), geçiş metalleri ve birinci sıra elemanlar için atom başına düzlem dalgalarının sayısında önemli bir azalma sağlar. Kuvvetler ve tam gerilim tensörü VASP ile hesaplanabilir ve atomları anlık temel durumlarına gevşetmek için kullanılabilir.

VASP kodunun bazı önemli noktalarının aşağıdaki maddeler ile özetlenebilir:

- VASP, PAW yöntemini veya ultra yumuşak psödo potansiyelleri kullanır. Bu nedenle, temel setin boyutu, geçiş metalleri ve karbon ve oksijen gibi ilk sıra elemanlar için bile çok küçük tutulabilir. Genel olarak, yığın (bulk) malzemeleri tanımlamak için atom başına 100'den fazla düzlem dalgası

(PW) gerekli değildir, çoğu durumda güvenilir bir açıklama için atom başına 50 PW bile yeterli olacaktır.

- Herhangi bir düzlem dalga programında, yürütme süresi kodun bazı bölümleri için N^3 gibi ölçeklenir; burada N , sistemdeki değerlik elektronlarının sayısıdır. VASP'ta, kübik parçalar için ön faktörler neredeyse ihmal edilebilir düzeydedir ve sistem boyutuna göre verimli bir ölçeklendirme sağlar. Bu, potansiyellere yerel olmayan katkıları gerçek uzayda değerlendirerek ve ortogonalizasyon sayısını küçük tutarak mümkündür. Yaklaşık 2000 elektronik bantlı sistemler için, N^3 kısmı diğer parçalarla karşılaştırılabilir hale gelir. Bu nedenle, VASP'nin 4000 değerlik elektronuna kadar olan sistemler için yararlı olması beklenir.
- VASP, elektronik temel durumu hesaplamak için oldukça geleneksel bir kendi kendine tutarlılık döngüsü kullanır. Bu şemanın verimli sayısal yöntemlerle kombinasyonu, Kohn-Sham işlevinin kendi kendine tutarlı çözümünü değerlendirmek için verimli, sağlam ve hızlı bir şemaya yol açar. Uygulanan yinelemeli matris köşegenleştirme şemaları muhtemelen şu anda mevcut olan en hızlı şemalar arasındadır.
- VASP, rastgele konfigürasyonların simetrisini otomatik olarak belirleyen tam özellikli bir simetri kodu içerir.
- Simetri kodu ayrıca, yığın malzemelerin, simetrik kümelerin verimli bir şekilde hesaplanmasına olanak tanıyan Monkhorst-Pack özel k noktalarını oluşturmak için de kullanılır. Bant yapısı enerjisinin Brillouin bölgesi üzerinden entegrasyonu, smearing veya tetrahedron yöntemleriyle gerçekleştirilir. Dört yüzlü yöntemi için, doğrusal tetrahedron yönteminin ikinci dereceden hatasını ortadan kaldıran Blöchl düzeltmeleri, özel k noktaların sayısına göre hızlı bir yakınsama hızı ile sonuçlanarak kullanılabilir.

3.17. PHONON Yazılımı

PHONON (Parlinski K., 2012), bir dizi kuvvet sabitinden veya bir ab-initio programında hesaplanmış bir dizi Hellmann-Feynman kuvvetinden, kusurlu kristaller, yüzeyler, yüzeyler üzerindeki absorbe edilmiş atomlar, kristallerin fonon yoğunluk spektrumları ve fonon dispersiyon eğrilerinin hesaplanması için kullanılan bir bilgisayar yazılım programıdır. Kuvvet sabitleri, bir veya birkaç atom aynı anda denge konumundan yer değiştirdiğinden ab initio programından üretilen Hellmann-Feynman kuvvetlerinden hesaplanabilir. PHONON, bazı fonon frekanslarını farklı şekildeki süper hücreden, doğrusal yanıt hesaplamalarından veya ölçümden gelen istenen değerlere uydurarak ayarlanan kuvvet sabitlerini daha da geliştirebilir.

Doğrudan yöntem (Parlinski K., ve ark., 1997) kullanımı PHONON yazılımında; fonon dağılım eğrileri, Γ noktasındaki fononların indirgenemez gösterimi, durumların fonon yoğunlukları, termodinamik fonksiyonlar, Debey-Waller faktörleri, elastik olmayan nötron ve X-ışınları saçılması, dielektrik sabiti, kızılötesi ve Raman saçılmalarının hesaplanmasına izin verir. PHONON yazılımı, örgü dinamiklerini modellemek için de kullanılabilir. PHONON 230 uzay grubundan birine sahip kristallerin örgü dinamiklerini hesaplamak için tasarlanmıştır, ancak yüzeyler ve çok katmanlılar için yapılan yaklaşımlarda; kusurlu örgüler için de hesaplama yapılabilir. Program, 230 kristalografik uzay grubundan birini kullanarak kristal bir yapı oluşturur. Hellmann-Feynman kuvvetlerinden gelen kuvvet sabitini bulur, oluşturduğu dinamik matrisi köşegenleştirir ve fonon dispersiyon ilişkilerini ve yoğunluklarını hesaplar.

Polar kristaller için, efektif yükler ve elektronik dielektrik sabiti bilinirken, harici makroskobik elektrik alan nedeniyle optik kip bölünmesi dahil edilebilir. PHONON, enine ve boyuna optik kiplerin ayrıntılı analizini gerçekleştirmeye izin verir. Program ayrıca termodinamik fonksiyonun, iç enerjinin, serbest enerjinin, entropinin ve ısı kapasitesinin harmonik yaklaşımla hesaplanmasını sağlar.

PHONON yazılım kodları, fonon kiplerinin herhangi bir kombinasyonunu analiz etmeye, fonon yoğunluğuna kip katkısını tahmin etmeye, kip yumuşarsa ortaya çıkacak düşük simetri grubunu belirlemeye ve kip veya kip kombinasyonunu canlandırmaya izin verir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

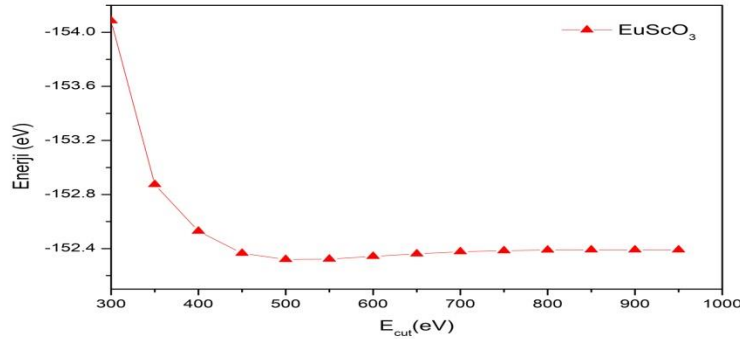
Bu tez çalışmasında ortorombik yapıdaki nadir-toprak skandiyum bileşiklerinin LnScO_3 ($\text{Ln} = \text{Eu, La, Nd, Pr, Sm ve Tb}$) yapısal, elektronik bant yapısı, parçalı (PDOS) ve toplam (DOS) durum yoğunlukları, elastik sabitleri, Born etkin yükü ve optik dielektrik sabitleri, fonon ve fonon durum yoğunluğu ve termodinamik fonksiyonlar yoğunluk fonksiyonel teorisi kapsamında ab initio metodu ile incelendi. Hesaplamalar GGA ve GGA+U yaklaşımları kullanılarak VASP ve VASP-PHONON bilgisayar yazılım programlarıyla yapıldı.

4.1. Hesaplama Metodu

EuScO_3 , LaScO_3 , NdScO_3 , PrScO_3 , SmScO_3 ve TbScO_3 bileşikleri, oda sıcaklığında ortorombik kristal yapısında Pnma (no:62) uzay grubunda bulunan perovskitlerdir. Her bir bileşiğin birim hücresinde 20 atom bulunmaktadır. Ortorombik yapıda Ln ($\text{Ln} = \text{Eu, La, Nd, Pr, Sm ve Tb}$) atomları 4c, Sc atomları 4b, O_1 atomları 4c ve O_2 atomları ise 8d Wyckoff konumlarında bulunmaktadır. VASP yazılım programı kullanılarak yapılan hesaplamalarda psödo-potansiyel üretirken valans elektronları; Evropiyum (Eu): $5p^6 5d^1 6s^2$, Lantan (La): $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$, Neodimyum (Nd): $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$, Praseodim (Pr): $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$, Samaryum (Sm): $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$, Terbiyum (Tb): $5p^6 5d^1 6s^2$, Skandinyum (Sc): $3d^1 4s^2$ ve Oksijen (O): $2s^2 2p^4$ olarak alındı. Elektron - iyon etkileşimi için PAW düzlem dalga metodu ve GGA ile GGA+U yaklaşımı kullanıldı. İyonik ve elektronik iterasyonlar için enerji yakınsama kriterindeki tolerans değerlerisıraıyla 10^{-6} ve 10^{-8} eV/atom olarak alındı. Tüm bileşikler, 1 meV/Å'den daha düşük bir kuvvet toleransına kadar tamamen gevşetilir. Hesaplanan elektronik bant aralığını iyileştirmek için Dudarev (Dudarev ve ark., 1998) tarafından belirlenen Hubbard U modeli kullanıldı. Bu uygulamada, Sc atomu için 3d değerlik elektronları ve Ln atomları için 5d değerlik elektronları arasındaki lokal etkileşimler, değişim (J) terimleri ve yerinde Coulomb

(U) etkileşimini tek bir etkin parametresi U_{eff} ($U_{\text{eff}} = U - J$) (Dudarev ve ark., 1998) olarak GGA+U yöntemine dahil edilmiştir. Bileşiklerimiz üzerine hesaplama yaparken, Sc ve Ln atomlarının d – orbitalleri için 1-10 eV arasında bir U_{eff} uyguladık.

Hesaplama işleminde ilk adım, LnScO_3 bileşiklerinin kesilim kinetik enerjisini belirlemek olmuştur. Kesilim kinetik enerjisini belirlemek için bileşiklerin kesilim enerjisi olarak 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900 ve 950 eV değerleri verilerek birim hücrenin toplam enerjisi hesaplandı. LnScO_3 bileşiklerinin toplam enerjisinin, kesilim kinetik enerjisinden bağımsız olarak yakınsadığı değer belirlendi. Her kristal için ayrı ayrı yapılan bu hesaplamalarda kristale en uygun kesilim kinetik enerjisi (E_{cut}) bulundu. Şekil 4.1’de EuScO_3 bileşiği için VASP yazılım programı kullanılarak belirlenen kesilim kinetik enerji değerleri gösterilmektedir. LnScO_3 bileşikleri için belirlenen E_{cut} değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. EuScO_3 bileşiklerinin seçilen E_{cut} değerleri için elde edilen Enerji - E_{cut} grafiği

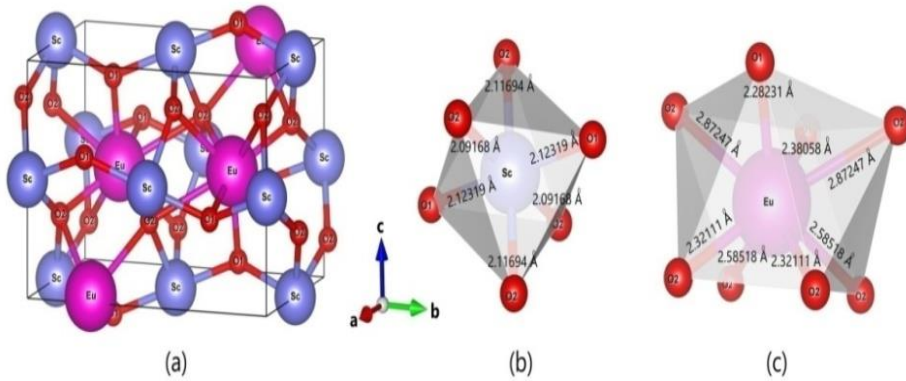
Çizelge 4.1. LnScO_3 bileşiklerinin belirlenen kesilim kinetik enerji değerleri.

	EuScO_3	LaScO_3	NdScO_3	PrScO_3	SmScO_3	TbScO_3
E_{cut} (eV)	900	950	900	850	850	900

Hesaplamaların ikinci adımı; Brillouin bölgesinde özel k noktalarının üretimi için Monkhorst-Pack örgü ağı belirlenmesidir. Monkhorst-Pack örgü ağı belirlemek için ise, LnScO_3 bileşiklerinin her biri ile yapılan ayrı ayrı hesaplamalarda $6 \times 4 \times 6$, $6 \times 6 \times 8$, $6 \times 8 \times 8$, $8 \times 6 \times 8$, $8 \times 8 \times 10$, $8 \times 10 \times 10$ ve $10 \times 8 \times 10$ k -noktalarının değerleri verilerek birim hücrenin toplam enerjisi hesaplandı. Yapılan hesaplamalar sonucu bütün bileşiklerde toplam enerji değerinin, $6 \times 4 \times 6$ k -noktaları değeri için daha iyi yakınsadığı belirlenmiştir.

4.2. Örgü Parametreleri ve Atomik Konumlar

Bileşiklerin kesilim kinetik enerjisi ve Brillouin bölgesinde özel k noktalarının üretimi için Monkhorst-Pack örgü ağı belirlendikten sonra; EuScO_3 , LaScO_3 , NdScO_3 , PrScO_3 , SmScO_3 ve TbScO_3 bileşiklerinin örgü parametrelerini ve atomik konumlarını hesaplamak için geometrik optimizasyonları yapıldı. Optimizasyon sonucu VESTA (Momma K. ve ark., 2011) programı kullanılarak görselleştirilen EuScO_3 kristalinin birim hücresinin yapısı Şekil 4.2 (a)'da, ScO_6 oktahedron yapısı Şekil 4.2 (b)'de ve EuO_8 polyhedron yapısı Şekil 4.2(c)'de gösterilmiştir. Birim hücre, O_1 ve O_2 olarak etiketlenmiş farklı simetriye sahip iki O atomunu içerir.



Şekil 4.2. (a) EuScO_3 bileşiklerinin birim hücresinin yapısı, (b) ScO_6 oktahedron yapısı ve (c) EuO_8 polyhedron yapısı

Çizelge 4.2'den de görüldüğü üzere, bileşiklerin hesapladığımız örgü parametreleri deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Karşılaştırma sonucu elde edilen değerlerin hata hesabı yapıldı. Hata hesap sonuçları LnScO_3 bileşiklerinin örgü parametrelerindeki hata oranı %1'in çok iyi bir şekilde uyum içindedir. Ln^{3+} iyonlarının iyon yarıçapı $\text{Tb} < \text{Eu} < \text{Sm} < \text{Nd} < \text{Pr} < \text{La}$ (Shannon, R. D., 1976) olarak değişir. Benzer şekilde, Çizelge 4.2'den görülebileceği gibi, LnScO_3 bileşiklerinin örgü parametreleri, iyonik yarıçapın değişimine benzer bir görüntü çizmektedir.

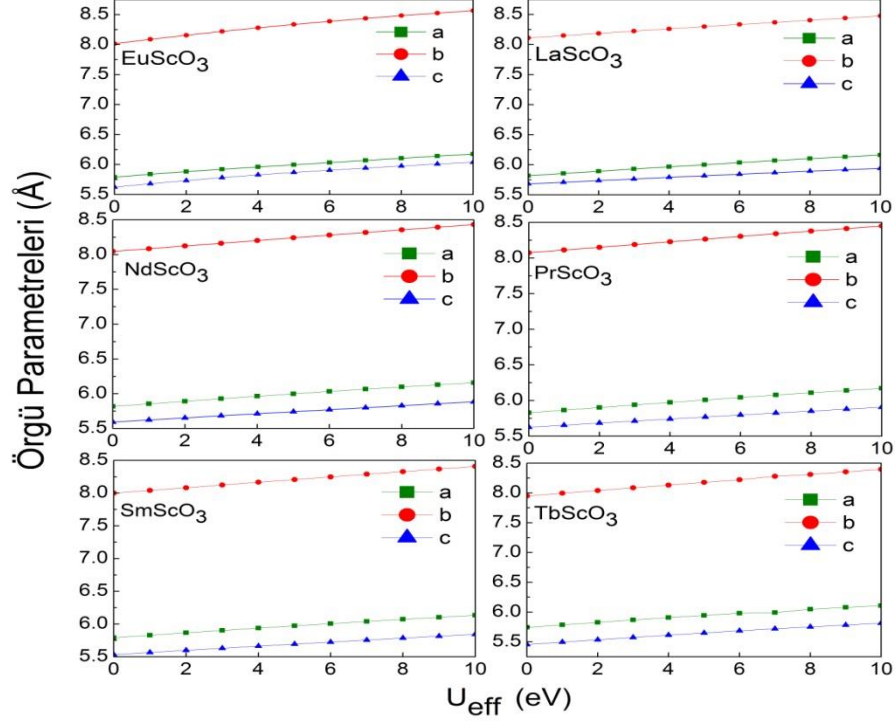
Şekil 4.3 LnScO_3 bileşiklerinin örgü parametrelerinin Hubbard-U ($U_{\text{eff}}=0 - 10$ eV) hesaplamaları sonucu elde edilen örgü parametrelerinin U_{eff} ile değişimlerini göstermektedir. Şekillerden görüldüğü gibi Sc ve Ln atomlarının d - orbitallerine uygulanan U_{eff} değerindeki bir artış, birim hücrenin örgü parametrelerinin değerlerinde artışa neden olmaktadır. LnScO_3 bileşiklerinde d elektronlarının güçlü korelasyonları göz önüne alındığında, GGA+U yaklaşımından elde edilen örgü parametrelerinin Çizelge 4.2'deki deneysel verilere göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun sebebi Coulomb potansiyelinin itici etkisidir.

Bileşiklerdeki atomların konumları da örgü sabitleri belirlenirken aynı anda belirlenmiştir. Çizelge 4.3-4.8, sırasıyla EuScO_3 , LaScO_3 , NdScO_3 , PrScO_3 , SmScO_3 , TbScO_3 bileşiklerinin $U_{\text{eff}}=0$ eV ve Hubbard- U parametresi uygulanarak elde edilmiş atomik konumlar, çeşitli çalışmalarda belirlenmiş deneysel değerlerle birlikte gösterilmektedir. Ln(= Eu, La, Nd, Pr, Sm ve Tb) atomları $4c(x,1/4,z)$, Sc atomu $4b(0,0,1/2)$, O_1 atomu $4c(x,1/4,z)$ ve O_2 atomu $8d(x,y,z)$ Wyckoff konumlarında yer almaktadır. Bileşiklerdeki Sc atomunun $4b(0,0,1/2)$ Wyckoff konumu, Ln ve O_1 atomlarının $y = 1/4$ konumu yüksek simetrikli konumu gösterdiği için optimize işlemleri boyunca sabit tutulmuştur.

Çizelge 4.2. Bileşiklerin örgü parametreleri (a,b,c/Å)

	Bu çalışmada			Deneysel Değerler			Yüzde Hata (%)		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
EuScO ₃	5,781	7,988	5,508	5,756 ¹	7,951 ¹	5,51 ¹	0,4	0,5	0,5
				5,750 ⁶	7,954 ⁶	5,502 ⁶	0,5	0,4	0,1
				5,755 ⁷	7,948 ⁷	5,508 ⁷	0,5	0,5	0
				5,954 ⁸	7,954 ⁸	5,502 ⁸	0,3	0,4	0,1
				5,750 ⁹	7,954 ⁹	5,502 ⁹	0,5	0,4	0,1
LaScO ₃	5,817	8,111	5,682	5,796 ³	8,103 ³	5,683 ³	0,3	0,1	0
				5,787 ⁶	8,098 ⁶	5,678 ⁶	0,5	0,1	0,08
				5,791 ⁸	8,092 ⁸	5,674 ⁸	0,4	0,2	0,1
				5,787 ⁹	8,098 ⁹	5,678 ⁹	0,5	0,1	0,08
				5,841 ¹⁰	8,146 ¹⁰	5,703 ¹⁰	0,3	0,4	0,3
NdScO ₃	5,816	8,046	5,592	5,797 ¹¹	8,103 ¹¹	5,683 ¹¹	0,3	0,1	0
				5,777 ²	8,005 ²	5,577 ²	0,6	0,5	0,2
				5,776 ¹²	8,003 ¹²	5,575 ¹²	0,7	0,5	0,3
				5,777 ²	8,005 ²	5,577 ²	0,6	0,5	0,2
				5,770 ⁶	7,999 ⁶	5,579 ⁶	0,8	0,5	0,2
PrScO ₃	5,827	8,074	5,626	5,775 ⁸	8,003 ⁸	5,577 ⁸	0,7	0,5	0,2
				5,831 ¹⁰	8,066 ¹⁰	5,607 ¹⁰	0,2	0,2	0,2
				5,779 ⁴	8,024 ⁴	5,606 ⁴	0,8	0,6	0,3
				5,770 ⁶	8,010 ⁶	5,602 ⁶	1	0,8	0,4
				5,776 ⁸	8,029 ⁸	5,615 ⁸	0,8	0,5	0,2
SmScO ₃	5,791	8,001	5,534	5,836 ¹⁰	8,090 ¹⁰	5,637 ¹⁰	0,1	0,1	0,1
				5,758 ²	7,975 ²	5,531 ²	0,5	0,3	0,05
				5,758 ¹²	7,965 ¹²	5,527 ¹²	0,5	0,4	0,1
				5,750 ⁶	7,953 ⁶	5,524 ⁶	0,7	0,6	0,1
				5,806 ¹⁰	8,019 ¹⁰	5,548 ¹⁰	0,2	0,2	0,2
TbScO ₃	5,745	7,949	5,456	5,723 ⁵	7,914 ⁵	5,454 ⁵	0,3	0,4	0,4
				5,731 ¹²	7,917 ¹²	5,466 ¹²	0,2	0,4	0,1
				5,727 ⁶	7,915 ⁶	5,466 ⁶	0,3	0,4	0,1
				5,764 ¹⁰	7,973 ¹⁰	5,476 ¹⁰	0,3	0,2	0,3

¹Liferovich R. ve ark., 2004, ²Velickov B. ve ark., 2007, ³Balamurugan S. ve ark., 2010
⁴Uecker R. ve ark., 2013, ⁵Velickov B. ve ark., 2008, ⁶Eom C. ve ark., 2008, ⁷Kahlenberg V. ve ark., 2009, ⁸Kuzmanovski I. ve ark., 2003 ⁹Schubert J. ve ark., 2003, ¹⁰Coh S. ve ark., 2010, ¹¹Ganguli N.ve ark., 2014, ¹²Uecker R.ve ark., 2008.

Şekil 4.3. LnScO₃ bileşiklerinin örgü parametrelerinin U_{eff} 'le değişimleriÇizelge 4.3. EuScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'ta hesaplanan atomik konumları

Atom Tipi	Konumlar	Wyckoff	$U_{\text{eff}}=0$ eV	Deneysel	$U_{\text{eff}}=4$ eV
Eu	x	4c	0,9493	0,9417 ¹	0,9572
	z		0,0161	0,0157 ¹	0,0108
O ₁	x	4c	0,5331	0,5556 ¹	0,5274
	z		0,9056	0,8802 ¹	0,9206
	x	8d	0,2891	0,3021 ¹	0,2873
O ₂	y		0,9491	0,9405 ¹	0,9579
	z		0,7083	0,6976 ¹	0,7105

¹Liferovic R. ve ark., 2004

Çizelge 4.4. LaScO₃ bileşiğinin U_{eff}=0 ve 4 eV'ta hesaplanan atomik konumları

Atom Tipi	Konumlar	Wyckoff	U _{eff} =0 eV	Deneysel	U _{eff} =4eV
La	x	4c	0,0461	0,0421 ¹	0, 0512
	z		0, 0116	0,0100 ¹	0, 0126
O ₁	x	4c	0, 4595	0,4684 ¹	0, 4540
	z		0, 8910	0,9054 ¹	0, 8882
	x	8d	0, 2891	0,2042 ¹	0, 2014
O ₂	y		0, 9491	0,9496 ¹	0, 9455
	z		0, 7083	0,7957 ¹	0, 7995

¹Balamuragan S. ve ark., 2010Çizelge 4.5. NdScO₃ bileşiğinin U_{eff}= 0 ve 5 eV'ta hesaplanan atomik konumları

Atom Tipi	Konumlar	Wyckoff	U _{eff} =0 eV	Deneysel	U _{eff} =5eV
Nd	x	4c	0, 0565	0,0532 ¹	0, 0594
	z		0, 0158	0,0133 ¹	0, 0162
O ₁	x	4c	0, 4559	0,4582 ¹	0, 4603
	z		0, 9002	0,8912 ¹	0, 8973
	x	8d	0, 2004	0,1980 ¹	0, 1992
O ₂	y		0, 9422	0,9429 ¹	0, 9410
	z		0, 8005	0,8047 ¹	0, 8028

¹Velichkov B. ve ark., 2007.Çizelge 4.6. PrScO₃ bileşiğinin U_{eff}= 0 ve 5 eV'ta hesaplanan atomik konumları

Atom Tipi	Konumlar	Wyckoff	U _{eff} =0 eV	Deneysel	U _{eff} =5eV
Pr	x	4c	0, 4458	0,4493 ¹	0, 4422
	z		0, 4852	0,4878 ¹	0, 4846
O ₁	x	4c	0, 0374	0,0395 ¹	0, 6046
	z		0, 6046	0,6052 ¹	0, 6078
	x	8d	0, 2022	0,1992 ¹	0, 2003
O ₂	y		0, 0556	0,0555 ¹	0, 0570
	z		0, 2016	0,1977 ¹	0, 1985

¹Uecker R. v e ark., 2013

Çizelge 4.7. SmScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 3 eV'ta hesaplanan atomik konumları

Atom Tipi	Konumlar	Wyckoff	$U_{\text{eff}}=0$ eV	Deneysel	$U_{\text{eff}}=3\text{eV}$
Sm	x	4c	0,0597	0,0566 ¹	0,0610
	z		0,0175	0,0148 ¹	0,0176
O ₁	x	4c	0,4542	0,4532 ¹	0,4513
	z		0,8836	0,8837 ¹	0,8828
	x	8d	0,1979	0,1963 ¹	0,1977
O ₂	y		0,9387	0,9391 ¹	0,9383
	z		0,8037	0,8065 ¹	0,8045

¹Velichkov B. ve ark., 2007.Çizelge 4.8. TbScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'ta hesaplanan atomik konumları

Atom Tipi	Konumlar	Wyckoff	$U_{\text{eff}}=0$ eV	Deneysel	$U_{\text{eff}}=4\text{eV}$
Tb	x	4c	0,0626	0,0602 ¹	0,0635
	z		0,0196	0,0167 ¹	0,0191
O ₁	x	4c	0,4467	0,4455 ¹	0,4452
	z		0,8736	0,8761 ¹	0,8759
	x	8d	0,1950	0,1946 ¹	0,1961
O ₂	y		0,9337	0,9357 ¹	0,9348
	z		0,8074	0,8100 ¹	0,8068

¹Velichkov B. ve ark., 2008.

Çizelge 4.3 - 4.8'den de görüleceği üzere VASP hesaplama kodu kullanılarak yapılan atomik konum hesaplamalarında, hem $U_{\text{eff}}=0$ eV'de hem de Hubbard U parametresi kullanılarak elde edilen sonuçların deneysel değerler ile uyumlu oldukları gözlemlenmiştir.

4.3. LnScO₃ Bileşiklerinin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılı

En temel seviyede kristal yapı, farklı elementlerin atomlarının birbirine bağlanma şekline göre kaynaklanmaktadır. Bu nedenle en küçük yapısal özellikler, bağ uzunlukları ve bağ açılarıdır. Bu temel yapısal özellikler doğrudan dâhil olan

atomların elektronik özelliklerinden kaynaklanır. Bağlı iyonların merkezleri arasındaki mesafelere bağ uzunluğu denir. Bağ uzunluğu, bağ düzeni, bağ kuvveti ve bağ ayrışma enerjisi gibi birçok faktöre bağlıdır.

EuScO₃, LaScO₃, NdScO₃, PrScO₃, SmScO₃ ve TbScO₃ ortorombik yapıdaki bileşiklerin yakın komşu bağ uzunlukları incelendiğinde bileşikteki nadir toprak elementleri O₁ atomu ile 2 tane ve O₂ atomuyla 3 (6 tane olup üç tane Ln-O₂ bağı birbirlerine eşit) olmak üzere toplam 5 tane bağımsız bağa sahiptirler. LnScO₃ bileşiklerinin hepsinde Sc atomu O₁ atomu ile 2 tane (bu bağların büyüklüğü karşılık olarak birbirlerine eşittir) ve O₂atomuyla ise 4 tane (bu bağlar karşılıklı birbirlerine eşittir) bağ yapmıştır. Sc-O arasında 3 tane bağımsız bağ uzunluğu vardır.

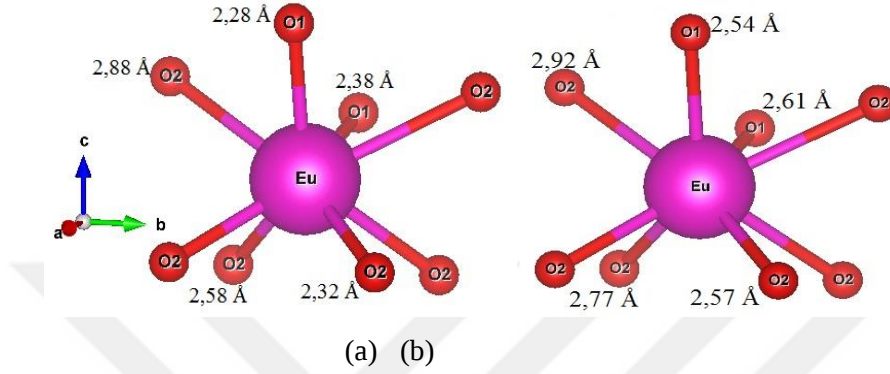
Ortorombik yapıdaki EuScO₃, LaScO₃, NdScO₃, PrScO₃, SmScO₃ ve TbScO₃ birleşiklerinin, GGA ve GGA+U yaklaşımıyla VASP programı kullanılarak hesaplanan veriler yardımıyla, VESTA (Momma K. ve ark., 2011) programı kullanılarak bağ uzunlukları ve bağ açılarının değeri belirlenmiş olup, bu program yardımıyla bağ uzunlukları ve bağ açıları görselleştirilmiştir. LnScO₃'ün ortorombik yapısında, biri [101] yönü boyunca (Sc-O₁-Sc) ve diğeri [010] yönünde (Sc-O₂-Sc) olmak üzere iki bağımsız (Sc-O-Sc) bağ açısı vardır. VESTA programı yardımıyla elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve bu veriler kullanılarak hesaplanan Goldschmidt tolerans faktörleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. Çizelge 4.9'da Ln⁺³ lantanitin katyonik yarıçaplarını göstermektedir. Ayrıca, Sc⁺³ ve O⁻² iyonlarının yarıçapları sırasıyla 0,745 Å (Shannon, R. D., 1976) ve 1,350 Å'dir. Çizelge 4.9'da (*) ile gösterilenler atomların iyonik yarıçaplarından hesaplanan Goldschmidt tolerans faktörlerini göstermektedir..

Çizelge 4.9. LnScO₃ bileşikleri için bağ ve Goldschmidt tolerans faktörlerinin (t) teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

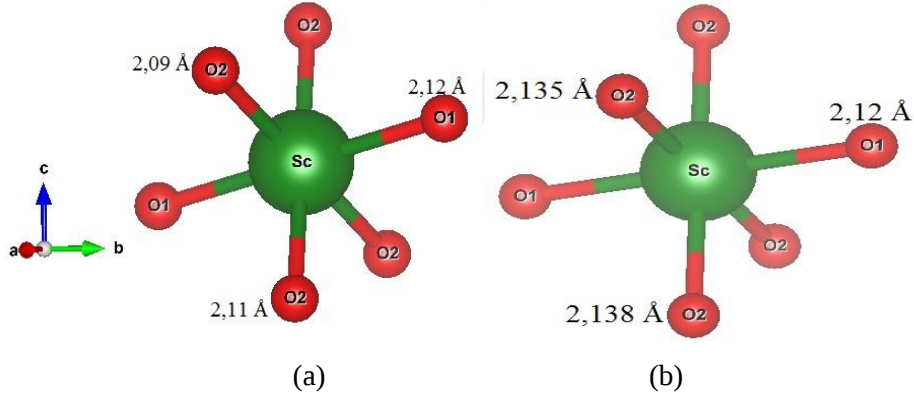
	Eu	La	Nd	Pr	Sm	Tb
Ln ⁺³	1,066	1,160	1,109	1,126	1,079	1,040
Ln- O ₁	2,2823 2,278 ¹ 2,276 ⁴	2,3871 2,382 ¹ 2,399 ⁵	2,3441 2,338 ¹ 2,322 ²	2,3691 2,384 ¹	2,3027 2,311 ¹ 2,283 ²	2,2470 2,263 ¹ 2,241 ³
Ln- O ₁	2,3805 2,345 ¹ 2,375 ⁴	2,5229 2,560 ¹ 2,542 ⁵	2,4455 2,429 ¹ 2,436 ²	2,4727 2,461 ¹	2,4017 2,377 ¹ 2,396 ²	2,3458 2,331 ¹ 2,334 ³
Ln- O ₂ × 2	2,3211 2,340 ¹ 2,304 ⁴	2,4201 2,423 ¹ 2,423 ⁵	2,3838 2,349 ¹ 2,349 ²	2,4087 2,364 ¹	2,3421 2,326 ¹ 2,318 ²	2,2840 2,343 ¹ 2,277 ³
Ln- O ₂ × 2	2,5851 2,600 ¹ 2,611 ⁴	2,6993 2,700 ¹ 2,723 ⁵	2,6316 2,663 ¹ 2,663 ²	2,6502 2,678 ¹	2,5996 2,617 ¹ 2,627 ²	2,5572 2,603 ¹ 2,586 ³
Ln- O ₂ × 2	2,8821 2,843 ¹ 2,845 ⁴	2,8950 2,894 ¹ 2,880 ⁵	2,8776 2,851 ¹ 2,846 ²	2,8841 2,859 ¹	2,8710 2,854 ¹ 2,850 ²	2,8702 2,799 ¹ 2,837 ³
<Ln-O>	2,5275	2,6173	2,5719	2,5910	2,5412	2,5019
Sc- O ₁ × 2	2,521 ⁴ 2,1231 2,119 ¹ 2,1108 ⁴	2,624 ⁵ 2,1149 2,103 ¹ 2,104 ⁵	2,464 ² 2,0974 2,101 ¹ 2,105 ²		2,428 ² 2,1180 2,105 ¹ 2,112 ²	2,499 ³ 2,1257 2,109 ¹ 2,1141 ³
Sc- O ₂ × 2	2,0916 2,073 ¹	2,1033 2,083 ¹	2,1150 2,080 ¹	2,1140 2,086 ¹	2,0928 2,066 ¹	2,0847 2,059 ¹
Sc- O ₂ × 2	2,094 ⁴ 2,1169 2,106 ¹ 2,107 ⁴	2,096 ⁵ 2,1209 2,121 ¹ 2,111 ⁵	2,099 ² 2,1204 2,125 ¹ 2,107 ²		2,094 ² 2,1169 2,113 ¹ 2,107 ²	2,088 ³ 2,1098 2,088 ¹ 2,095 ³
<Sc-O>	2,1106 2,104 ⁴	2,1130 2,104 ⁵	2,1109 2,104 ²	2,1117	2,1092 2,104 ²	2,1067 2,101 ³
Sc- O ₁ -Sc	140,29 139,48 ¹ 140,6 ⁴	147,02 148,39 ¹	144,00 144,60 ¹	145,44 147,56 ¹	141,61 144,22 ¹	138,43 139,57 ¹ 138,8 ³
Sc- O ₂ -Sc	143,09 144,91 ¹ 143,00 ⁴	148,58 149,45 ¹	146,07 145,45 ¹	147,29 146,26 ¹	144,14 142,32 ¹	141,63 145,38 ¹ 141,9 ³
t	0,8467 0,8154 [*] 0,8501 ¹	0,8758 0,8471 [*] 0,882 ¹	0,8615 0,8299 [*] 0,862 ¹	0,8675 0,8357 [*] 0,869 ¹	0,8519 0,8198 [*] 0,853 ¹	0,8397 0,8066 [*] 0,852 ¹

¹Liferovic R.P. ve ark., 2004, ²Velickov B. ve ark., 2007, ³Velickov B. ve ark., 2008,⁴Kahlenberg V. ve ark., 2009, ⁵Balamurugan, S., 2010.

VESTA programı kullanılarak EuScO_3 bileşiğinin EuO_8 polyhedrondaki Eu-O bağ uzunlukları görselleştirilmiş olup, Şekil 4.4'te gösterilmektedir.



Şekil 4.4. EuScO_3 için Eu-O bağ uzunlukları (a) GGA ve (b) GGA+U ($U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$)



Şekil 4.5. EuScO_3 için Sc-O bağ uzunlukları (a) GGA ve (b) GGA+U ($U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$)

Şekil 4.5'te EuScO_3 için $U_{\text{eff}} = 0 \text{ eV}$ ve $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$ 'ta ScO_6 oktahedronunda Sc-O bağ uzunlukları değerleri verilmiştir. Bütün bileşikler için $U_{\text{eff}} = 0 \text{ eV}$ 'ta Ln-O₁ bağ uzunlukları 2,24 Å ile 2,52 Å arasında değişmektedir. Ln-O₂ bağ uzunlukları ise 2,28 Å ile 2,89 Å aralığını kapsamaktadır. Hubbard parametresi (U_{eff}) eklenerek yapılan hesaplamalarda LnScO₃ bileşikleri için ortalama $\langle \text{Ln-O} \rangle$ ve $\langle \text{Sc-O} \rangle$ ortalama bağ uzunlukları sırasıyla şekil 4.7 (c) ve (d)'de görüldüğü gibi

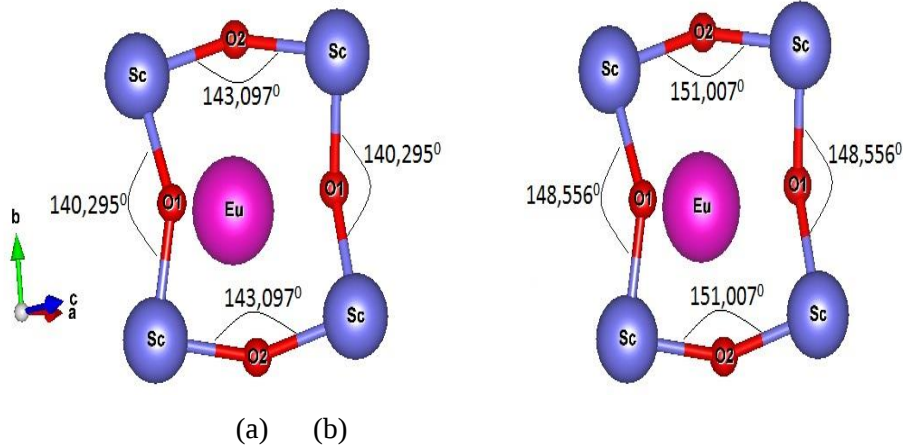
U_{eff} 'e bağlı olarak artar. Ortalama $\langle Ln-O \rangle$ bağ uzunluğunun büyüklüğü, Ln^{+3} iyonik yarıçapına bağlı olarak $La > Pr > Nd > Sm > Eu > Tb$ olarak sıralanır. Hesaplanan tüm bileşikler için ortalama bağ uzunlukları $\langle Sc-O \rangle$ değerleri birbirine çok yakındır. Sc-O ve Ln-O bağ uzunluklarındaki nispi artış, artan U_{eff} ile hem ortorombik bozulmanın hem de bağ kuvvetinin azaldığını göstermektedir.

BO_6 oktahedral eğilimleri, perovskitlerin elektronik, elastik ve manyetik özelliklerini anlamada önemli bir rol oynar (Arima T. ve ark., 1993). İdeal kübik perovskityapılarda (ABO_3), oktahedron BO_6 'nın eğilimi yoktur, dolayısıyla B-O-B bağ açısı 180° 'dir. $LnScO_3$ bileşiklerindeki (Sc-O-Sc) bağ açısı, örgü bozunumundaki artışla 180° 'den önemli ölçüde azalır. Bu durum, nadir toprak skandiyum bileşiklerinin birçok fiziksel özelliğini büyük ölçüde etkiler. $LnScO_3$ 'teki Sc iyonları, birim hücredeki O iyonları tarafından oktahedral olarak koordine edilir. Oktahedronun bu eğilmesi Ln ve Sc katyonlarının boyutuyla bağlantılıdır. ScO_6 oktahedronun eğilim açıları ($\theta_{eğilim}$) komşu atomlar (Sc-O-Sc) arasındaki açının bir fonksiyonu olarak ifade edilir:

$$\theta_{eğilim} = \frac{180^\circ - (Sc-O-Sc)}{2} \quad (4.1)$$

Ortorombik $LnScO_3$ bileşiklerinin yapılarında bir oktahedronun (Sc-O-Sc) bağ açıları genellikle 139° - 150° aralığında meydana gelir (Liferovic, R.P. ve ark., 2004). Şekil 4.6 (a) ve 4.6 (b)'de $EuScO_3$ için sırasıyla Sc-O-Sc bağ açılarının GGA ve GGA+U ile hesaplanarak görselleştirilen bağ açılarının şematik gösterimi verilmiştir. GGA'da ortalama $\langle Sc-O_1-Sc \rangle$ açı değeri $142,80^\circ$ iken GGA+U yaklaşımında ise $144,12^\circ$ değerindedir. Ortalama $\langle Sc-O_2-Sc \rangle$ GGA'da $145,13^\circ$ ve GGA+U'da $146,55^\circ$ değerlerini almaktadır. Böylece Hubbard-U parametresinin $EuScO_3$, $LaScO_3$, $NdScO_3$, $PrScO_3$, $SmScO_3$ ve $TbScO_3$ bileşikleri için Sc atomlarının O_1 ve O_2 ile yaptığı açının ortalama değerlerinde önemli bir fark yaratmadığı söylenebilir. Şekil 4.7 (b)'de $[101]$ ve $[010]$ pseüdo-kübik

yönlerde bileşikler için sırasıyla (Sc-O₂-Sc) ve (Sc-O₂-Sc)'deki eğilim açıları gösterilmektedir. GGA+U yaklaşımı uygulandığında Sc-O₁-Sc değerlerinde, EuScO₃ bileşiği için açı değeri bir miktar artış gösterirken LaScO₃, NdScO₃, PrScO₃ için GGA+U yaklaşımıyla elde edilen değer, GGA'daki değerden daha düşüktür. SmScO₃, TbScO₃ bileşiklerinde ise Hubbard-U parametresiyle yapılan hesaplamalar açı değerinde bir değişikliğe neden olmamaktadır. Sc-O₂-Sc için GGA+U yaklaşımı uygulandığında EuScO₃ ve TbScO₃ kristallerinin sahip oldukları değerler artarken; LaScO₃, NdScO₃, PrScO₃ ve SmScO₃ bileşiklerinin ise bağ açısı değerleri azalmıştır. İncelediğimiz LnScO₃ bileşiklerinde, daha küçük iyonik yarıçaplı nadir toprak iyonlarına sahip bileşikler, daha büyük oktahedral eğilim açıları ve dolayısıyla daha büyük oktahedral eğilim bozunumlarına gösterir ($U_{eff} = 0$). Hatta [101] yönü etrafındaki eğilim açısının büyüklüğü tüm U_{eff} değerlerinde [010] yönü etrafındaki eğilim açısı değerinden daha büyüktür, çünkü oksijen iyonları içeren eğilim açısı [010] *ac*-düzleminde bozulmadan etkilenir.



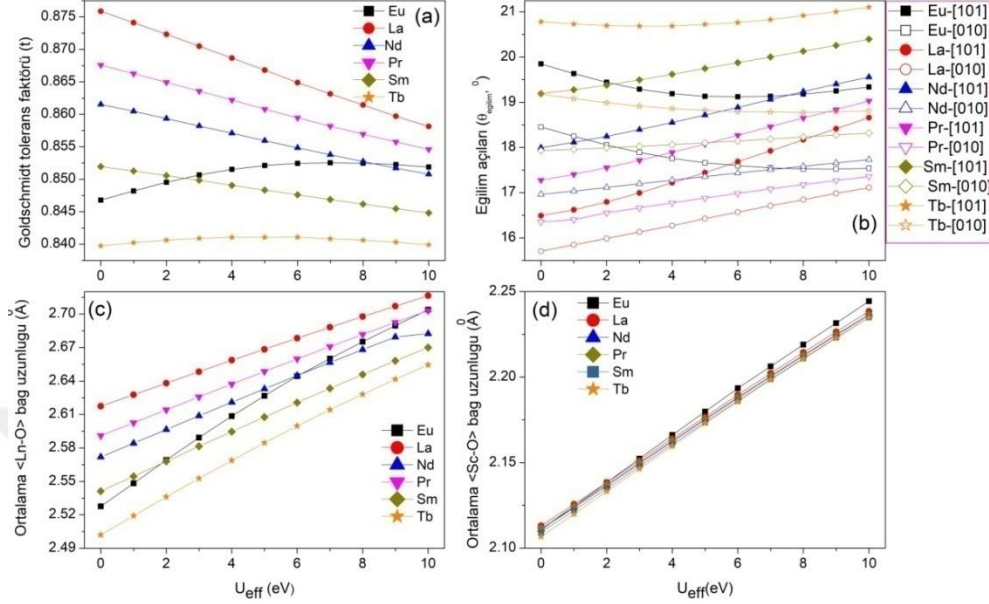
Şekil 4.6. EuScO₃ için Sc-O-Sc bağ açıları (a) GGA ve (b) GGA+U ($U_{eff} = 4$ eV). (Sc-O₁-Sc) ve (Sc-O₂-Sc) sırasıyla [101] ve [010] doğrultularındaki eğilim açılarına karşılık gelir.

4.3.1. Goldschmidt Tolerans Faktörü

Yapısal farklılıklar, bant boşluğu varyasyonu için potansiyel bir neden olabilir. Genel olarak daha küçük bir nadir toprak iyonu daha büyük bir tolerans faktörüne ve dolayısıyla ideal 180° (Sc-O-Sc) bağ açısından diğer bileşiklere göre daha küçük bir sapmaya yol açar. Bu *p-d* durumları arasında elektron atlamasını azaltır ve genellikle daha büyük bir bant aralığına neden olur (Derks C. ve ark, 201). LnScO_3 bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bileşikteki atomların iyonik yarıçapları dikkate alınarak hesaplanan Goldschmidt tolerans faktörleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Perovskit yapının kararlılık durumu, Goldschmidt tolerans faktörü tarafından kontrol edilen Ln^{+3} , Sc^{+3} ve O^{2-} iyonlarının ortalama yarıçapına bağlıdır. LnScO_3 yapısında, tolerans faktörü iyonik yarıçaptan ziyade ölçülen bağ uzunlukları cinsinden de ifade edilebilir.

Çizelge 4.9 incelendiğinde bileşiklerin Goldschmidt tolerans faktörlerinin literatürde belirtilen aralıkta (0,71-0,9) oldukları görülmektedir. Böylece, elde ettiğimiz sonuçların literatür ile uyumlu oldukları söylenebilir. Şekil 4.7 (a)'dan görülebileceği gibi, (La, Nd, Pr ve Sm) ScO_3 bileşiklerindeki tolerans faktörleri genellikle U_{eff} 'nin artmasıyla azalma eğilimindedir. Buna karşılık, (Eu ve Tb) ScO_3 bileşiklerinin tolerans faktörleri U_{eff} 'nin bir fonksiyonu olarak artar. Şekil 4.7 (b)'de görüldüğü gibi $[1\ 0\ 1]$ ve $[0\ 1\ 0]$ yönleri etrafındaki eğilim açılarının büyüklüğü, Sc-O₁(O₂)-Sc (Eu ScO_3) ve Sc-O₂-Sc (Tb ScO_3) haricinde tolerans faktörü arttıkça azalma göstermektedir.

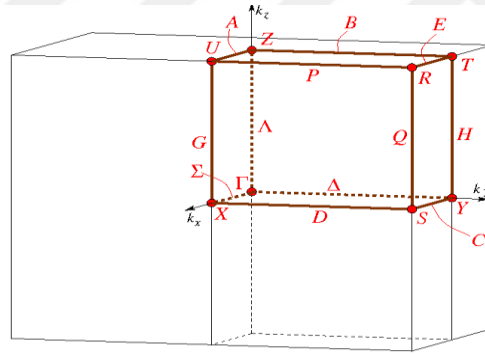


Şekil 4.7. LnScO_3 bileşikleri için (a) Goldschmidt tolerans faktörleri, (b) eğilim açıları, (c) ortalama <Sc-O> bağ uzunlukları ve (d) ortalama <Ln-O> bağ uzunlukları

4.4. LnScO_3 Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri

Elektronik yapı, kimyasal bağların sınıflandırılmasında ve koordinasyon bağlarının tanımlanmasında önemli bir anahtar rol oynar. Ortorombik yapıdaki EuScO_3 , LaScO_3 , NdScO_3 , PrScO_3 , SmScO_3 ve TbScO_3 kristallerinin teknolojik uygulamalarda optik özelliklerinden dolayı elektronik ve optik cihaz uygulamalarında potansiyel malzeme olmasından dolayı yasak bant aralığının doğru bir şekilde belirlenmesi oldukça önemlidir. LnScO_3 gibi nadir toprak skandiyum bileşikleri için DFT (veya GGA/LDA) yalıtkan davranışını tam olarak tahmin edemez ve elektronik yapıyı doğru bir şekilde tanımlamak için burada GGA+U yöntemi uygulanmıştır. U_{eff} değerini belirlemek için kullanılan en yaygın yaklaşımlardan biri, bir dizi U_{eff} değeri için hesaplanan elektronik bant aralıklarının deneysel bant aralığı ile karşılaştırmaktır. Bu bileşiklerin Brillouin bölgesinde yer alan ters örgüdeki yüksek simetri noktaları; $\Gamma(0,0,0)$; $Z(0,0,1/2)$; $T(0,1/2,1/2)$;

$Y(0,1/2,0)$; $X(1/2,0,0)$; $S(1/2,1/2,0)$; $R(1/2,1/2,1/2)$; $U(1/2,0,1/2)$ şeklindedir. Bu noktaların birinci Brillouin bölgelerindeki yerleri Şekil 4.8’de gösterilmiştir. LnScO_3 bileşiklerinin, Brillouin bölgesindeki yüksek simetri yönleri ($\Gamma - Z - T - Y - \Gamma - X - S - R - U - X$) boyunca elektronik bant yapıları hesaplandı. LnScO_3 bileşikleri için yapılan hesaplamalarda 85 adet bant (valans+ iletim bant) dikkate alınmıştır. 24 adet valans bandı çok düşük enerji bölgesinde bulunmakta olup, bu bantlar elektronik, optik gibi fiziksel özelliklere bir katkı sunmadıkları için bant yapısı, toplam (DOS) ve parçalı (PDOS) durum yoğunlukları eğrilerinde gösterilmemişlerdir. Sadece valans bandın üst kısmı ve iletim bandının bir kısmı şekillerde yer verilmiştir. Enerji bantlarının özelliklerini daha detaylı incelemek için LnScO_3 bileşiklerinin DOS ve PDOS durum yoğunlukları da hesaplanmıştır.

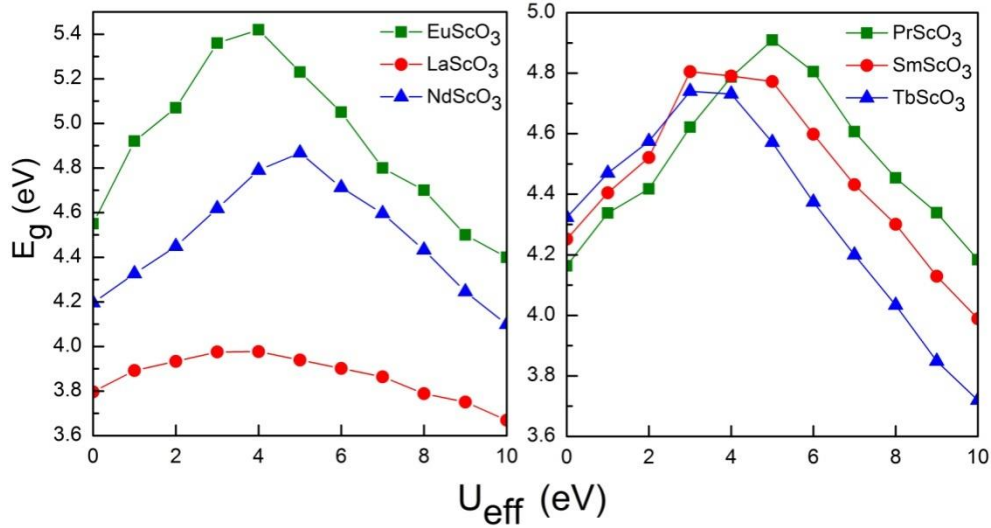


Şekil 4.8. Ortorombik kristal yapısının birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları

4.4.1. Elektronik Yasak Bant Aralığı

Katılarda valans bandının en üst noktası ile iletim bandının en alt noktası arasındaki enerji farkı elektronik yasak enerji bant aralığı (E_g) olarak ifade edilir. Standart DFT+GGA (LDA) yöntemi elektronik yasak enerji bant aralığını deneysel olarak belirlenen optik bant aralığından küçük olarak hesaplar. Bu durum, bu yöntemlerin bir eksikliğidir. Bilindiği gibi GGA hesaplamaları Sc ve Ln'nin d elektronlarını doğru bir şekilde tanımlayamaz. Bu nedenle, LnScO_3 'ün DOS, PDOS

ve elektronik bant yapısını hesaplamak için GGA + U yöntemini kullandık. GGA + U hesaplamalarıyla bileşiklerin yasak bant aralığını iyileştirmeye çalıştık. Bu durum için her bir bileşiğe uygulanan U_{eff} değerini 0'dan 10 eV'ye birer artırarak elektronik bant aralığını belirledik. Belirlenen bu bant aralığını deneysel optik bant aralığıyla ($\approx 5,75$ eV) (Pestka K. ve ark., 2011) karşılaştırılarak, optik bant aralığına karşılık gelen elektronik bant aralığı yardımıyla optimal U_{eff} değeri elde edildi. Böylece bileşiklerin elektronik bant hesabından bileşiklerin elektronik yasak bant aralık değerleri U_{eff} 'in bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Şekil 4.9 LnScO₃ bileşikleri için elde edilen E_g - U_{eff} grafiğini göstermektedir.



Şekil 4.9. LnScO₃ bileşiklerinin E_g - U_{eff} grafikleri

Şekil 4.9'dan da görüleceği üzere sırasıyla EuScO₃, LaScO₃, TbScO₃ bileşikleri için yasak enerji bant aralığı değeri $U_{eff} = 4$ eV'de maksimum değere ulaşırken, NdScO₃ ve PrScO₃ için ise bu değere $U_{eff} = 5$ eV'de erişilmiştir. Son olarak SmScO₃ bileşiği için ise $U_{eff} = 3$ eV'de yasak enerji bant aralığı maksimum değerine ulaşmıştır. EuScO₃, LaScO₃, NdScO₃, PrScO₃, SmScO₃ ve TbScO₃ bileşikleri için bu hesaplamada ulaşıldıkları en yüksek yasak enerji bant aralık

değerleri sırasıyla 5,24 eV, 3,96 eV, 4,87 eV, 4,9 eV, 4,67 eV ve 4,74 eV'tur. Bütün bileşikler için yasak enerji bant aralığı en yüksek değere farklı U_{eff} değerlerinde ulaştıktan sonra, bant aralıklarının azaldıkları gözlenmiştir.

Çizelge 4.10'da ortorombik yapıdaki $LnScO_3$ bileşiklerinin GGA'da ve GGA+U yaklaşımı kullanılarak hesaplanmış elektronik yasak enerji bant aralıkları verilmiştir. Hesaplamamızdaki maksimum bant aralığına karşılık gelen optimal (U_{eff}) değeri Çizelge 4.10'da parantez içinde verilmiştir. $EuScO_3$, $LaScO_3$, $NdScO_3$, $PrScO_3$, $SmScO_3$ ve $TbScO_3$ bileşiklerinin maksimum E_g 'lerine karşılık gelen U_{eff} değeri olarak alınmıştır. $LnScO_3$ bileşiklerinin optimal U_{eff} değeri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Literatürde yapılan birçok çalışmada nadir-toprak elementlerinin geniş yasak enerji bant aralıklarına ($\approx 5,75$ eV) sahip oldukları rapor edilmiştir (Pestka K. ve ark., 2011). Bu çalışmada, en geniş bant aralığına sahip bileşik; 4,55 eV değeriyle $EuScO_3$ olarak belirlenmiştir. En düşük bant aralığı ise 3,79 eV değerine sahip $LaScO_3$ bileşiğine aittir. Altı bileşikten $PrScO_3$ bileşiğinin yasaklı bant aralığı U_{eff} 'nin etkisiyle en fazla değişen, en az değişen ise $LaScO_3$ olmuştur. Belirlenen bu U_{eff} değerleri, $LnScO_3$ bileşikleri için GGA+U hesaplamalarında optimal değer olarak kullanılmıştır. Sc ve Ln atomlarının d – orbitallerine GGA+U yöntemiyle U_{eff} düzeltmeleri uygulanarak elde edilen bant aralıklarının, GGA yöntemiyle hesaplanan bant aralığının iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Ancak hesapladığımız bant aralığı, mevcut deneysel verilere kıyasla biraz küçüktür. Örneğin, 5,6 eV'lik bant aralığı, $SmScO_3$ bileşiğinin X-ışını emisyon spektroskopisi (XES) ve X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (XAS) ölçümlerinden belirlenmiştir (Derks C. ve ark., 2012, Raekers M. ve ark., 2009). Hesaplamamızda $SmScO_3$ için geliştirilmiş bant aralığını 4,67 eV ($U_{eff} = 3$ eV) olarak belirledik. İki bant aralığının değerleri arasında yaklaşık olarak %17 (Derks C. ve ark., 2012, Lopes J. ve ark., 2009) ve %14 (Cicerrella E., 2006) fark vardır. Öte yandan, sonucumuz teorik LDA+U hesaplamasından elde edilen 4,2 eV'den daha iyidir (Raekers M. ve ark., 2009). Tüm bileşikler $U_{eff} = 0-10$ eV arasında direk bant aralığına ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) sahip olup, yalıtkan bir doğaya sahiptirler.

Çizelge 4.10. LnScO₃ bileşiklerinin hesaplanan elektronik yasak enerji bant aralıkları.

Bileşikler	E _g (eV)			Yüzde Hata(%) GGA(GGA+U)
	GGA	GGA+U	Deneyssel/Teorik	
EuScO ₃	4,55	5,24 (4 eV)	5,7 ^a	25(8)
LaScO ₃	3,79	3,96 (4 eV)	5,7 ^b	50(43)
NdScO ₃	4,19	4,87 (5 eV)	5,6 ^a , 5,5 ^d	33,31(14,12)
PrScO ₃	4,16	4,90 (5 eV)	5,7 ^{a,d}	37(16)
SmScO ₃	4,25	4,67 (3 eV)	5,6 ^{a,c} , 5,4 ^d / 4,2 ^c	31,27(19,15)
TbScO ₃	4,32	4,74 (4 eV)	6,1 ^a , 5,6 ^d	41,29(28,18)

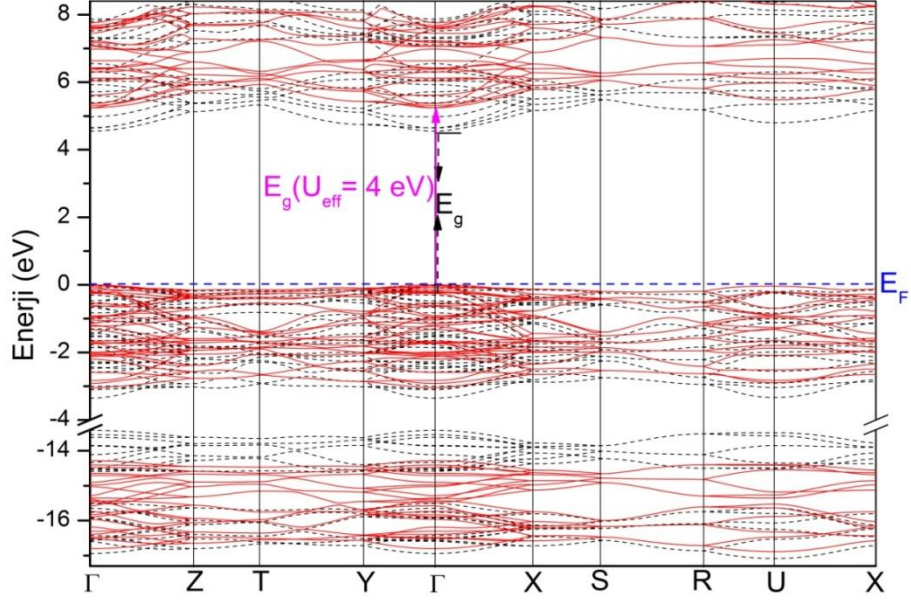
^aDerks C. ve ark., 2012, ^bLopes J. ve ark., 2009, ^cRaekers M. ve ark., 2009, ^dCicerella E., 2006.

4.4.2. Elektronik Bant Yapısı

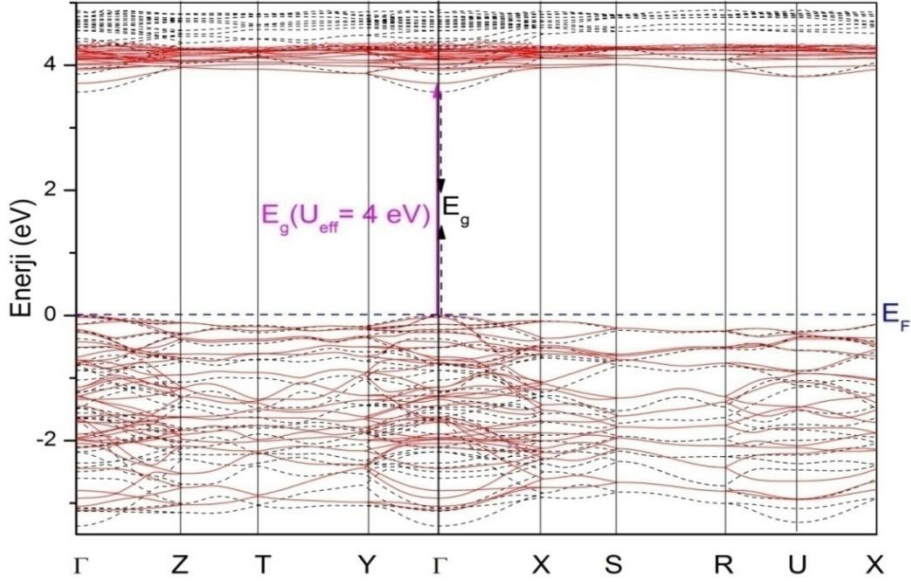
LnScO₃ bileşiklerinin elektronik bant yapısı yüksek simetri yönleri boyunca GGA ve GGA+U yöntemiyle hesaplandı. Şekil 4.10-4.15'den görüleceği gibi bileşiklerin elektronik bant yapıları birbirlerine çok benzemektedir. Bu yüzden ayrıntılı açıklamayı EuScO₃ bileşiğini baz alarak yapacağız. Şekil 4.10 ortonorombik EuScO₃ bileşiğinin GGA ve GGA+U (U_{eff}= 4 eV) değerleri için elde edilen elektronik bant yapısının örtüşmesini göstermektedir. GGA ve GGA+U'daki elektronik bant yapısı sırasıyla noktalı ve düz çizgilerle temsil edilmektedir. Siyah ve pembe oklar sırasıyla GGA ve GGA+U'daki elektronik yasak enerji aralığını göstermektedir. Kesikli mavi çizgiyle gösterilen sıfır noktası olarak seçilmiş Fermi seviyesini (E_F) göstermektedir. Diğer LnScO₃ bileşiklerin elektronik bant yapısında sadece üst valans bant ve en alt iletim bandı gösterilmiştir. EuScO₃ bileşiğinin GGA ve GGA+U bant yapısında iletim bandının minimumu, her iki hesaplama için genişlik ve dağılım açısından tamamen benzerdir, fakat GGA+U'daki durumların enerji kaymaları bant aralığının genişlemesinden dolayı farklılık gösterir. Şekil 4.10'dan görüldüğü gibi, iletim bandındaki boş orbitaler U_{eff} = 4 eV'de daha yüksek boş enerji durumlarına doğru kayar ve bu değerden sonra tekrar düşük enerji durumlarına doğru kaymaktadırlar. İki eğri (U_{eff}= 0 ve 4 eV), valans bandının maksimumunda neredeyse örtüşür, ancak Fermi enerjisinin

yaklaşık -13 eV altında ise daha fazla sapma görünmeye başlar. Bu durum Şekil 4.16'daki PDOS'ta, GGA'ya kıyasla GGA+U ile hesaplanan bantlarda, katyonların *d*-bantlarının (Eu ve Sc) genişliğindeki azalmasıyla uyumlu olarak valans bant genişliğinin azalması gözlemlenmiştir. $U_{\text{eff}} = 0$ eV'da en üst değerlilik bandı (-3,14) eV-0 eV aralığında yer alırken, $U_{\text{eff}} = 4$ eV'de değerlilik bandı ise -2,89 eV - 0 eV aralığında bulunmaktadır. En alttaki iki bant (-17 eV – -13 eV) $U_{\text{eff}} = 0-4$ eV'de birbirine doğru kaymaktadır. Değerlik bandının maksimum noktası ve iletim bandının minimum noktası, tüm U_{eff} değerleri için Γ noktasında bulunur (aynı durum diğer bileşikler için de geçerlidir). Bu nedenle, tüm bileşikler $\Gamma \rightarrow \Gamma$ noktasında doğrudan bir bant aralığına sahip olup, bant aralıkları dikkate alındığında bileşikler yalıtkan bir yapıya sahiptirler. EuScO_3 bileşiğinde $U_{\text{eff}} = 4$ eV olduğunda, 5,24 eV'lik en yüksek bant aralığı elde edilmiştir, ancak bu değer, 5,7 eV'lik deneysel bant aralığı (Derks C. ve ark., 2012) değerine kıyasla biraz küçüktür. Diğer bileşikler için de benzer bir durum söz konusudur.

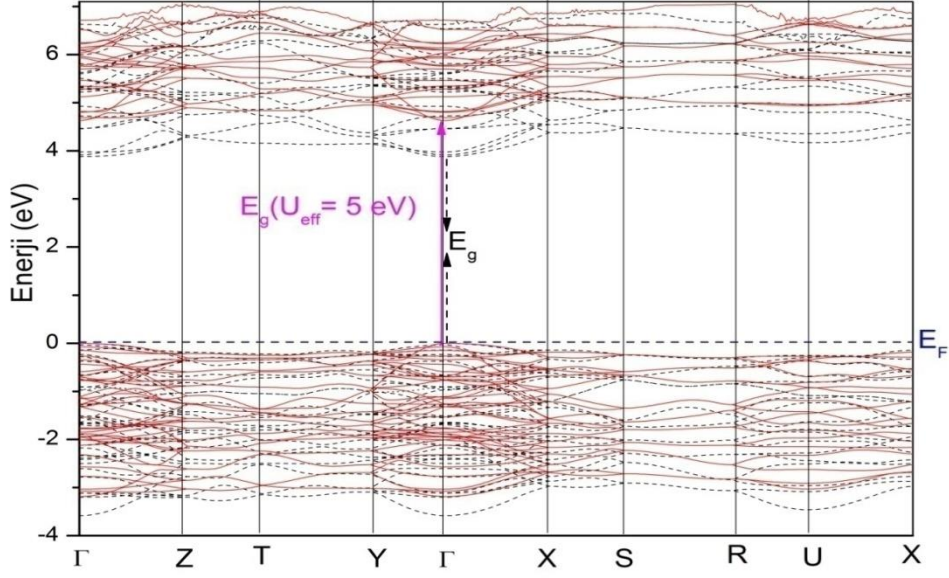
Diğer LnScO_3 bileşiklerin elektronik bant yapıları şekil 4.11-15'de gösterilmektedir. EuScO_3 bileşiğinden farklı olarak değerlilik bandının genişlikleri sırasıyla GGA ve GGA+U hesaplamaları için 3,369 eV ve 3,118 eV (LaScO_3), 3,583 eV ve 3,185 eV (NdScO_3), 3,527 eV ve 3,133 eV (PrScO_3), 3,699 eV ve 3,441 (SmScO_3) ve 3,896 eV ve 3,538 eV (TbScO_3) elde edilmiştir. LnScO_3 bileşikleri için elde edilen elektronik yasak bant aralığı Çizelge 4.14 verilmiş olup, literatürdeki mevcut sonuçlarla kıyaslanmıştır.



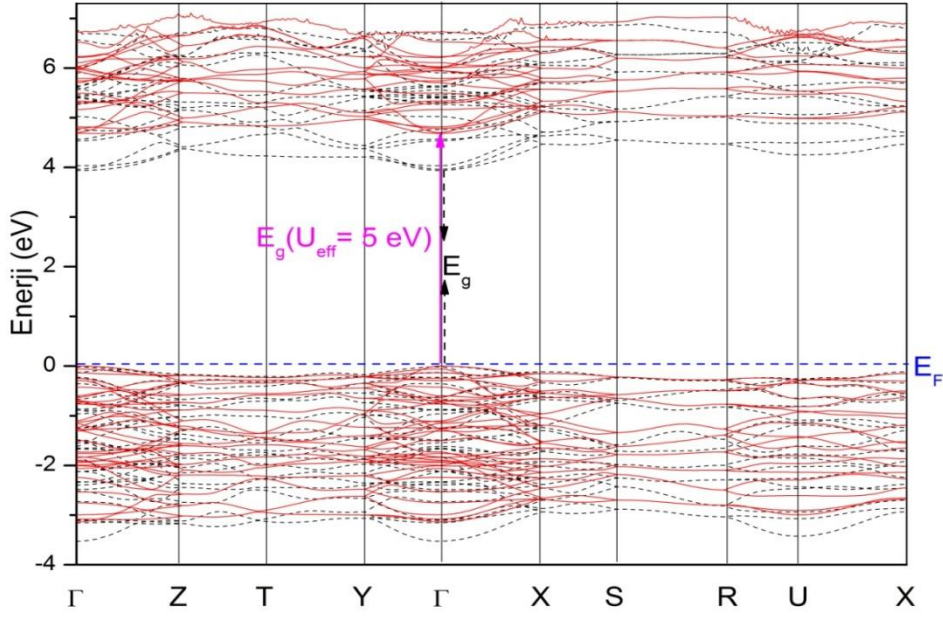
Şekil 4.10. EuScO_3 bileşiğinin GGA ve GGA+U ($U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$)’deki elektronik bant yapısı. Siyah ve pembe oklar yasak enerji aralığını göstermektedir.



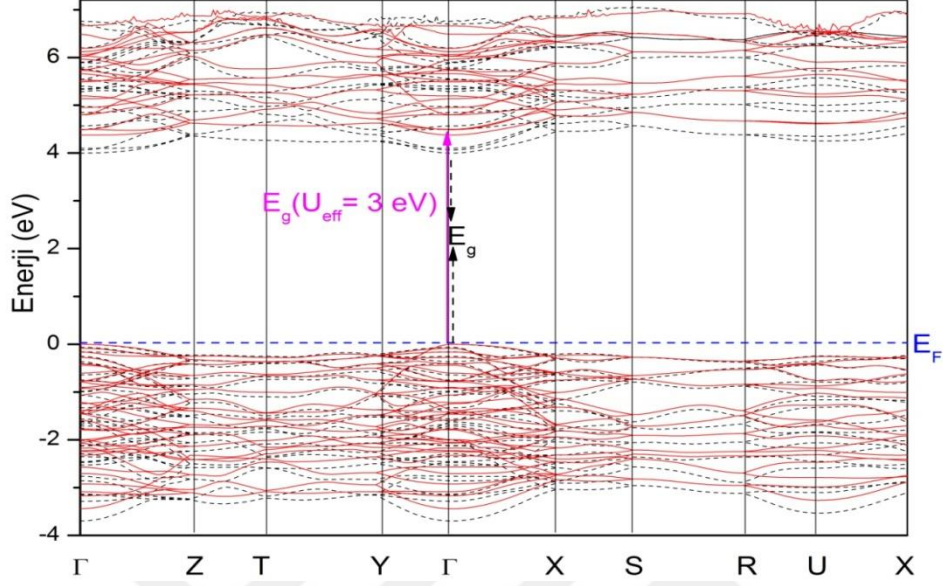
Şekil 4.11. LaScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV ’deki elektronik bant yapısı. Siyah ve pembe oklar yasak enerji aralığını göstermektedir.



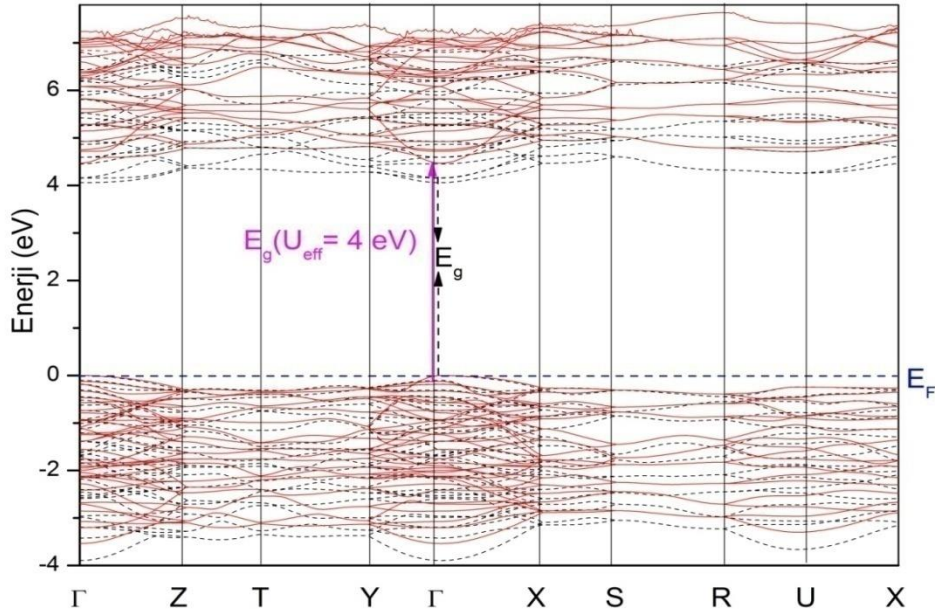
Şekil 4.12. NdScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV'deki elektronik bant yapısı. Siyah ve pembe oklar yasak enerji aralığını göstermektedir.



Şekil 4.13. PrScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV'deki elektronik bant yapısı. Siyah ve pembe oklar yasak enerji aralığını göstermektedir.



Şekil 4.14. SmScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 3 eV'deki elektronik bant yapısı. Siyah ve pembe oklar yasak enerji aralığını göstermektedir.



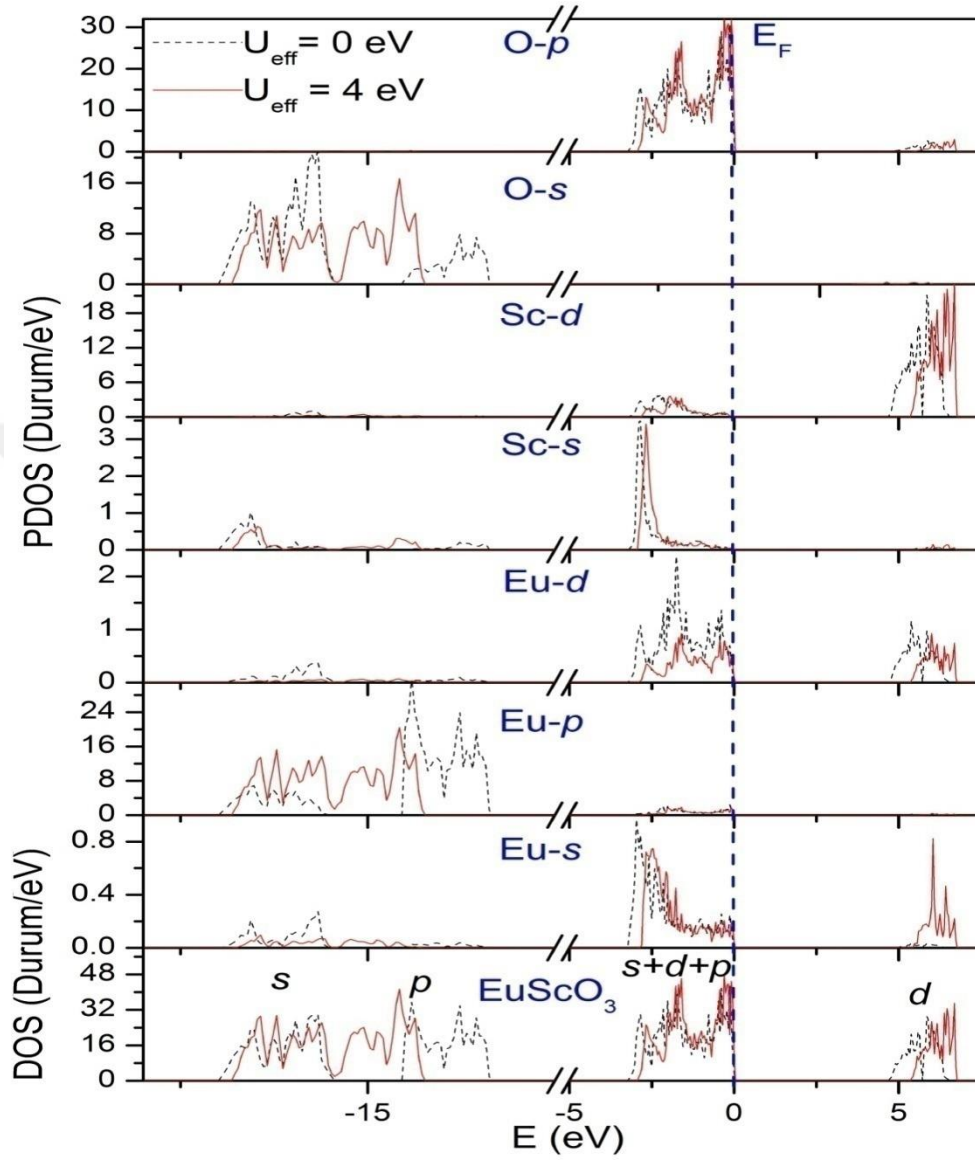
Şekil 4.15. TbScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'deki elektronik bant yapısı. Siyah ve pembe oklar yasak enerji aralığını göstermektedir.

4.4.3. Durum Yoğunluğu

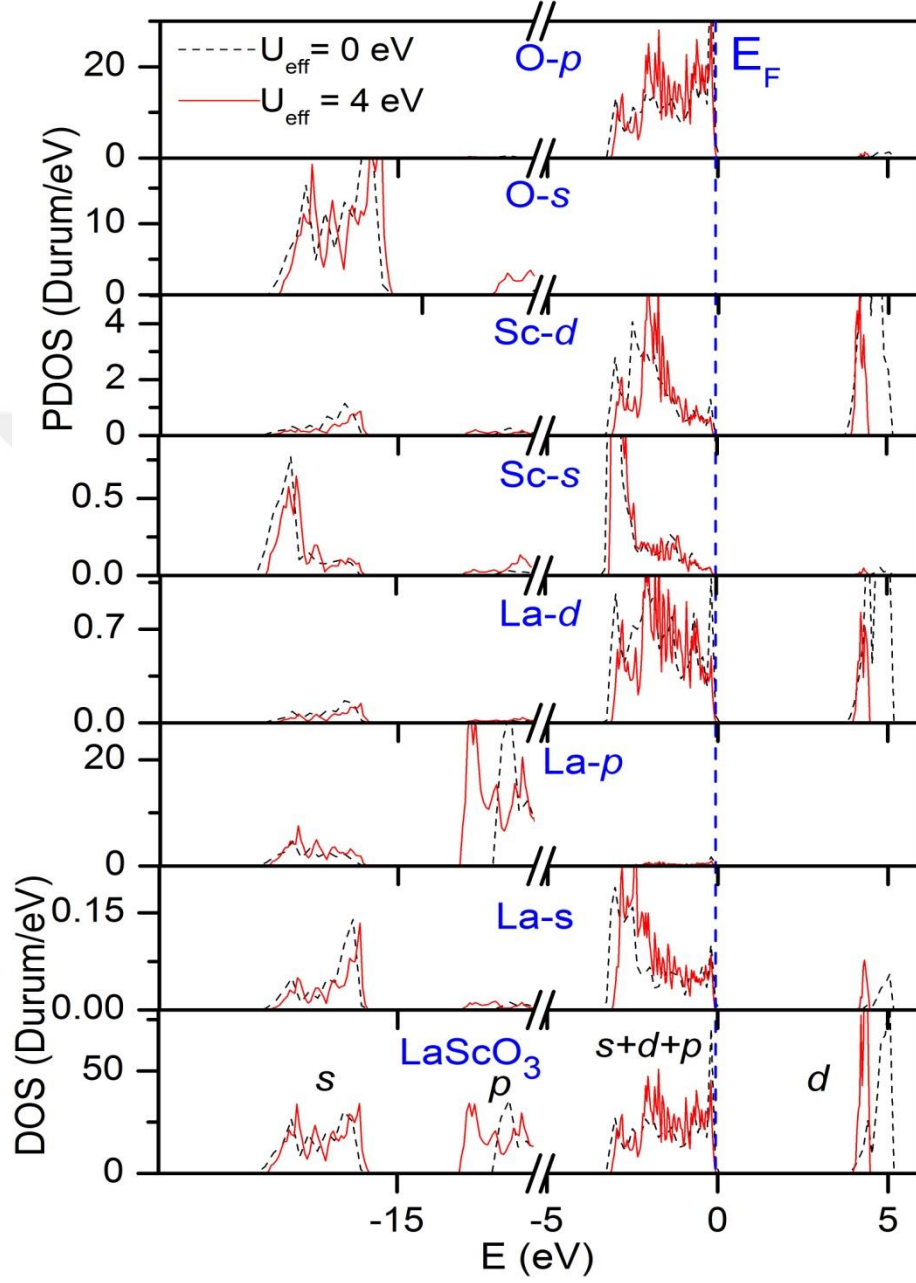
Enerji bantlarının özelliklerini daha detaylı incelemek üzere, Hubbard-U kullanılarak her bir bileşik için 0-10 eV aralığında her bir tamsayı değeri için LnScO_3 bileşiklerinin toplam (DOS) ve parçalı (PDOS) durum yoğunlukları hesaplanmıştır. DOS ve PDOS durum yoğunlukları grafiklerinde düşey çizgiler Fermi seviyesini (E_F) gösterilmektedir. EuScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}}=0$ eV ve $U_{\text{eff}}=4$ eV'de PDOS ve DOS grafikleri Şekil 4.16'da göstermektedir. Değerlik bandının genişliği $U_{\text{eff}} = 4$ eV'ye kadar azalır ve daha sonra U_{eff} 'e bağlı olarak artar. Diğer bileşiklerde, U_{eff} 'e bağlı olarak EuScO_3 'ün değerlik bant genişliğinde paralel bir değişiklik gösterirler. Değerlik bandı, $U_{\text{eff}} = 0$ eV'de genel olarak üç parçadan oluşmaktadır. EuScO_3 bileşiği için DOS eğrisinin en düşük değerlik bandı O-s durumlarından oluşmakta ve burada O-s durumları baskındır. Küçük miktarlarda Eu-p ve Sc-s de bu duruma katkıda bulunur. Dolu durumdaki diğer grupta, Eu-p durumları hakimdir. Bazı O-s durumları bu duruma katkıda bulunur. Bu iki alt bant $U_{\text{eff}}=4$ eV'de birbirlerine doğru kayarlar ve aralarındaki bant boşluğu kaybolur. Şekiller 4.16-21 sırasıyla $\text{Ln} (= \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm} \text{ ve } \text{Tb})\text{ScO}_3$ bileşiklerinin DOS ve PDOS'larını gösterir. DOS ve PDOS (Şekil.18-23) analizi göstermektedir ki -3,184 eV (Eu), -3,304 eV (La), -3,07 eV (Nd), -3,331 eV (Pr), -3,469 eV (Sm) ve -3,357 eV (Tb) ile 0 eV arasındaki durumlar esas olarak O-p, Ln-d ve Sc-d durumlarından kaynaklanmaktadır. Ancak, Fermi seviyesine yakın değerlerde enerji durumları çoğunlukla O-p karakterine sahiptir, bu da ReScO_3 (Derks, C., ve ark. 2012, Raekers, M., 2009) yapıları için bildirilen sonuçlarla tutarlıdır.

SmScO_3 bileşiği üzerine yapılan XES çalışmasında, O-2p durumlarının genişliği 2 eV olarak bulunmuştur (Raekers, M., 2009). Hesaplamalarımızda, ilgili bileşiğin değerlik bandındaki O-2p durumlarının genişliğini yaklaşık 3,46 eV ($U_{\text{eff}} = 0$ eV) ve 3,29 eV ($U_{\text{eff}} = 3$ eV) olarak hesapladık. EuScO_3 için bu bandın düşük enerji bölgesinde, az miktarda Eu-s ve Sc-s durumu da (bkz. Şekil 4.16) katkıda bulunur. LnScO_3 bileşikleri için yaklaşık -1,5 eV – -3,5 eV bölgesindeki PDOS örtüşmesi, daha önceki bazı çalışmalarda tartışıldığı gibi Sc-d ve O-p orbitalleri

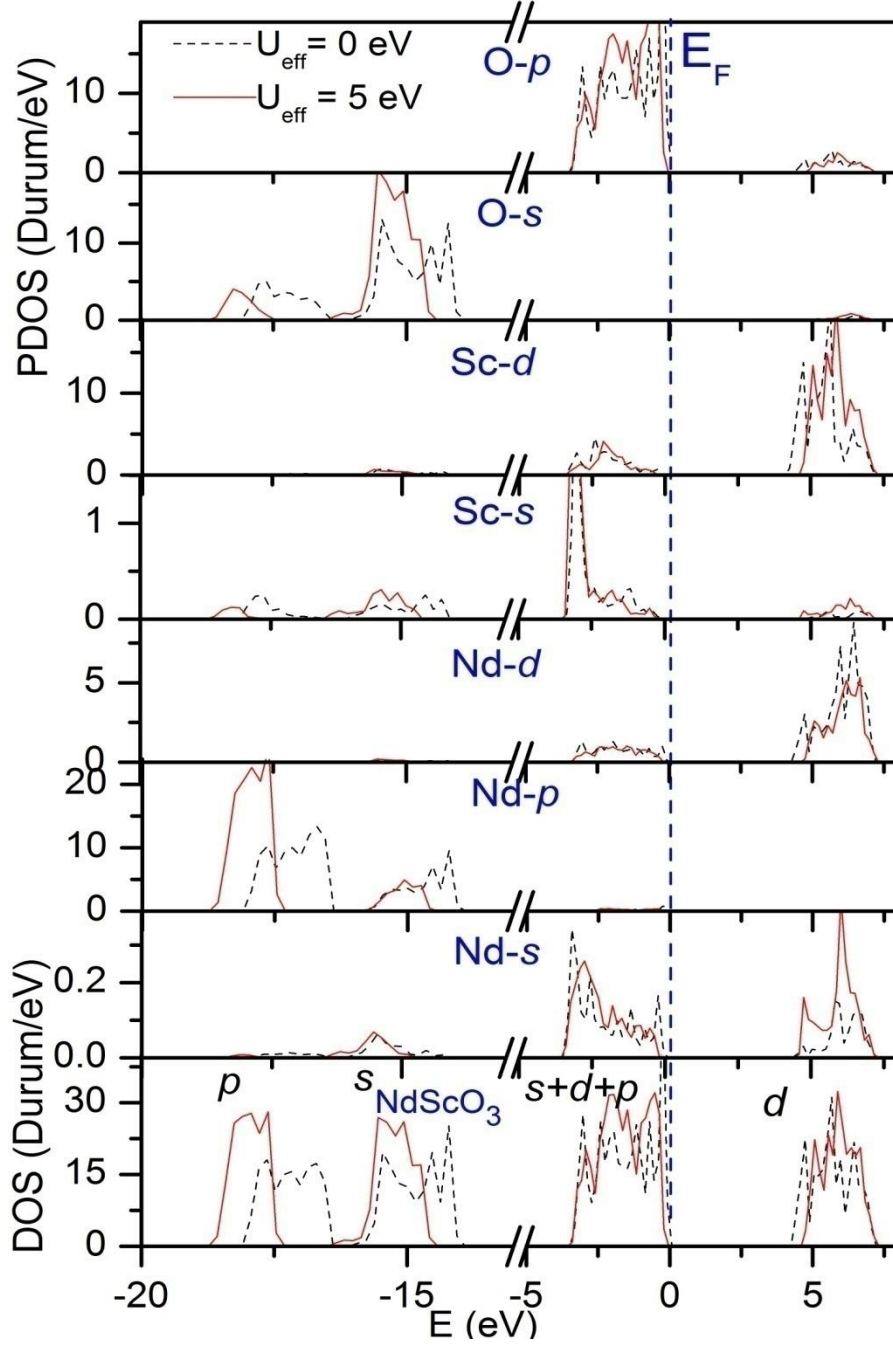
arasında kovalent bağların oluşumu olan güçlü bir hibritleşmeyi gösterir (Derks, C., ve ark. 2012, Raekers, M., 2009). PDOS eğrisinden görülebileceği gibi, LnScO_3 bileşiklerinin değerlik bandındaki Sc- d ve Ln- d durumları, U_{eff} 'in optimal değerlerine kadar değerlik bandına hafifçe kaymaktadırlar. Bu kayma, Sc(Ln)- d orbitalindeki elektron-elektron etkileşiminin Coulomb enerjisi ile ilgilidir. İletim bandının alt kısmı ağırlıklı olarak Sc- d durumlarından oluşur ve bazı Ln bileşenlerine sahiptir. Eu (Şekil 4.16), La, Nd, Pr, Sm ve Tb (Şekil 4.17-21) Ln katyonlarının d ve s durumları, yaklaşık 4 eV'nin üzerindeki bantların oluşumuna önemli katkılar sağlar. Bu nedenle, değerlik bandının üst kısmının ve iletim bandının alt kısmının şekil ve enerji konumları altı bileşiğin tamamında hemen hemen aynıdır. LnScO_3 için optimal değer olarak belirli U_{eff} 'de, Sc(Ln)- d ve O- p durumları arasındaki hibritleşme azalma eğilimindedir. Bant aralığı O- p ve Sc(Ln)- d orbitallerinin hibritleşme, U_{eff} 'deki değişikliklere karşı çok hassas görünmektedir.



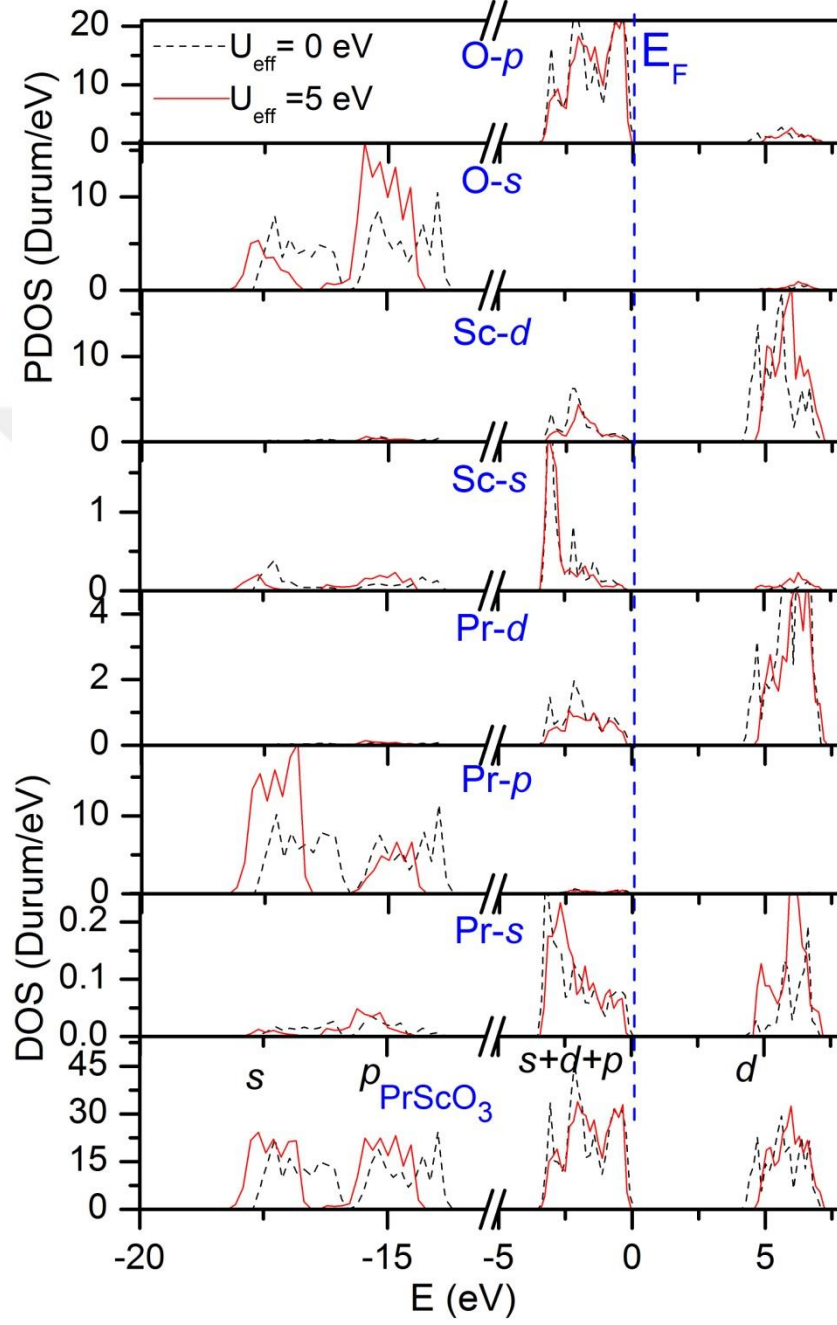
Şekil 4.16. EuScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}}=0 \text{ eV}$ ve $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$ 'taki DOS ve PDOS eğrileri



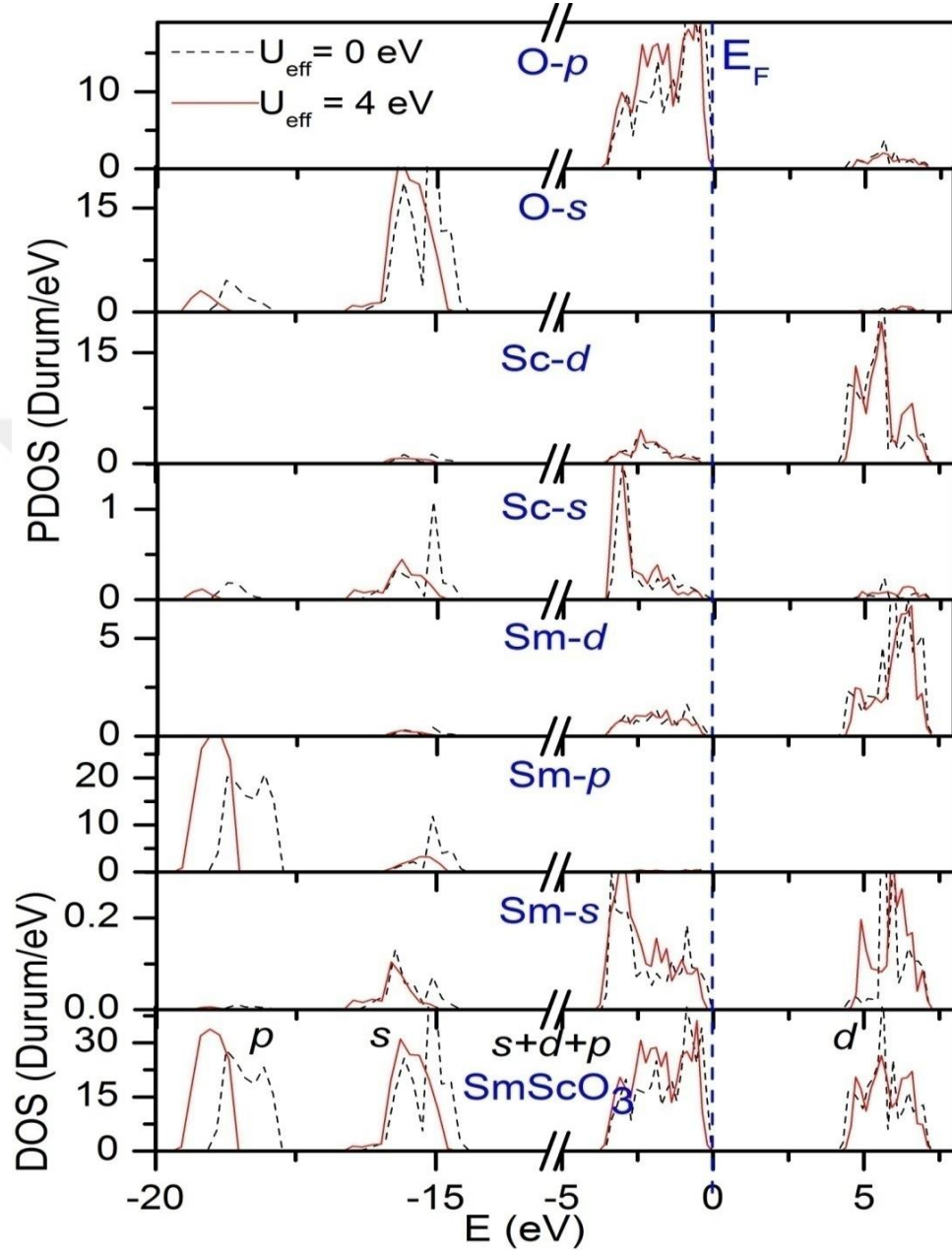
Şekil 4.17. LaScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve $U_{\text{eff}} = 4$ eV'taki DOS ve PDOS eğrileri



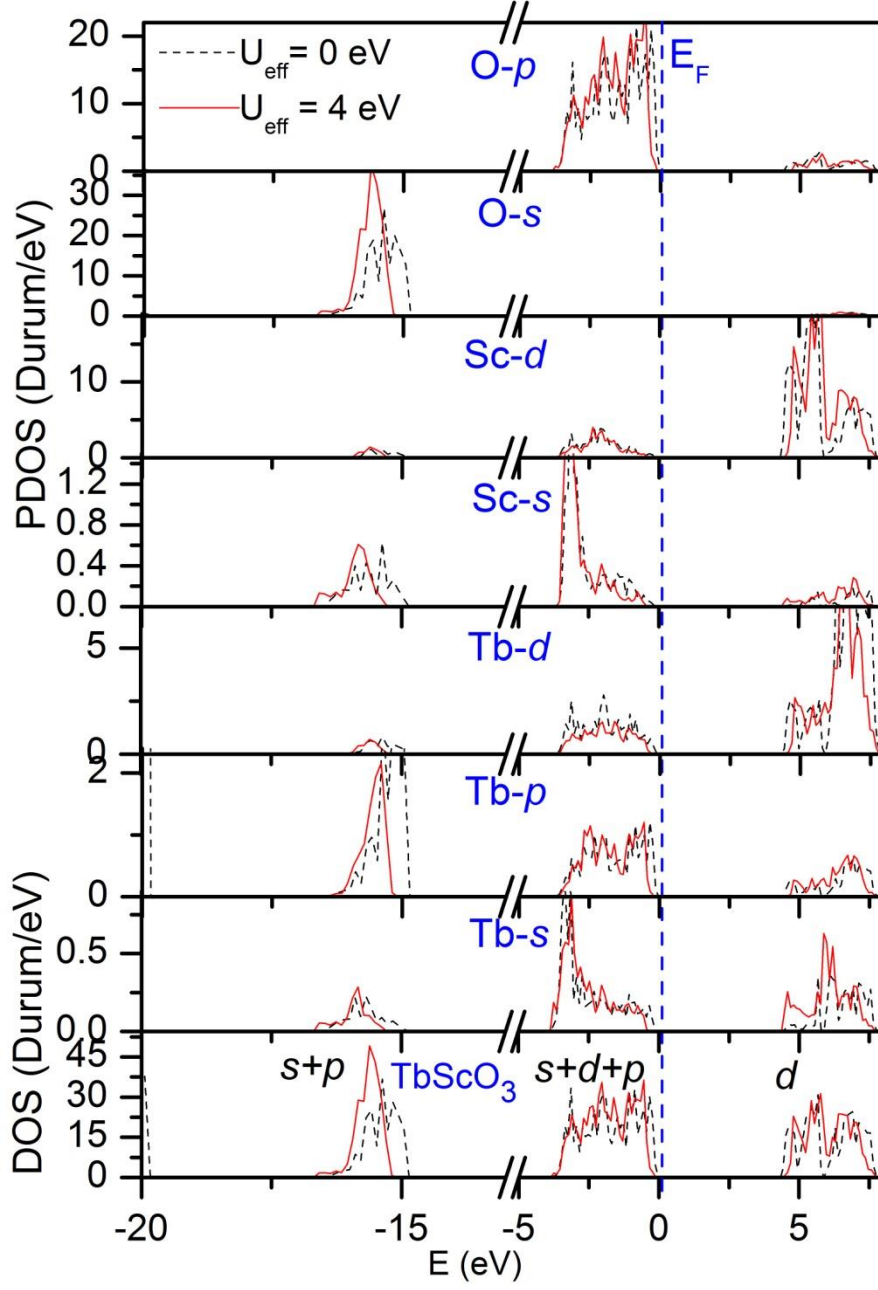
Şekil 4.18. NdScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0 \text{ eV}$ ve $U_{\text{eff}} = 5 \text{ eV}$ 'teki DOS ve PDOS eğrileri



Şekil 4.19. PrScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve $U_{\text{eff}} = 5$ eV'teki DOS ve PDOS eğrileri



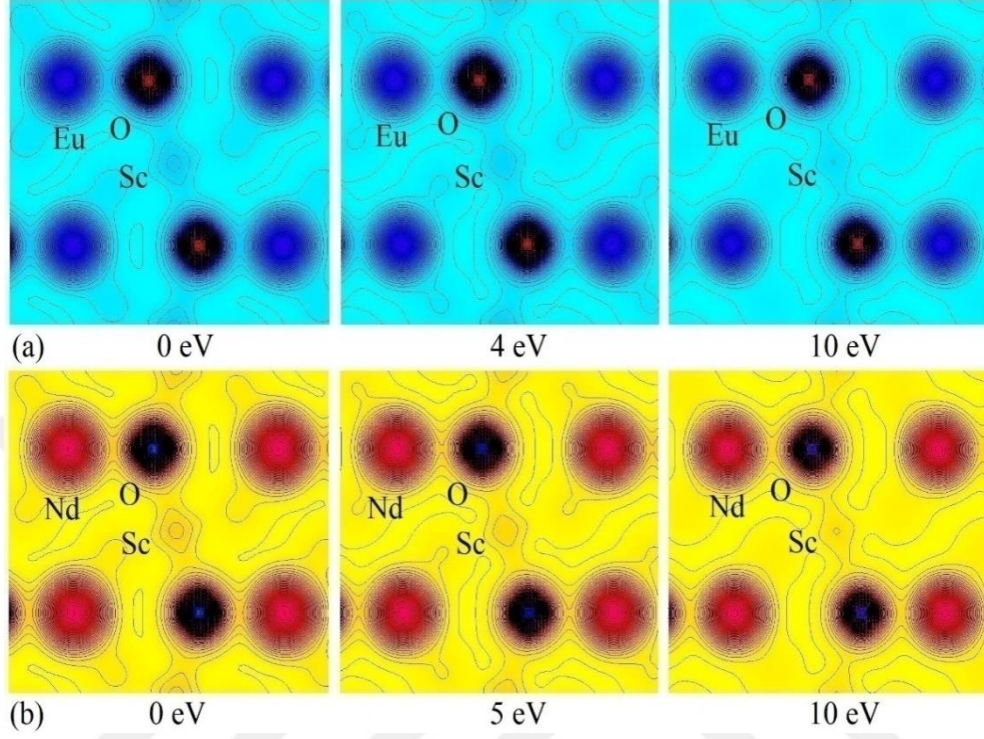
Şekil 4.20. SmScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve $U_{\text{eff}} = 3$ eV'teki DOS ve PDOS eğrileri



Şekil 4.21. TbScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve $U_{\text{eff}} = 4$ eV'taki DOS ve PDOS eğrileri

4.4.3. Elektron Yük Yoğunluğu

LnScO_3 bileşiklerinin bağ yapısı elektron yük yoğunluklarından anlaşılabilir. Sc-O ve Eu(Nd)-O bağlarının kimyasal bağ yapısını araştırmak için, VESTA görselleştirme paketi kullanılarak EuScO_3 ve NdScO_3 bileşiklerinin (1 0 0) kristalografik düzlemindeki elektronik yük yoğunluğunun kontur grafiği Şekil 4.22'de gösterildiği gibi oluşturuldu. Diğer LnScO_3 yük yoğunluğu grafikleri birbirine çok benzediğinden, örnek olarak sadece EuScO_3 ve NdScO_3 grafiğini sunuyoruz. Grafiklerdeki elektronik bulutlar elektron yoğunluğunu göstermekte ve bileşiklerdeki farklı iyonlar arasındaki bağ yapısının doğasını ortaya koymaktadır. Şekil 4.24'de görüldüğü gibi, yükler Eu/Nd katyonu ile O anyonu arasında ve Sc katyonu ile O anyonu arasında paylaşılır. Oksijenatomunun etrafındaki küresel yük dağılımı, Eu/Nd (Sc) ve O arasındaki bağın iyonik karaktere sahip olduğunu gösterir, ancak yük dağılımındaki bazı küçük örtüşmeler de Eu/Nd (Sc) ve O atomları arasında kısmen kovalent karakteri ortaya çıkarır. Açıkçası, PDOS analizinden Eu/Nd(Sc)-O bağlarının kovalent özelliklere sahip olduğunu belirledik. PDOS ve yük yoğunluğu dağılımı, Eu(Nd)ScO_3 'ün (LnScO_3 bileşiklerinin) bağlanma davranışının iyonik ve kovalent doğanın bir birleşiminden oluştuğunu gösterdi. Bazı ABO_3 (Köroğlu, U., ve ark., 2014, Köroğlu, U., ve ark., 2013) ve SbXI bileşiklerinde (Özer T., ve ark., 2018) de benzer bir bağlanma karakteri rapor edilmiştir.



Şekil 4.22. 2D gösterimde (1 0 0) düzlemi boyunca (a) EuScO_3 ($U_{\text{eff}} = 0, 4$ ve 10 eV) ve (b) NdScO_3 ($U_{\text{eff}} = 0, 5$ ve 10 eV) bileşiğinin hesaplanmış valans yük yoğunluğunun dağılımı

4.5. Elastik Sabitler ve Mekanik Özellikler

Bir kristalin mekanik davranışları, elastik sabitleri ile açıklanabilir. Malzemelerin kararlılığı, sertliği veya katılığı hakkında detaylı bilgi verebilirler. Bu sabitler, 'zor-zorlama' yöntemi (Page ve Saxe., 2008) kullanılarak büyük bir doğruluk ve hassasiyetle ab initio hesaplamalarından elde edilebilir. Ortorombik yapıdaki kristallerin elastik özellikleri C_{11} , C_{12} , C_{12} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} olarak adlandırılan 9 tane bağımsız elastik sabit ile tanımlanmıştır. Bu çalışmada EuScO_3 , LaScO_3 , NdScO_3 , PrScO_3 , SmScO_3 ve TbScO_3 bileşiklerinin elastik sabitleri yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (Page, Y.L. ve ark., 2002) kullanılarak VASP program koduyla hesaplanmıştır. Ortorombik LnScO_3 bileşiklerinin hesaplanan elastik sabitleri Çizelge 4.11'de mevcut deneysel

ve teorik sonuçlarla birlikte verilmiştir. Bizim çalışmamızda örgü sabitleri arasındaki ilişki $c < a < b$ şeklindeyken (standart ortorombik gösterim), deneysel ve teorik (Pestka K. ve ark., 2011) çalışmada $a < b < c$ (standart olmayan ortorombik gösterim) olarak verilmiştir. Elastik sabitler C_{ij} karşılaştırılırken bu duruma dikkat edilmelidir. NdScO_3 , SmScO_3 için literatürde bulunan çalışmada (Pestka K. ve ark., 2011) elde edilen deneysel ve teorik sonuçlar ile yapılan kıyaslama Çizelge 4.11’de verilmiştir. Çizelge 4.11’den sonuçların örgü sabitlerin büyüklüğüne dikkat edilerek kıyaslama yaparsak (ilk elastik sabitler bizim, ikincisi Pestka ve ark. (2011) ait olmak üzere C_{11} - C_{22} , C_{22} - C_{33} ve C_{33} - C_{11} durumu dikkate alınmalıdır), genel olarak deneysel ve teorik sonuçlarla bizim sonuçların uyumlu olduğu söyleyebiliriz. Yapılan literatür araştırmalarında, EuScO_3 , LaScO_3 , PrScO_3 , TbScO_3 bileşiklerine ait elastik sabitler ile ilgili yapılan bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Çizelge 4.11. Bileşiklerin elastik sabitleri C_{ij} (GPa)

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
EuScO_3	200	90,9	121,8	218,9	96,9	200,4	49,7	40,9	63,7
LaScO_3	253,1	104,8	119,6	258,5	112,9	282,9	94,2	82,3	80
NdScO_3	273,1	109,6	127,3	249,1	111,5	284,4	100,4	83,9	80,9
^a Deneysel	307,9	146,7	129,7	307,0	130,3	281,5	107,8	89,5	81,2
^a Teorik	297,9	148,9	128,2	269,9	128,7	282,5	102,1	85,8	86,6
PrScO_3	255,6	104,9	120,6	257,2	112,7	281,8	99,3	85,6	80,5
SmScO_3	292,4	115,7	139,2	248,1	126,1	306,9	101,5	82,7	80,7
^a Deneysel	287,0	128,7	116,3	302,1	122,0	266,1	117,2	117,2	85,6
^a Teorik	284,7	133,3	115,4	299,5	122,7	248,1	100,9	100,9	83,7
TbScO_3	328,5	123,6	130,2	229,8	114,4	295,6	100,5	79,8	82,1

^aPestka K. ve ark., 2011.

Bir kristalin mekanik kararlılığı veya dış kuvvetlere karşı dayanıklılığı teknolojik uygulamalarda arzu edilen bir durumdur. Bir kristal yapının mekanik

kararlılık koşulları, elastik sabitlerine bağlıdır ve farklı yapılar için bu koşullar birbirinden farklıdır. Ortorombik yapıda, mekanik kararlılık göz önüne alındığında, elastik sabitler aşağıdaki koşulları karşılamalıdır (Wang J. ve ark., 2010):

$$\begin{aligned} (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \\ C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0 \\ (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Denklem 4.3’de gösterilen eşitlikler Born kararlılık kriterleri olarak dlandırılmaktadır. Çizelge 4.15’te verilen elastik sabitler, ortorombik yapıdaki kristaller için elastik sabitlerin uyması gereken bütün Born kararlılık kriterlerini eksiksiz bir şekilde sağlamaktadırlar. Böylece bu kristallerin mekanik olarak kararlı olduğu söylenebilir.

Elastik sabitler kullanılarak, malzemelerin mekanik, dinamik ve termodinamik özellikleri (hacim modülü, Young modülü, kayma modülü, anizotropi, Debye sıcaklığı, Poisson oranı) hakkında bilgi verebilecek birçok nicelik hesaplanabilir. Çizelge 4.12 bileşiklerin hacim, kayma ve Young modülü sonuçlarını göstermektedir. Hesaplanan hacim (B_R, B_V, B_H) ve kayma (G_R, G_V, G_H) modüllerinde R, V ve H indisleri sırasıyla Reuss, Voigt ve Hill yaklaşımlarını temsil etmektedir. $NdScO_3$ ve $SmScO_3$ bileşiklerinin deneysel elastik sabitlerinden yararlanılarak hacim, kayma ve Young modülü hesaplanmış olup, bu değerler Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Hacim modülü, kayma modülü ve Young modülü (GPa)

	B _R	B _V	G _R	G _V	B _H	G _H	B _H /G _H	E
EuScO ₃	137,5	137,6	49,3	51,5	137,6	50,4	2,72	134,7
LaScO ₃	162,5	163,2	81,1	81,8	162,9	81,5	1,99	209,5
NdScO ₃	165,9	167,0	82,6	83,6	166,5	83,1	2,00	213,8
^a Deneyssel	189,1	189,9	87,2	88,4	189,5	87,8	2,15	228,2
PrScO ₃	162,8	163,4	82,6	83,5	163,1	83,0	1,96	213,0
SmScO ₃	176,2	178,8	82,9	84,1	177,5	83,5	2,12	216,6
^a Deneyssel	175,7	176,5	87,2	89,1	176,1	88,1	1,99	226,7
TbScO ₃	171,7	176,7	83,1	84,8	174,2	84,0	2,07	217,1

^aDeneyssel elastik sabitlerden hesaplanmıştır

Hacim modülü (B), bir malzemenin basınç altındaki sıkışmasının bir ölçüsüdür ve malzemenin sertliği hakkında bilgi verir (Al-Qaisi S. ve ark., 2017). Çizelge 4.12’de verilen sonuçlar incelendiğinde SmScO₃ ve TbScO₃ bileşiklerinin B_H ve G_H değerleri diğer malzemelere göre daha sert yapıda malzemeler olduklarını göstermektedir.

Kayma modülü (G), katı bir maddenin kayan düzlemlerin hareketine karşı gösterdiği direnci ifade etmektedir (Pan Y. ve ark., 2013). SmScO₃ ve TbScO₃ bileşiklerine ait kayma direnci diğer malzemelerden yüksek olması, hacimmodülü hesabındaki sonucu desteklemektedir.

Young modülünün (E) büyük olması malzemenin sert olduğunu gösterir (Jamal M. ve ark., 2014). Çizelge 4.12’de verilen Young modülü sonuçlarından da görüleceği gibi SmScO₃ ve TbScO₃ bileşikleri en büyük Young modülü değerlerine sahiptir.

$B/G > 1,75$ ise, malzeme sünek bir davranış sergiler, aksi takdirde, eğer $B/G < 1,75$ ise malzeme kırılğan davranış gösterir. Tez konusu olan bütün bileşiklerin B_H/G_H 1,75’ten daha büyük değere sahip olduğundan dolayı bu bileşiklerin sünek özelliğe sahip oldukları söylenebilir (Ravindran P. ve ark., 1998).

Poisson oranı(ϑ), bir malzemenin herhangi bir baskı ve sıkıştırma sonucu uğrayacağı deformasyon olarak tanımlanabilir. Bu parametrenin sınır değerleri, katılardaki merkezi kuvvetler için sırasıyla alt ve üst sınır olan 0,25 ve 0,5'tir (Ravindran P., 1998). Poisson oranı kovalent malzemeler için 0,1, iyonik malzemeler için ise 0,25'e yakın olmakla beraber metalik karakterdeki malzemelerde ise bu oran 0,33 değerine yakındır (Yuan X. ve ark., 2012). Çizelge 4.13 incelendiğinde EuScO_3 bileşikleri haricindeki bileşiklerin Poisson oranlarından; bu kristallerin iyonik karaktere yakın oldukları söylenebilir. EuScO_3 kristalinin 0,33 değerindeki Poisson oranı ise metalik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.13. Poisson oranı (ϑ), anizotropi faktörü (A_B , A_G , A_1 , A_2 , A_3), boyuna ses hızı V_l (m/s), enine ses hızı V_t (m/s), ortalama ses hızı V_m (m/s) ve Debye sıcaklığı Θ_D (K)

	ϑ	$A_B(\%)$	$A_G(\%)$	A_1	A_2	A_3	V_l	V_t	V_m	Θ_D
EuScO_3	0,33	0,02	2,20	1,26	0,72	1,07	563,1	279,7	313,9	401,4
LaScO_3	0,28	0,21	0,38	1,27	1,04	1,06	686,3	376,0	419,4	526,1
NdScO_3	0,28	0,32	0,58	1,32	1,08	1,06	674,6	369,1	411,7	522,3
^a Deneyssel	0,29	0,21	0,63	1,30	1,09	1,01	715,3	381,5	427,2	539,5
PrScO_3	0,28	0,20	0,56	1,34	1,09	1,06	677,9	373,5	415,8	526,3
SmScO_3	0,26	0,74	0,68	1,26	1,09	1,04	674,4	362,1	404,5	516,3
^a Deneyssel	0,28	0,23	1,09	1,46	0,98	1,03	681,8	373,8	416,0	530,1
TbScO_3	0,29	1,44	1,04	1,10	1,07	1,05	650,4	352,3	393,7	506,3

^aDeneyssel elastik sabitlerden hesaplanmıştır.

Anizotropinin (A) derecesi kristal yapının simetrisine bağlıdır. Simetri azaldıkça, anizotropi artar (Özer, T., 2018). Tamamen izotropik olan bir malzemede A değeri 1'e eşittir. 1'den daha küçük veya daha büyük değerler anizotropinin derecesini gösterir (Çiftçi, Y., 2013). Bu çalışmada elde edilen anizotropi değerleri Çizelge 4.13'te gösterilmiştir. Buna göre EuScO_3 bileşiğinin

anizotropi değeri diğer kristallerin sonuçlarından daha küçüktür. Hacim (A_B) ve kayma (A_G) modüllerine bağlı olarak ifade edilen elastik anizotropi değerleri %0'a yaklaştıkça malzemenin izotropik olduğu, %100'de ise tam bir elastik anizotropiye sahip olduğu söylenebilir (Özer, T., 2017). Çizelge 4.13'ten, TbScO₃ kristalinin hem A_B hem de A_G değerlerinin diğer kristallere nazaran anizotropiye daha yakın olduğu görülebilir. Aynı çizelgede verilen hız değerlerine bakıldığında V_l boyuna ses hızının, V_t enine ses hızının 2 katı olduğu ve malzemelerin aynı kristalografik yapıda olduklarından dolayı Debye sıcaklık değerleri arasında çok büyük farklar olmadığı söylenebilir.

Elastik sabitler için optimal U_{eff} değeri kullanılarak yapılan GGA+U yaklaşımı ile yapılan hesaplama sonuçları Çizelge 4.14'de verilmiştir. Sonuçlar optimal Hubbard U parametresi eklenerek hesaplanan elastik sabit değerlerinin tüm bileşikler için $U_{eff}=0$ 'ta hesaplanan değerlerden küçük olduğunu göstermektedir.

GGA+U yöntemiyle elde edilen elastik sabitler kullanılarak hesaplanmış hacim, kayma ve Young modülü değerleri Çizelge 4.15'da verilmiştir.

Çizelge 4.14. Bileşiklerin optimal Hubbard U parametresiyle hesaplanmış elastik sabitleri C_{ij} (GPa)

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
EuScO ₃	163,3	73,5	107,3	196,7	85,1	173,9	41,6	36,9	59,4
LaScO ₃	236,2	95,5	105,6	229,5	97,9	250,5	89,3	74,5	72,8
NdScO ₃	253,4	94,2	104,9	208,0	89,3	245,3	91,8	73,1	73,4
PrScO ₃	236,5	95,6	96,6	225,6	93,4	239,2	91,4	74,2	72,3
SmScO ₃	277,2	106,7	115,6	226,2	106,1	269,3	96,0	76,0	76,3
TbScO ₃	292,7	103,8	108,3	189,7	90,1	261,6	92,5	68,0	74,3

Çizelge 4.15. Optimal Hubbard U parametresi ile hesaplanmış hacim, kayma ve young Modülü (GPa)

	B _R	B _V	G _R	G _V	B _H	G _H	B _H /G _H	E
EuScO ₃	117,9	118,4	42,4	45,4	118,1	43,9	2,6	117,2
LaScO ₃	145,6	146,0	74,4	75,1	145,8	74,7	1,95	191,6
NdScO ₃	140,9	142,6	74,5	75,5	141,7	75,0	1,8	191,3
PrScO ₃	141,2	141,3	74,4	75,2	141,3	74,8	1,8	190,9
SmScO ₃	157,1	158,8	78,1	79,2	157,9	78,7	2,0	202,5
TbScO ₃	143,4	149,8	74,1	76,4	146,6	75,2	1,9	192,8

Çizelge 4.15'deki parametre değerleri elastik sabit değerlerinin azalışına bağlı olarak $U_{\text{eff}} = 0$ eV'ta yapılan hesaplamalardan daha düşük değerlerde olduğu görülmektedir. Çizelge 4.16 söz konusu bileşiklerin optimal Hubbard U parametresi eklenerek hesaplanmış Poisson, Anizotropi, enine ve boyuna hız, ortalama hız ve Debye sıcaklık değerlerini göstermektedir. Poisson değerlerine dikkat edildiğinde sonuçların U eklenmemiş haliyle yapılan hesaplamaların sonuçlarına benzer olarak EuScO₃ bileşiğinin diğer kristallerin aksine metalik özellikte olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.16. Optimal Hubbard U parametresi ile hesaplanmış Poisson oranı (ϑ), anizotropi faktörü ve boyuna ses hızı V_l (m/s), enine ses hızı V_t (m/s), ortalama ses hızı V_m (m/s) ve Debye sıcaklığı Θ_D (K)

	ϑ	A _B (%)	A _G (%)	A ₁	A ₂	A ₃	V _l	V _t	V _m	Θ_D
EuScO ₃	0,33	0,18	3,43	1,35	0,73	1,11	523,6	261,6	293,3	374,6
LaScO ₃	0,28	0,12	0,46	1,29	1,04	1,06	641,3	354,4	394,2	499,3
NdScO ₃	0,27	0,60	0,68	1,27	1,06	1,07	629,3	350,8	340,9	495,5
PrScO ₃	0,27	0,03	0,5	1,29	1,06	1,06	635,9	354,7	394,7	499,2
SmScO ₃	0,28	0,54	0,7	1,21	1,07	1,05	643,1	351,4	392,4	500,6
TbScO ₃	0,28	2,17	1,49	1,09	1	1,08	604,1	333,3	371,6	478,6

4.6. Born Etkin Yükler (BEC) ve Optik Dielektrik Sabiti

Born etkin yük tensörünün yalıtkan malzemelerin örgü dinamiğinde anahtar bir rolü vardır. BEC, fononların enine ve boyuna optik kipleriyle atomun çekirdekleri arasındaki uzun menzilli Coulomb etkileşiminin genliğini yönetir. BEC, bir atomun atomik bir yer değiştirmesine neden olduğu polarizasyonun değişiminden hesaplanabilen dinamik bir kavramdır (Özer T. ve ark., 2018). LnScO_3 bileşiğindeki Ln, Sc ve O atomlarının iyonik yük değerleri sırasıyla +3, +3 ve -2'dir. LnScO_3 bileşiklerinin GGA ve GGA+U yaklaşımıyla hesaplanan BEC tensörleri Çizelge 4.17 -4.22'de göstermektedir. Çizelgelerden görülebileceği gibi tüm bileşiklerin BEC değerleri benzer davranış sergilemektedirler. Simetriden dolayı, her iyonun BEC tensörü, sonlu köşegen dışı elemanların da bulunduğu anizotropik köşegen elemanlara sahiptir. Çizelgelerden görüleceği gibi LnScO_3 bileşiklerinin GGA ve GGA+U durumlarında hesaplanan BEC tensöründe Ln, Sc ve O atomları için oldukça anizotropik olduğu görülmektedir. Ln (= La, Nd, Pr, Sm ve Tb), Sc ve O atomların iyonik yük değerleri, GGA ve GGA+U yaklaşımıyla hesaplanan BEC'lerle kıyaslandığında, tensörlerin köşegen elemanları Ln, Sc ve O atomlarının yük değerlerine göre oldukça fazla olduğu görülmektedir. Genel olarak, GGA'nin BEC'lerinin anomalisi GGA+U'den daha büyüktür. Ln, Sc ve O atomlarının büyük BEC'leri bağ uzunluğu değişirken, Ln-O ve Sc-O bağı boyunca güçlü bir dinamik yük değişiminin meydana geldiğini ve Ln-O ve Sc-O bağının karışık bir iyonik-kovalent yapısını göstermektedirler. Ln, Sc ve O iyonlarının BEC yük değerinin atomların yük değerlerine göre büyük değişimleri, Ln $5d - O 2p$ ve Sc $3d - O 2p$ durumları arasında hibritleşmenin olduğunu doğrulamakta olup, Ln $5d (Sc 3d) - O 2p$ bağlarının kovalent bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Çizelgelerdeki GGA ve GGA+U için atomların BEC yüklerinin aldığı değerler karşılaştırılırsa, GGA+U hesabındaki BEC'lerin değerlerinin azaldığı görülür.

Çizelge 4.17. EuScO_3 bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV için hesaplanmış BEC tensörleri

$U_{\text{eff}}(\text{eV})$	Atom	Wyckoff	Değerlilik	BECTensörü		
0	Eu	4c	+3	$\begin{pmatrix} 4,03963 & 0,00000 & 0,11258 \\ 0,00002 & 3,51590 & 0,00004 \\ 0,26564 & 0,00000 & 4,11748 \end{pmatrix}$		
				$\begin{pmatrix} 4,12211 & 0,13253 & 0,11010 \\ 0,14839 & 3,95470 & 0,08320 \\ 0,17813 & -0,22347 & 4,06067 \end{pmatrix}$		
				$\begin{pmatrix} -2,20910 & 0,00000 & -0,44931 \\ -0,00003 & -3,07070 & 0,00005 \\ -0,41861 & 0,00000 & -2,69821 \end{pmatrix}$		
	O ₂	8d	-2	$\begin{pmatrix} -2,97641 & 0,20859 & -0,43940 \\ 0,23530 & -2,19980 & -0,02887 \\ -0,40904 & 0,01404 & -2,73978 \end{pmatrix}$		
4	Eu	4c	+3	$\begin{pmatrix} 3,81226 & 0,00000 & 0,05083 \\ 0,00001 & 3,72402 & 0,00002 \\ 0,14524 & 0,00000 & 3,88306 \end{pmatrix}$		
				$\begin{pmatrix} 3,64377 & 0,11318 & 0,14172 \\ 0,08094 & 3,64588 & -0,08328 \\ 0,05651 & 0,05294 & 3,61449 \end{pmatrix}$		
				$\begin{pmatrix} -2,05531 & 0,00000 & -0,13654 \\ -0,00002 & -3,14702 & 0,00002 \\ -0,18260 & 0,00000 & -2,25738 \end{pmatrix}$		
	O ₂	8d	-2	$\begin{pmatrix} -2,70070 & 0,07635 & -0,48976 \\ 0,05057 & -2,11112 & 0,06471 \\ -0,47099 & 0,09361 & -2,61971 \end{pmatrix}$		

Çizelge 4.18. LaScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV için hesaplanmış BEC tensörleri

$U_{\text{eff}}(\text{eV})$	Atom	Wyckoff	Değerlilik	BEC Tensörü
0	La	4c	+3	$\begin{pmatrix} 4,18055 & 0,0 & -0,13801 \\ -0,00005 & 3,91073 & 0,00006 \\ -0,34087 & 0,0 & 4,38766 \end{pmatrix}$
	Sc	4b	+3	$\begin{pmatrix} 4,20698 & -0,20131 & -0,11904 \\ -0,11928 & 4,20161 & -0,15309 \\ -0,12688 & -0,11491 & 4,26038 \end{pmatrix}$
	O ₁	4c	-2	$\begin{pmatrix} 4,20698 & -0,20131 & -0,11904 \\ -0,11928 & 4,20161 & -0,15309 \\ -0,12688 & -0,11491 & 4,26038 \end{pmatrix}$
	O ₂	8d	-2	$\begin{pmatrix} -3,04519 & -0,17683 & -0,48229 \\ -0,23626 & -2,37712 & 0,03386 \\ -0,46345 & 0,02336 & -2,92661 \end{pmatrix}$
4	La	4c	+3	$\begin{pmatrix} 4,03418 & 0,0 & -0,11836 \\ -0,00001 & 3,78533 & 0,00003 \\ -0,26647 & -0,0 & 4,11678 \end{pmatrix}$
	Sc	4b	+3	$\begin{pmatrix} 3,80763 & -0,19404 & -0,10536 \\ -0,13878 & 3,78562 & -0,10270 \\ -0,11323 & -0,11560 & 3,80806 \end{pmatrix}$
	O ₁	4c	-2	$\begin{pmatrix} -2,23117 & 0,0 & 0,31557 \\ 0,00002 & -3,04315 & 0,00006 \\ 0,33023 & -0,0 & -2,58551 \end{pmatrix}$
	O ₂	8d	-2	$\begin{pmatrix} -2,80536 & -0,16144 & -0,36865 \\ -0,18760 & -2,26392 & 0,00110 \\ -0,35057 & -0,00606 & -2,66945 \end{pmatrix}$

Çizelge 4.19. NdScO₃ bileşiğinin U_{eff} = 0 ve 5 eV için hesaplanmış BEC tensörleri

U _{eff} (eV)	Atom	Wyckoff	Değerlilik	BECTensörü
0	Nd	4c	+3	$\begin{pmatrix} 4,03649 & 0,0 & -0,09887 \\ -0,00002 & 3,62135 & 0,00005 \\ -0,28872 & 0,0 & 4,17932 \end{pmatrix}$
	Sc	4b	+3	$\begin{pmatrix} 4,25034 & -0,17594 & -0,11904 \\ -0,15239 & 4,16613 & -0,10284 \\ -0,16535 & 0,19387 & 4,21214 \end{pmatrix}$
	O ₁	4c	-2	$\begin{pmatrix} -2,22272 & 0,0 & -0,38709 \\ -0,00001 & -3,28502 & 0,00006 \\ 0,37813 & 0,0 & -2,69738 \end{pmatrix}$
	O ₂	8d	-2	$\begin{pmatrix} -3,03161 & -0,17708 & -0,50462 \\ -0,21578 & -2,24988 & 0,00415 \\ 0,47350 & -0,03676 & -2,84581 \end{pmatrix}$
5	Nd	4c	+3	$\begin{pmatrix} 3,78611 & 0,0 & -0,09996 \\ -0,00001 & 3,48308 & 0,00001 \\ -0,18699 & 0,0 & 3,82771 \end{pmatrix}$
	Sc	4b	+3	$\begin{pmatrix} 3,74527 & -0,14180 & -0,06896 \\ -0,16655 & 3,66711 & -0,01068 \\ -0,13101 & -0,18658 & 3,68050 \end{pmatrix}$
	O ₁	4c	-2	$\begin{pmatrix} -2,09587 & 0,0 & 0,30832 \\ -0,00000 & -2,92235 & -0,00002 \\ 0,29728 & 0,0 & -2,41753 \end{pmatrix}$
	O ₂	8d	-2	$\begin{pmatrix} -2,71727 & -0,14563 & -0,37914 \\ -0,13974 & -2,11184 & -0,02801 \\ -0,36219 & -0,06028 & -2,54438 \end{pmatrix}$

Çizelge 4.18. PrScO₃ bileşiğinin U_{eff} = 0 ve 5 eV için hesaplanmış BEC tensörleri

U _{eff} (eV)	Atom	Wyckoff	Değerlilik	BECTensörü
0	Pr	4c	+3	$\begin{pmatrix} 4,04854 & 0,0 & -0,09498 \\ 0,00004 & 3,66813 & -0,00006 \\ -0,29317 & 0,0 & 4,21095 \end{pmatrix}$
	Sc	4b	+3	$\begin{pmatrix} 4,24050 & 0,18131 & 0,12617 \\ 0,14391 & 4,18595 & -0,11563 \\ 0,15360 & -0,17695 & 4,21864 \end{pmatrix}$
	O ₁	4c	-2	$\begin{pmatrix} -2,22578 & 0,0 & 0,36308 \\ -0,00003 & -3,31996 & -0,00006 \\ 0,36338 & 0,0 & -2,69421 \end{pmatrix}$
	O ₂	8d	-2	$\begin{pmatrix} -3,03115 & 0,16615 & 0,51038 \\ 0,20755 & -2,26442 & -0,00213 \\ 0,48060 & -0,04267 & -2,86697 \end{pmatrix}$
5	Pr	4c	+3	$\begin{pmatrix} 3,79976 & 0,0 & -0,09706 \\ -0,00001 & 3,51429 & 0,00000 \\ -0,19220 & 0,0 & 3,85523 \end{pmatrix}$
	Sc	4b	+3	$\begin{pmatrix} 3,74092 & 0,14755 & 0,07294 \\ 0,16141 & 3,68054 & -0,01818 \\ 0,12599 & -0,17532 & 3,68303 \end{pmatrix}$
	O ₁	4c	-2	$\begin{pmatrix} -2,10198 & 0,0 & 0,29538 \\ -0,00001 & -2,94439 & -0,00004 \\ 0,29103 & 0,0 & -2,41989 \end{pmatrix}$
	O ₂	8d	-2	$\begin{pmatrix} -2,71794 & 0,13925 & 0,38183 \\ 0,13869 & -2,12330 & -0,03152 \\ 0,36408 & -0,06354 & -2,55782 \end{pmatrix}$

Çizelge 4.21. SmScO₃ bileşiğinin U_{eff} = 0 ve 3 eV için hesaplanmış BEC tensörleri

U _{eff} (eV)	Atom	Wyckoff	Değerlilik	BECTensörü
0	Sm	4c	+3	$\begin{pmatrix} 4,01251 & 0,0 & -0,107420 \\ -0,00003 & 3,54305 & 0,00005 \\ -0,27501 & 0,0 & 4,11675 \end{pmatrix}$
	Sc	4b	+3	$\begin{pmatrix} 4,26595 & -0,16224 & -0,10340 \\ -0,16537 & 4,12806 & -0,08076 \\ -0,18446 & -0,22653 & 4,20569 \end{pmatrix}$
	O ₁	4c	-2	$\begin{pmatrix} -2,21471 & 0,0 & 0,42092 \\ 0,00002 & -3,22280 & 0,00009 \\ 0,39367 & 0,0 & -2,69469 \end{pmatrix}$
	O ₂	8d	-2	$\begin{pmatrix} -3,03098 & -0,19384 & -0,49848 \\ -0,22536 & -2,22097 & 0,01618 \\ -0,46653 & -0,02656 & -2,81221 \end{pmatrix}$
3	Sm	4c	+3	$\begin{pmatrix} 3,86166 & 0,0 & -0,10754 \\ -0,00003 & 3,47795 & 0,00001 \\ -0,21213 & 0,0 & 3,90315 \end{pmatrix}$
	Sc	4b	+3	$\begin{pmatrix} 3,94084 & -0,14467 & -0,07688 \\ -0,17327 & 3,82099 & -0,02448 \\ -0,15680 & -0,21588 & 3,86856 \end{pmatrix}$
	O ₁	4c	-2	$\begin{pmatrix} -2,13382 & 0,0 & 0,36133 \\ 0,00002 & -3,01545 & 0,00006 \\ 0,33618 & 0,0 & -2,51002 \end{pmatrix}$
	O ₂	8d	-2	$\begin{pmatrix} -2,83361 & -0,17037 & -0,42431 \\ -0,17034 & -2,13917 & -0,00896 \\ -0,40366 & -0,04574 & -2,62917 \end{pmatrix}$

Çizelge 4.19.TbScO₃ bileşiğinin U_{eff} = 0 ve 4 eV için hesaplanmış BEC tensörleri

U _{eff} (eV)	Atom	Wyckoff	Değerlilik	BECTensörü
0	Tb	4c	+3	$\begin{pmatrix} 3,97245 & 0,0 & -0,12639 \\ -0,00002 & 3,44179 & 0,00003 \\ -0,25172 & 0,0 & 4,01781 \end{pmatrix}$
	Sc	4b	+3	$\begin{pmatrix} 4,28499 & -0,13839 & -0,07596 \\ -0,18112 & 4,07202 & -0,05467 \\ -0,20578 & -0,28257 & 4,20827 \end{pmatrix}$
	O ₁	4c	-2	$\begin{pmatrix} -2,20254 & 0,0 & 0,45594 \\ 0,00003 & -3,13050 & 0,00004 \\ 0,40495 & 0,0 & -2,68316 \end{pmatrix}$
	O ₂	8d	-2	$\begin{pmatrix} -3,02763 & -0,21513 & -0,49121 \\ -0,23259 & -2,19126 & 0,03525 \\ -0,46011 & -0,00863 & -2,77111 \end{pmatrix}$
4	Tb	4c	+3	$\begin{pmatrix} 3,77001 & 0,0 & -0,11683 \\ 0,00000 & 3,40685 & 0,00003 \\ -0,17566 & 0,0 & 3,75837 \end{pmatrix}$
	Sc	4b	+3	$\begin{pmatrix} 3,84881 & -0,11901 & -0,05482 \\ -0,18031 & 3,69509 & 0,01079 \\ -0,15772 & -0,24162 & 3,76653 \end{pmatrix}$
	O ₁	4c	-2	$\begin{pmatrix} -2,08668 & 0,0 & 0,35150 \\ 0,00000 & -2,91245 & 0,00005 \\ 0,31395 & 0,0 & -2,42787 \end{pmatrix}$
	O ₂	8d	-2	$\begin{pmatrix} -2,76615 & -0,17280 & -0,40501 \\ -0,14623 & -2,09449 & -0,00923 \\ -0,38995 & -0,04295 & -2,54802 \end{pmatrix}$

Çizelge 4.20. LnScO₃ bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da hesaplanan optik dielektrik sabitleri

	GGA			GGA+U			Kaynak ²
	ϵ_{xx}	ϵ_{yy}	ϵ_{zz}	ϵ_{xx}	ϵ_{yy}	ϵ_{zz}	
EuScO ₃	4,8724	4,6233	4,9040	4,4421	4,3853	4,4664	
LaScO ₃	5,0606	4,9452	5,1406	4,5981	4,4982	4,6155	1,5
¹ Teorik	5,0	4,8	5,0				
NdScO ₃	4,9754	4,7664	5,0279	4,3168	4,1782	4,3292	3,0
¹ Teorik	4,9	4,7	5,0				
PrScO ₃	4,9982	4,8054	5,0604	4,3339	4,2019	4,3503	1,2
¹ Teorik	5,0	4,8	5,0				
SmScO ₃	4,9291	4,6960	4,9664	4,5187	4,3410	4,5312	3,1
¹ Teorik	4,9	4,7	4,9				
TbScO ₃	4,8610	4,6066	4,8751	4,3504	4,1916	4,3474	4,7
	4,8	4,6	4,8				

¹Coh ve ark., 2010, ²Christen ve ark., 2006.

Temel ilke hesaplamalarıyla elde edilen optik dielektrik sabitleri (Coh ve ark., 2010) bizim sonuçlarla çok uyumludur. 1 MHz'de epitaksiyel nadir-toprak skandinyum filmlerinin ölçülen optik dielektrik sabitlerin değeri (Christen ve ark., 2006) TbScO₃ bileşiği için sonuçlarımız yakın fakat diğer bileşiklerin dielektrik sabiti bizim bulduğumuz değerlerden küçüktür.

4.7. Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Durum Yoğunluğu

Fononlar, katıhal fiziğinde önemli bir rol oynar. Kristallerdeki fonon dağılım ilişkisi, atomlar arası bağlanma kuvvetlerinin bir maddeleştirilmesidir. Bu nedenle birçok fiziksel etki ve olayda önemli bir rol oynamaktadır (Sade Y. ve ark., 2017). Kristalin titreşim kipleri kırmızı altı (Infrared-IR) ve Raman(R) spektroskopisi ile incelenir. Her iki titreşim kipi kendine özgü bir frekansa sahiptir. Bu frekanslar titreşim spektrumunda gözlenen bandın konumundan belirlenir.

Kırmızı altı spektroskopisinde soğurulan ve geçen ışık, Raman spektroskopisinde ise saçılan ışık incelenir (Köroğlu U., 2013).

Coulomb etkileşiminin uzun menzilli kısmı, iyonik yerdeğişirmelerden kaynaklanan makroskobik elektrik alanına karşılık gelir. Polar kristaller için makroskobik elektrik alan kızıl ötesi aktif fonon kiplerini boyuna optik (LO) ve enine optik (TO) bileşenlerine ayırır. IR de aktif olan optik kipleri makroskobik elektrik alanı tarafından TO ve LO bileşenlerine ayırır. Bu durum LO/TO yarılmaları olarak isimlendirilir. Genel olarak, IR’de iç titreşimler farklı frekanslarda soğurulan LO ve TO kiplerine sahiptir. TO frekansı, LO frekansından daha küçüktür. Çünkü yerel elektrik alanı LO kipleri için zıt yönde (TO kipleriyle aynı yönde) atomları saran kutuplanmaya neden olur. LO kiplerinin hesabı için dinamik matrisin analitik olmayan terimlerine ihtiyaç duyulur. Bu terim optik dielektrik sabiti ve BEC’e bağlıdır.

LnScO_3 bileşiklerinin fonon dağılımı ve durum yoğunlukları, DFT’deki ab initio metodu ile incelendi. Fonon hesabında ab initio kodu olarak PHONON (Parlinski, 2007) yazılım programı kullanıldı. Hellman- Feynman kuvvetlerini hesaplamak için VASP programı kullanıldı ve atomların 0,03 Å’luk bir yer değıştirmelere izin verildi. Ayrıca üç boyutlu yönler boyunca (x, y ve z) pozitif ve negatif yer değıştirmeler dikkate alındı. LnScO_3 bileşiklerinin örgü dinamiğini araştırmak için PHONON programında $2 \times 1 \times 2$ (80 atom)’lik süper hücreler oluşturuldu. Hellmann-Feynman kuvvetleri periyodik sınır şartlarındaki süper hücreden hesaplanmıştır. Hellman-Feynman kuvvetlerini hesaplamak için GGA-PAW yaklaşımı kullanılmıştır. LnScO_3 bileşiklerinin birim hücresinde 20 atom bulunmasından dolayı Brillouin bölgesinde herhangi bir noktada 60 tane titreşim kipi vardır. Bunlardan 2 tanesi enine akustik (TA), 1 tanesi boyuna akustik (LA), 19 tanesi boyuna optik (LO) ve 38 tanesi enine optik (TO) kipi dir. Γ noktasındaki örgü titreşim kipleri ortorombik yapıda Pnma (no.62) nokta grubunun indirgenemez gösterimiyle sınıflandırılır. Γ noktasında üç akustik kipi n simetrisi (Kroumova, E., ve ark., 2003):

$$\Gamma_{akustik} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u} \quad (4.4)$$

Bu akustik kipler Γ noktasında sıfırdır. Optik kiplerin indirgenemez temsilleri,

$$\Gamma_{optik} = 7A_g(R) + 5B_{1g}(R) + 7B_{2g} + 5B_{3g}(R) + 8A_u + 9B_{1u}(IR) + 7B_{2u}(IR) + 9B_{3u}(IR) \quad (4.5)$$

olarak verilmektedir. Burada, g ve u alt simgeleri, inversiyon merkezine göre simetrik ve antisimetrik kipleri temsil eder. 24 kip Raman(R)'da aktif, 25 kip kızılötesi (IR)'de aktif ve $8A_u$ kip ise ne R ne de IR aktif değildir. LnScO_3 bileşiklerinin GGA ve GG+U yaklaşımıyla Brillouin bölgesinin merkezindeki $k = 0$ (Γ noktasında) LO ve TO bileşenlerine bölünmeden önce tüm indirgenemez TO temsilleri bulunmuş ve TO fonon frekansları Çizelge 4.24-4.29'da verilmiştir. GGA+U hesabında elde edilen değerler tabloda parantez içinde gösterilmiştir. LnScO_3 bileşikleri için literatürdeki R ve/veya IR aktif olan fonon kiplerin deneysel/teorik değerleri ilgi çizelgelerde GGA ve GGA+U hesaplarıyla karşılaştırılmıştır. Genel olarak, GGA ile hesaplanan TO kipleri GGA+U ile hesaplanan TO kiplerinden büyüktür.

Çizelge 4.21. EuScO_3 bileşiğinin $k = 0$ da Γ noktasında $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'de hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz).

Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı
$B_{2u}(I)$	0	Au	5,6186 (5,7758)	$B_{3u}(I)$	9,7898 (10,2349)
$B_{1u}(I)$	0	Au	5,9411 (5,8650)	$B_{2u}(I)$	9,8096 (8,2698)
$B_{3u}(I)$	0	$B_{1u}(I)$	6,0134 (6,0388)	$B_{1u}(I)$	10,3232 (10,3674)
Au	1,892 (1,7798)	$B_{3u}(I)$	6,2596 (6,2736)	$B_{3u}(I)$	10,4942 (10,8999)
$B_{1g}(R)$	2,3524 (2,3364)	$B_{3u}(I)$	6,3454 (6,4603)	$B_{2g}(R)$	10,5165 (11,1768)
$A_g(R)$	2,4957 (2,2999)	$B_{1u}(I)$	6,6855 (6,3649)	$B_{3g}(R)$	10,5328 (10,0608)
$B_{3u}(I)$	2,6556 (2,5655)	$B_{3g}(R)$	7,0114 (6,6305)	$A_g(R)$	10,7116 (10,2063)
$B_{3g}(R)$	2,7025 (2,6541)	$B_{2g}(I)$	7,0724 (7,8705)	$B_{2g}(R)$	12,0255 (11,1768)
$B_{2g}(R)$	2,7065 (2,5004)	$A_g(R)$	7,1235 (6,3954)	Au	13,9634 (15,6328)
$B_{1u}(I)$	2,7353 (2,6412)	$B_{1u}(I)$	7,4380 (7,9038)	$B_{2u}(I)$	14,0224 (10,1815)
$A_g(R)$	2,8878 (2,4999)	Au	7,5300 (7,6842)	Au	14,2760 (15,8284)
$B_{2g}(R)$	3,4154 (3,2926)	$B_{3u}(I)$	7,5777 (7,4611)	$B_{3u}(I)$	14,3628 (15,7592)
$B_{2u}(I)$	3,4358 (3,1160)	$B_{2u}(I)$	8,1399 (7,4603)	$A_g(R)$	14,3974 (14,0109)
$B_{1u}(I)$	4,0707 (4,0745)	$B_{1g}(R)$	8,1777 (7,5985)	$B_{2u}(I)$	14,4951 (15,5293)
Au	4,3334 (4,0547)	$B_{2g}(R)$	8,2082 (10,1308)	$B_{1g}(R)$	14,5512 (14,3414)
$B_{1g}(R)$	4,5485 (4,0395)	$A_g(R)$	8,3473 (7,5390)	$B_{1u}(I)$	14,5782 (15,8623)
$B_{2u}(I)$	4,5747 (4,4633)	$B_{1u}(I)$	8,6309 (8,6216)	$B_{3g}(R)$	14,6966 (14,5971)
$B_{3u}(I)$	4,7048 (4,4412)	$B_{3u}(I)$	8,9332 (9,0676)	$B_{1g}(R)$	16,4106 (15,9552)
$A_g(R)$	4,8003 (4,1646)	Au	9,5941 (9,9598)	$B_{2g}(R)$	18,5736 (17,5808)
$B_{2g}(R)$	5,3675 (4,4723)	$B_{1u}(I)$	9,7615 (10,1090)	$B_{3g}(R)$	20,154 (19,1993)

Çizelge 4.22. LaScO₃ bileşiğinin $k = 0$ da Γ noktasında $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'de hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz).

Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı
B ₂ u(I)	0	B ₃ u(I)	6,584 (7,008)	B ₁ u(I)	11,171 (11,688)
B ₁ u(I)	0	Au	6,659 (6,976)	B ₂ g(R)	11,762 (11,870)
B ₃ u(I)	0	Au	7,161 (7,300)	B ₃ g(R)	11,812 (11,716)
Au	2,61 (2,450)	B ₁ u(I)	7,435 (7,972)	B ₃ u(I)	11,929 (12,280)
B ₃ u(I)	3,02 (3,233)	B ₃ u(I)	7,948 (8,154)	Ag(R)	11,959 (11,804)
Ag(R)	3,028 (3,146)	B ₁ u(I)	7,995 (8,257)	Au	12,77 (14,337)
B ₁ u(I)	3,153 (3,421)	Ag(R)	8,165 (8,312)	B ₁ u(I)	12,858 (13,042)
B ₂ g(R)	3,261 (3,289)	B ₃ g(R)	8,273 (7,944)	B ₂ u(I)	13,111 (14,225)
Ag(R)	3,413 (3,498)	B ₂ u(I)	8,472 (9,048)	B ₃ u(I)	13,425 (14,48)
B ₃ g(R)	3,501 (3,292)	Au	8,872 (9,771)	B ₃ g(R)	13,609 (13,348)
B ₂ u(I)	3,857 (3,466)	B ₂ u(I)	8,978 (9,913)	B ₂ u(I)	13,635 (14,796)
B ₁ g(R)	4,211 (3,942)	B ₃ u(I)	9,109 (9,467)	Au	13,691 (14,705)
B ₂ g(R)	4,236 (4,404)	B ₁ u(I)	9,276 (9,747)	B ₁ g(R)	13,787 (13,376)
B ₁ u(I)	4,552 (4,821)	B ₃ u(I)	9,354 (10,087)	Ag(R)	13,909 (13,555)
Au	4,686 (4,652)	B ₂ g(R)	9,401 (9,308)	B ₂ g(R)	14,352 (14,007)
B ₃ u(I)	4,935 (5,347)	B ₁ g(R)	9,75 (9,623)	B ₁ u(I)	14,435 (15,144)
B ₁ g(R)	5,059 (5,223)	Ag(R)	10,21 (10,184)	B ₃ u(I)	15,242 (15,237)
B ₂ u(I)	5,398 (5,577)	B ₁ u(I)	10,335 (11,048)	B ₁ g(R)	17,623 (17,066)
Ag(R)	5,766 (5,684)	Au	10,5 (10,887)	B ₂ g(R)	19,008 (18,117)
B ₂ g(R)	6,441 (6,681)	B ₂ u(I)	10,549 (11,008)	B ₃ g(R)	19,675 (18,752)

Çizelge 4.23. NdScO₃ bileşiğinin $k = 0$ da Γ noktasında $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV'de hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz)

Simetri Tipi	Kip Frekansı (Bu çalışma)	Simetri Tipi	Kip Frekansı (Bu çalışma)	Simetri Tipi	Kip Frekansı (Bu çalışma)
B ₂ u(I)	0	B ₃ u(I)	6,9282 (7,3346)	B ₁ u(I)	11,7862 (12,4077)
B ₃ u(I)	0	Au	7,2851 (7,4487)	B ₃ u(I)	12,4134 (13,0319)
B ₁ u(I)	0	B ₂ g(R)	7,9327 (7,8983)	B ₃ g(R)	12,5903 (12,4467) 12,9513 ¹
Au	2,6266 (2,3586)	B ₁ u(I)	8,0834 (5,5123)	Ag(R)	12,7549 12,5848 12,9813 ¹
B ₃ u(I)	3,0268 (3,2809)	B ₃ u(I)	8,2153 (8,3621)	B ₂ g(R)	12,8239 (12,9383) 10,1931 ¹
Ag(R)	3,2856 (3,3690) 3,3277 ¹	B ₁ u(I)	8,5098 (8,9583)	Au	12,8415 (14,6062)
B ₁ u(I)	3,3159 (3,6217)	B ₂ u(I)	8,5217 (9,1813)	B ₂ u(I)	13,3354 (14,5844)
B ₂ g(R)	3,3846 (3,3829) 3,5076 ¹	B ₃ g(R)	8,6044 (8,1727) 8,9040 ¹	B ₁ u(I)	13,5923 (13,7617)
B ₃ g(R)	3,5558 (3,2777)	Ag(R)	9,0554 (9,0097) 9,0539 ¹	B ₃ g(R)	13,7021 (13,3463) 14,0905 ¹
Ag(R)	3,6668 (3,6445) 3,9273 ¹	Au	9,3757 (10,1886)	B ₂ u(I)	13,7269 (15,0454)
B ₁ g(R)	3,9461 (3,6208)	B ₁ u(I)	9,5677 (9,8250)	B ₃ u(I)	13,8783 (15,0130)
B ₂ u(I)	4,2353 (3,6349)	B ₂ u(I)	9,6386 (10,2530)	B ₁ g(R)	13,9673 (13,4652) 14,4803 ¹
B ₂ g(R)	4,5296 (4,6878) 4,6169 ¹	B ₃ u(I)	9,6934 (10,2581)	Au	14,0532 (15,2225)

Çizelge 4.26. devamı

Au	4,8197 (4,8077)	B ₂ g(R)	9,9514 (9,7936) 7,7648 ¹	Ag(R)	14,2263 (13,8716) 14,7501 ¹
B ₁ u(I)	4,8778 (5,0891)	B ₃ u(I)	10,1660 (10,8035)	B ₂ g(R)	14,8531 (14,3881) 13,0113 ¹
B ₂ u(I)	5,5156 (5,7634)	B ₁ g(R)	10,4439 (10,2944) 10,7628 ¹	B ₁ u(I)	14,8886 (15,6943)
B ₃ u(I)	5,6489 (5,9530)	B ₂ u(I)	10,8708 (11,7097)	B ₃ u(I)	15,6750 (15,5656)
B ₁ g(R)	5,9762 (5,8939) 6,1458 ¹	B ₁ u(I)	10,8895 (11,7899)	B ₁ g(R)	17,6719 (17,0213) 18,5276 ¹
Au	6,6628 (6,9804)	Au	10,9033 (11,5498)	B ₂ g(R)	19,1349 (18,0483) 15,3797 ¹
Ag(R)	6,7289 (6,6141) 6,8054 ¹	Ag(R)	11,2867 (11,3454) 11,3923 ¹	B ₃ g(R)	19,7040 (18,6212) 19,9966 ¹

¹Chaix-Pluchery O. ve ark., 2011.

Çizelge 4.24. PrScO₃ kristalinin $k = 0$ da Γ noktasında $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV'de hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz).

Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı
B _{1u} (I)	0	B _{3u} (I)	6,9071 (7,3312)	B _{1u} (I)	11,5833 (12,2241)
B _{2u} (I)	0	Au	7,3059 (7,4567)	B _{3u} (I)	12,3333 (12,9160)
B _{3u} (I)	0	B _{2g} (R)	7,6335 (7,6884)	B _{3g} (R)	12,4616 (12,3298)
Au	2,6657 (2,4339)	B _{1u} (I)	8,0303 (8,4719)	Ag(R)	12,6174 (12,4536)
B _{3u} (I)	3,0834 (3,3178)	B _{3u} (I)	8,1717 (8,3201)	B _{2g} (R)	12,6214 (12,7454)
Ag(R)	3,2509 (3,3680)	B _{1u} (I)	8,3597 (8,8134)	Au	12,8725 (14,6724)
B _{1u} (I)	3,3322 (3,6324)	B _{2u} (I)	8,5446 (9,2036)	B _{2u} (I)	13,2974 (14,5583)
B _{2g} (R)	3,3938 (3,3999)	B _{3g} (R)	8,6101 (8,1810)	B _{1u} (I)	13,3557 (13,5375)
B _{3g} (R)	3,6696 (3,4046)	Ag(R)	8,9288 (8,8993)	B _{3g} (R)	13,7039 (13,3628)
Ag(R)	3,6978 (3,6476)	Au	9,2870 (10,1061)	B _{2u} (I)	13,7369 (15,0767)
B _{1g} (R)	4,0810 (3,7584)	B _{2u} (I)	9,5226 (10,1901)	B _{3u} (I)	13,7839 (14,9243)
B _{2u} (I)	4,3609 (3,7878)	B _{1u} (I)	9,5241 (9,7774)	B _{1g} (R)	13,9128 (13,4077)
B _{2g} (R)	4,5139 (4,6846)	B _{3u} (I)	9,6004 (10,1534)	Au	13,9582 (15,1215)
Au	4,8859 (4,8516)	B _{2g} (R)	9,8900 (9,7287)	Ag(R)	14,1312 (13,7543)
B _{1u} (I)	4,8891 (5,0802)	B _{3u} (I)	9,9976 (10,6899)	B _{2g} (R)	14,6561 (14,2159)
B _{2u} (I)	5,5082 (5,7523)	B _{1g} (R)	10,3260 (10,1848)	B _{1u} (I)	14,7393 (15,5626)
B _{3u} (I)	5,6047 (5,9215)	B _{2u} (I)	10,7825 (11,5848)	B _{3u} (I)	15,5208 (15,3922)
B _{1g} (R)	5,8200 (5,8136)	B _{1u} (I)	10,7899 (11,6915)	B _{1g} (R)	17,6648 (17,0056)
Ag(R)	6,5821 (6,5170)	Au	10,8109 (11,4292)	B _{2g} (R)	19,0989 (18,0303)
Au	6,6656 (7,0098)	Ag(R)	10,9440 (11,0650)	B _{3g} (R)	19,7245 (18,3683)

Çizelge 4.25. SmScO₃ bileşiğinin $k = 0$ da Γ noktasında $U_{\text{eff}} = 0$ ve 3 eV'de hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz).

Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı
B _{1u} (I)	0	B _{3u} (I)	6,9626 (7,2675)	B _{2u} (I)	11,1101 (14,1805)
B _{3u} (I)	0	Au	7,2509 (7,4500)	Au	11,2083 (13,8903)
B _{2u} (I)	0	B _{1u} (I)	8,1837 (8,5981)	Ag(R)	11,8627 (11,7888) 11,9919 ¹
Au	2,5276 (2,3402)	B _{3u} (I)	8,2892 (8,4299)	B _{1u} (I)	12,1532 (12,5485)
B _{3u} (I)	2,9439 (3,1462)	B _{2g} (R)	8,3865 (8,2924) 8,3644 ¹	B _{3u} (I)	12,5562 (13,0260)
B _{1u} (I)	3,2853 (3,5142)	B _{2u} (I)	8,4390 (9,0214)	B _{3g} (R)	12,8802 (13,4577) 14,1505 ¹
Ag(R)	3,2977 (3,3333) 3,2977 ¹	B _{3g} (R)	8,5583 (8,3358) 8,8740 ¹	Ag(R)	13,0143 (12,8719) 13,2511 ¹
B _{3g} (R)	3,3513 (3,1703)	B _{1u} (I)	8,7291 (9,0070)	B _{2g} (R)	13,1782 (13,2358) 13,4610 ¹
B _{2g} (R)	3,3584 (3,3509) 3,4476 ¹	Ag(R)	9,2551 (9,2179) 9,3537 ¹	B _{2u} (I)	13,4780 (14,5447)
Ag(R)	3,6344 (3,6525) 3,8973 ¹	Au	9,2657 (10,1414)	B _{1g} (R)	13,6651 (13,7657) 14,4203 ¹
B _{1g} (R)	3,6850 (3,5321)	B _{2u} (I)	9,3592 (10,2762)	B _{1u} (I)	14,0027 (14,1257)
B _{2u} (I)	3,9653 (3,5963)	B _{1u} (I)	9,6908 (9,8962)	B _{3u} (I)	14,0920 (14,7743)
B _{2g} (R)	4,5460 (4,6395) 4,6468 ¹	Au	9,7511 (11,5646)	Au	14,2222 (15,0083)

Çizelge 4.28. devamı

Au	4,6550 (4,7541)	B _{1g} (R)	9,7519 (10,5328) 10,9726 ¹	B _{1g} (R)	14,2398 (17,2952) 18,4376 ¹
B _{1u} (I)	4,8818 (5,0549)	B _{3u} (I)	9,8506 (10,3166)	Ag(R)	14,4470 (14,2129) 14,8101 ¹
B _{2u} (I)	5,5206 (5,7343)	B _{2g} (R)	10,0777 (9,9667) 10,2831 ¹	B _{1u} (I)	15,1968 (15,6264)
B _{3u} (I)	5,7006 (5,9049)	B _{3g} (R)	10,2969 (12,7109) 13,1911 ¹	B _{2g} (R)	15,2067 (14,8713) 15,6795 ¹
B _{1g} (R)	6,1543 (6,0756) 6,5656 ¹	B _{3u} (I)	10,4568 (10,7659)	B _{3u} (I)	16,0060 (16,0113)
Au	6,3434 (6,9039)	B _{2u} (I)	10,8171 (11,6532)	B _{3g} (R)	18,6370 (18,9503) 19,9366 ¹
Ag(R)	6,9626 (6,8415)	B _{1u} (I)	11,0647 (11,6702)	B _{2g} (R)	19,2525 (18,5521)

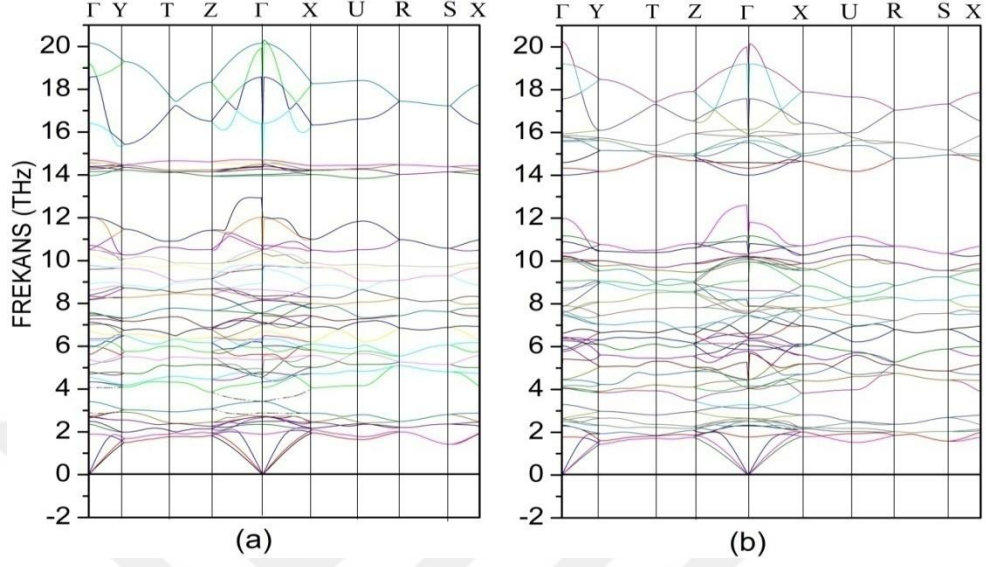
¹Chaix-Pluchery O. ve ark., 2011.

Çizelge 4.26. TbScO₃ bileşiğinin $k = 0$ da Γ noktasında $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'de hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz).

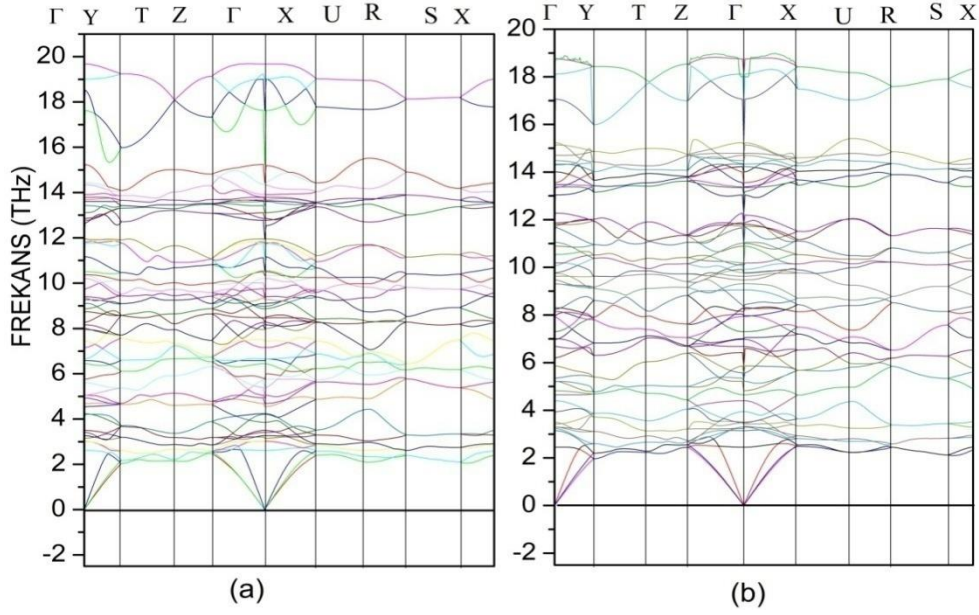
Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı
B _{1u} (I)	0	Ag(R)	7,2023 (6,9250)	Ag(R)	12,5957 (12,2749)
B _{2u} (I)	0	Au	7,2386 (7,4278)	B _{1u} (I)	12,6627 (12,9610)
B _{3u} (I)	0	B _{2u} (I)	8,2624 (8,9989)	B _{3u} (I)	12,7536 (13,3181)
Au	2,3581 (2,0557)	B _{1u} (I)	8,3323 (8,6599)	B _{3g} (R)	13,0667 (12,8508)
B _{3u} (I)	2,8300 (3,1207)	B _{3u} (I)	8,3782 (8,5244)	Ag(R)	13,3736 (13,0405)
B _{3g} (R)	3,0249 (2,7794)	B _{3g} (R)	8,5610 (8,2172)	B _{2u} (I)	13,5372 (14,3454)
Ag(R)	3,2324 (3,2725)	B _{1u} (I)	8,8755 (9,2228)	B _{2g} (R)	13,6265 (13,5820)
B _{1u} (I)	3,2324 (3,5208)	B _{2g} (R)	8,8980 (8,5582)	B _{3g} (R)	13,6807 (13,3278)
B _{2g} (R)	3,3121 (3,2673)	Ag(R)	9,4466 (9,3405)	B _{2u} (I)	13,7359 (14,8266)
B _{1g} (R)	3,4342 (3,2429)	Au	9,7228 (10,3782)	B _{1g} (R)	14,3505 (13,7976)
B _{2u} (I)	3,4548 (2,9386)	B _{1u} (I)	9,9671 (10,1140)	B _{3u} (I)	14,4294 (15,1987)
Ag(R)	6,6248 (3,6714)	B _{2u} (I)	10,0268 (10,3979)	B _{1u} (I)	14,5439 (14,4786)
Au	4,5233 (4,6297)	B _{3u} (I)	10,0381 (10,4696)	Au	14,6699 (15,4757)
B _{2g} (R)	4,5395 (4,6210)	B _{2g} (R)	10,2600 (10,0409)	Ag(R)	14,8104 (14,3956)
B _{1u} (I)	4,8903 (5,1248)	B _{3u} (I)	10,7921 (11,0526)	B _{1u} (I)	15,6806 (16,0366)
B _{2u} (I)	5,5480 (5,7471)	B _{1g} (R)	10,9537 (10,6457)	B _{2g} (R)	15,7057 (15,0205)
B _{3u} (I)	5,7030 (5,9502)	B _{1u} (I)	11,2388 (11,9054)	B _{3u} (I)	16,6315 (16,4849)
B _{1g} (R)	6,2853 (6,1405)	B _{2u} (I)	11,4031 (12,0438)	B _{1g} (R)	17,7393 (17,2997)
Au	6,5032 (6,8049)	Au	11,4661 (11,9054)	B _{2g} (R)	19,5229 (18,5677)
B _{3u} (I)	7,0039 (7,3015)	Au	12,5789 (13,9781)	B _{3g} (R)	19,7542 (18,7554)

4.7.1.Fonon Dispersiyon Eğrileri

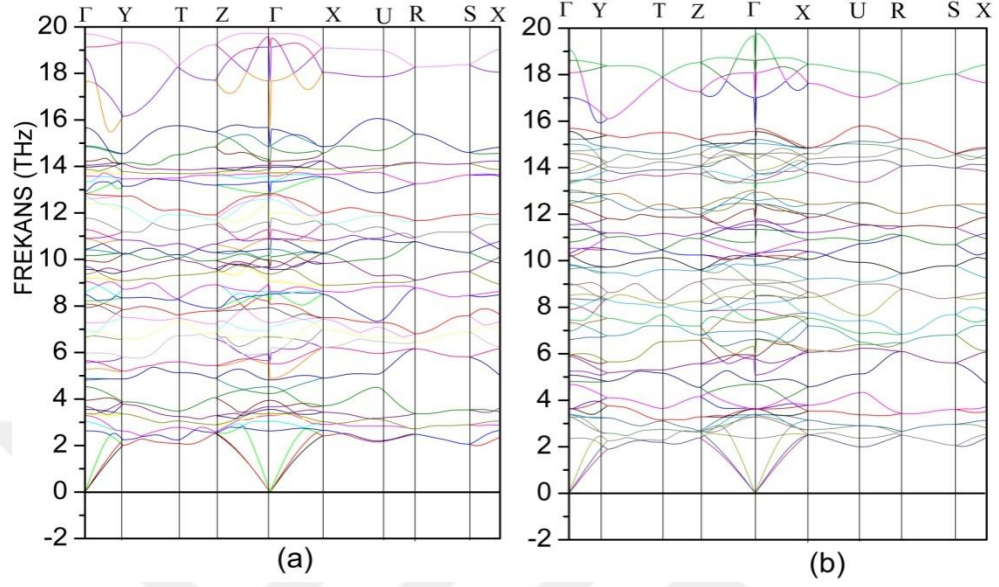
Ortorombik yapıdaki LnScO_3 bileşiklerinin fonon bant yapısı Brillouin bölgesindeki Γ -Y-T-Z-X-U-R-S yüksek simetri noktaları boyunca GGA ve GGA+U yaklaşımıyla hesaplandı. GGA ve GGA+U yaklaşımıyla elde edilen sonuçların fonon dispersiyon eğrileri sırasıyla Şekiller 4.23-4.28 (a) ve (b) gösterilmiştir. LnScO_3 bileşiklerinin fonon bant yapılarından görüleceği gibi GGA ve GGA+U için LnScO_3 yapıları dinamik olarak kararlıdır. Çünkü grafiklerde herhangi bir negatif kip (soft mode) yoktur. Bütün bileşiklerin fonon bant yapısında Brillouin bölgesinin merkezinde TO/LO yarılmaları meydana gelmektedir. GGA+U ile hesaplanan titreşim kiplerinin değerleri genel olarak GGA'dan daha küçük olduğu görülmektedir. Yine GGA+U ile yapılan hesaplamalardaki optik dallar birbirlerine içine doğru girmektedirler. Eğer optik dallar arasında titreşime yasaklı bant boşlukları varsa, bu bant boşlukları azalmakta veya kaybolmaktadır. Bu durumu EuScO_3 kristalinde görülmektedir. Şekil 4.23 (a)'dan görüleceği üzere 13,0-14,02 THz ve 14,69-16,41 THz aralıklarında optik dallar arasındaki boşluk göze çarpmaktadır. Boşlukların oluştuğu frekans aralıkları bant aralıklarına işaret eder. Bu durum bu frekans aralıklarındaki bölgelerde titreşimin olmadığını göstermektedir. Yaklaşık 14-15 THz arasındaki bantların düzleştiği ve yozlaşmanın olduğu görülmektedir. Şekil 4.25(b)'de $U_{\text{eff}} = 4$ eV için elde edilmiş grafik incelendiğinde, $U_{\text{eff}} = 0$ eV'deki grafikten farklı olarak 12,01-14,01 THz aralığında tek bir boşluğun olduğu gözlemlenmektedir. Literatürde yaptığımız araştırmalarda, LnScO_3 bileşikleri için hesaplanmış titreşim kipleri ile ilgili mevcut çalışmalar yukarıdaki çizelgelerde verilmiştir. Genel olarak tüm bileşiklerde GGA ve GGA+U hesaplarında R-S arasında optik kiplerde yozlaşmanın olduğu göze çarpmaktadır. Bu yozlaşmaların olduğu enerji aralığında fonon DOS eğrilerinde keskin pikler oluşmaktadır.



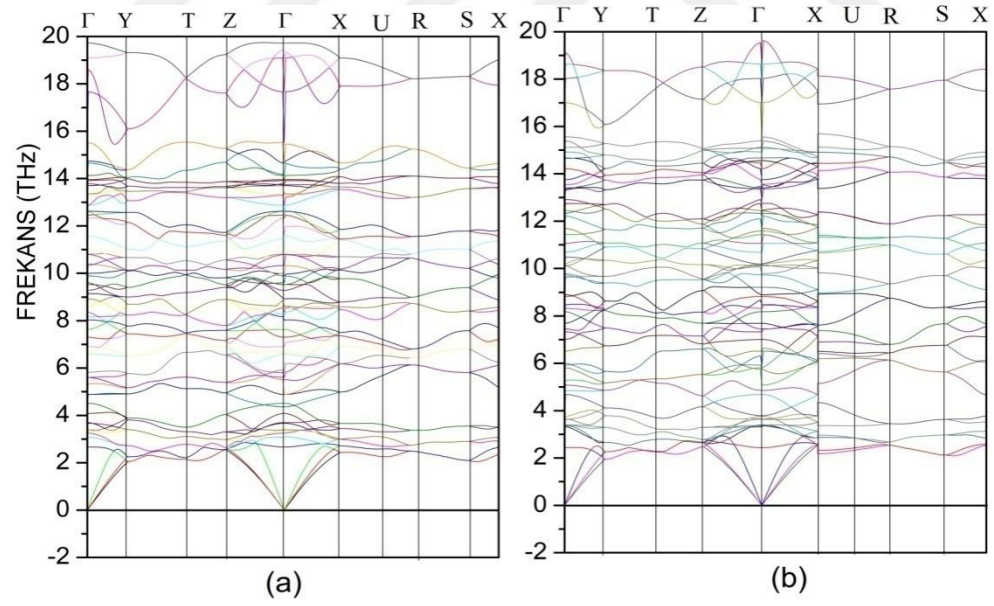
Şekil 4.23. EuScO_3 bileşiğinin hesaplanan fonon dağılım eğrisi (a) $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve (b) $U_{\text{eff}} = 4$ eV.



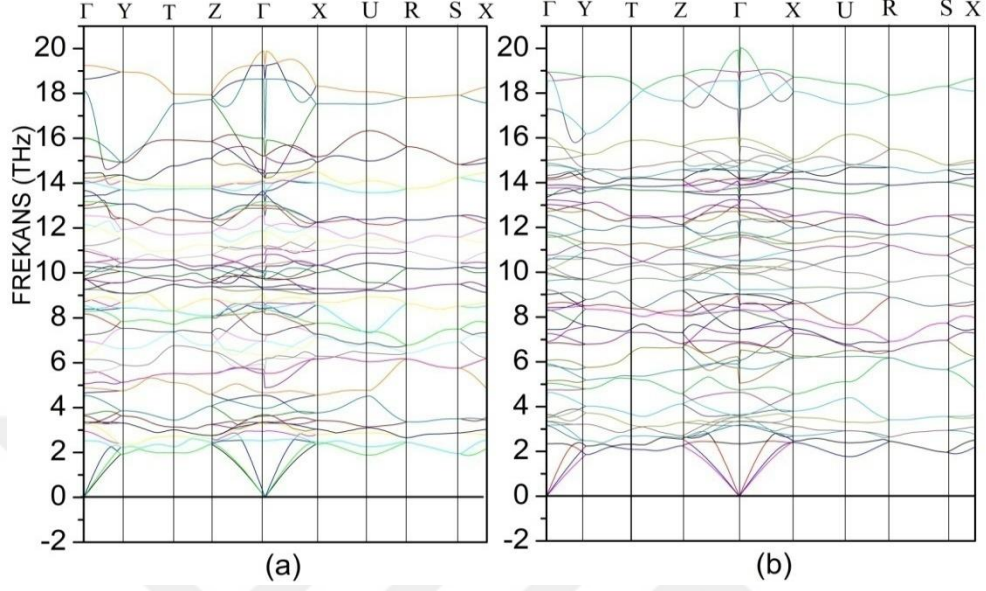
Şekil 4.24. LaScO_3 bileşiğinin hesaplanan fonon dağılım eğrisi (a) $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve (b) $U_{\text{eff}} = 4$ eV



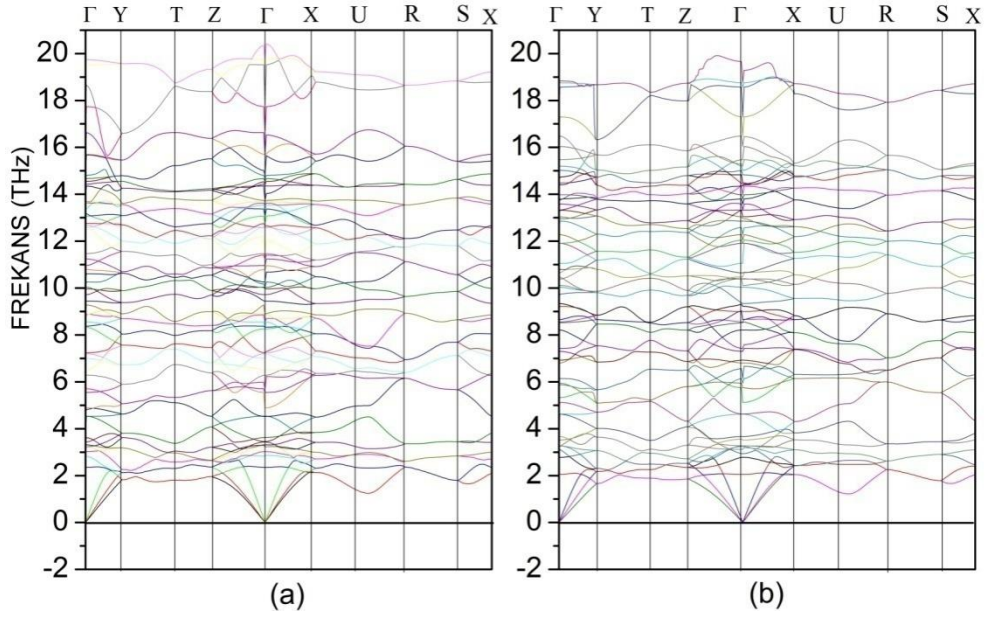
Şekil 4.25. NdScO₃ bileşiğinin hesaplanan fonon dağılım eğrisi (a) $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve (b) $U_{\text{eff}} = 5$ eV.



Şekil 4.26. PrScO₃ bileşiğinin hesaplanan fonon dağılım eğrisi (a) $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve (b) $U_{\text{eff}} = 5$ eV.



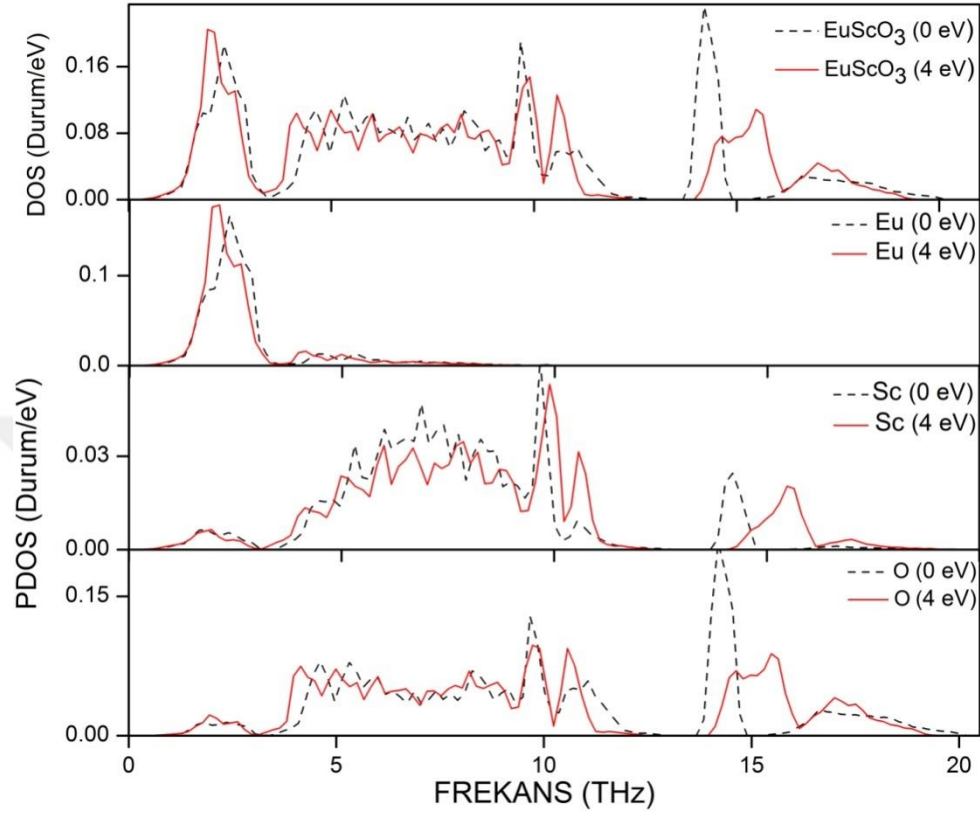
Şekil 4.27. SmScO_3 bileşiğinin hesaplanan fonon dağılım eğrisi (a) $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve (b) $U_{\text{eff}} = 3$ eV



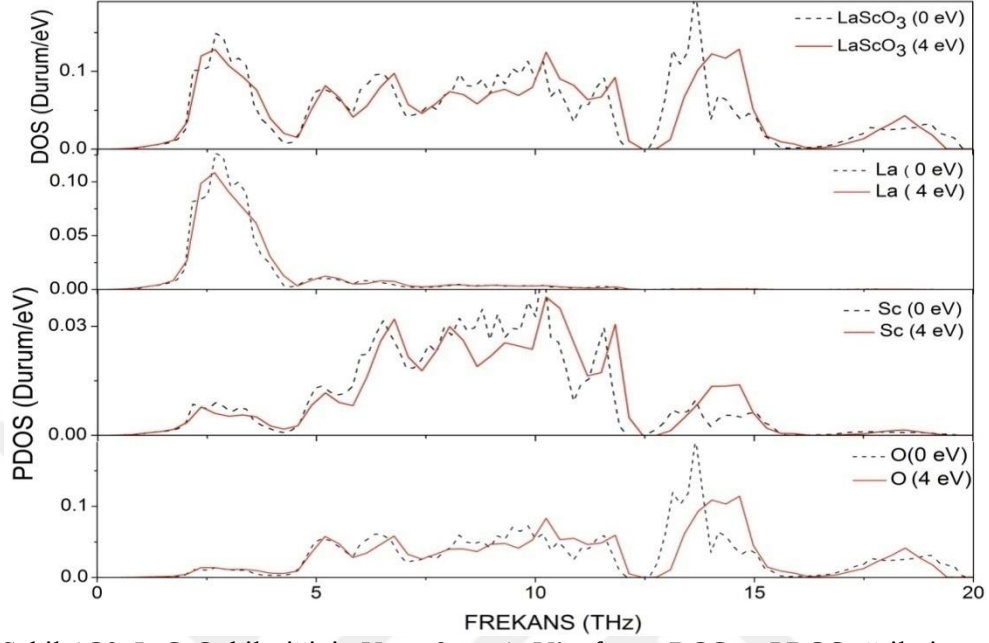
Şekil 4.28. TbScO_3 bileşiğinin hesaplanan fonon dağılım eğrisi (a) $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve (b) $U_{\text{eff}} = 4$ eV

4.7.2.Fonon Durum Yoğunlukları

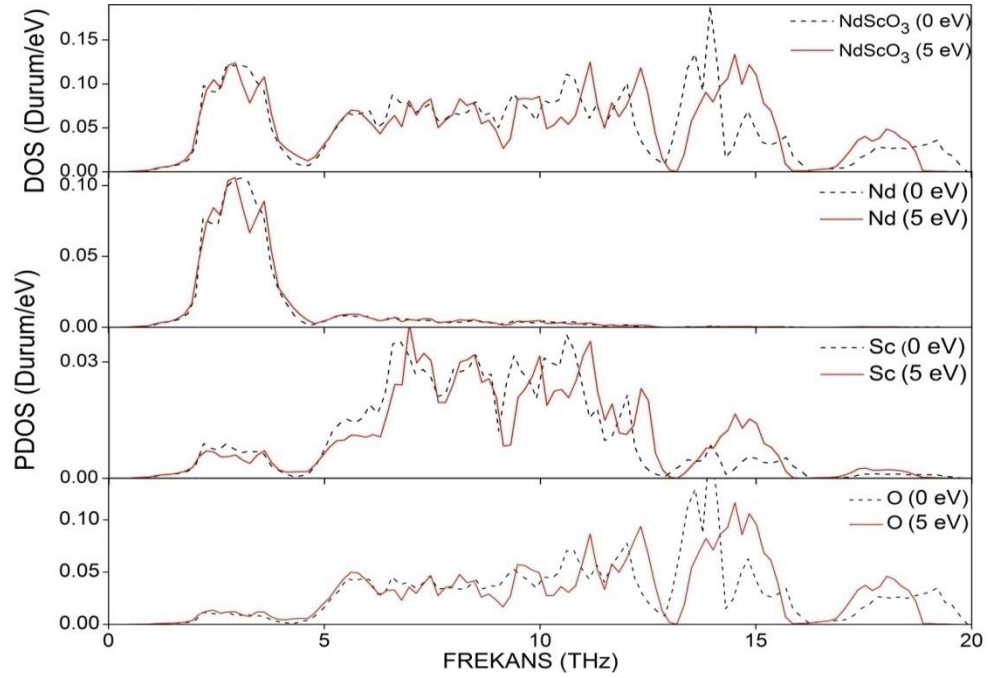
LnScO_3 bileşiklerinin dispersiyon eğrilerine karşılık gelen GGA ve GGA+U fonon DOS ve PDOS grafikleri Şekil 4.29-34'da gösterilmiştir. Genel olarak, GGA ve GGA+U hesaplamalarıyla elde edilen sonuçlar arasında küçük farklılıklar göze çarpmaktadır. LnScO_3 bileşiklerinde Ln elementinin atomik kütlesi Sc ve O atomuna göre büyük olduğundan yaklaşık olarak 0-5 THz aralığında Ln(= La, Nd, Pr, Sm ve Tb) atomunun titreşim kipleri baskındır. Yaklaşık 5-16 THz frekans aralığında hem Sc hem de O atomunun titreşim etkinliği göze çarpmaktadır. Bu bölgede O atomunun durum yoğunluğuna katkısı Sc atomundan bir miktar daha fazladır. Yaklaşık 16-20 THz aralığında ise O atomları daha etkindir. Fonon dağılım eğrilerindeki yozlaşma ve bantların düzleşmesi fonon DOS eğrilerinde keskin pikler oluşturmaktadır. Yüksek frekans değerlerinde GGA+U'nun etkisi net bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bu bölgede titreşim yapan O atomunun hareketini GGA 'ya göre bir miktar kısıtlamaktadır ve optik kipler arasındaki bant aralığını bir miktar büyötmektedir. Fonon DOS eğrilerinde EuScO_3 bileşğinde yaklaşık 12-13 THz aralığında bant boşluğu oluşurken, diğer bileşiklerde bant boşluğu oluşmamaktadır.



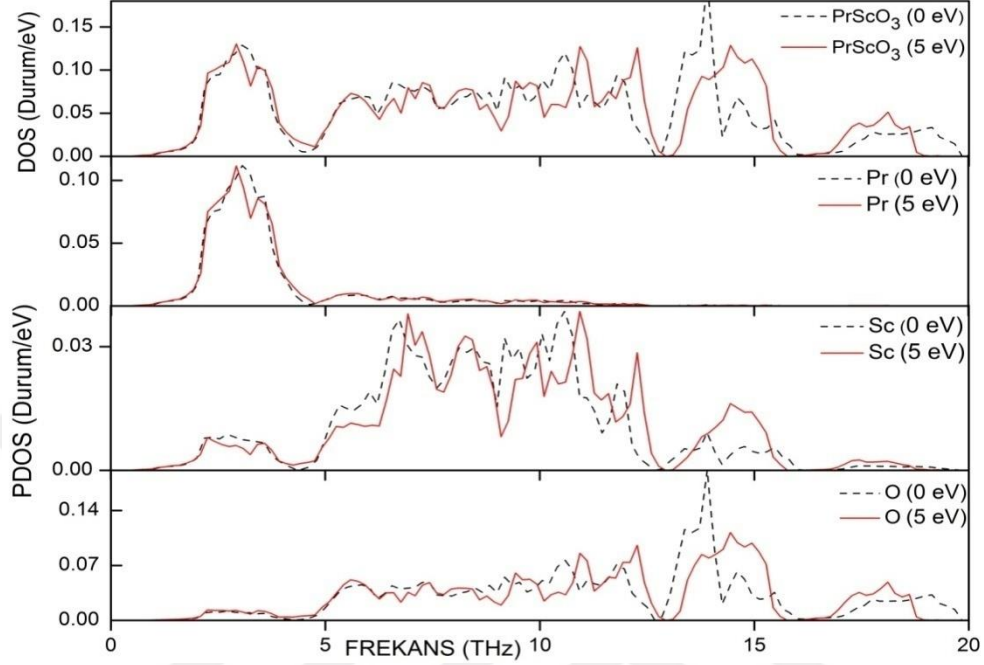
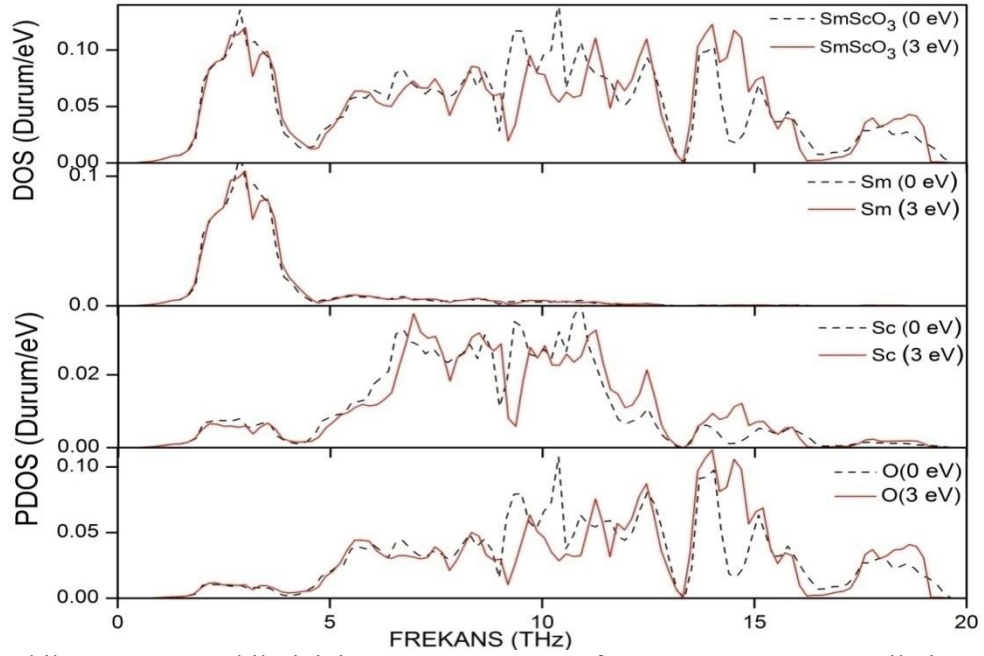
Şekil 4.29. EuScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'ta fonon DOS ve PDOS eğrileri

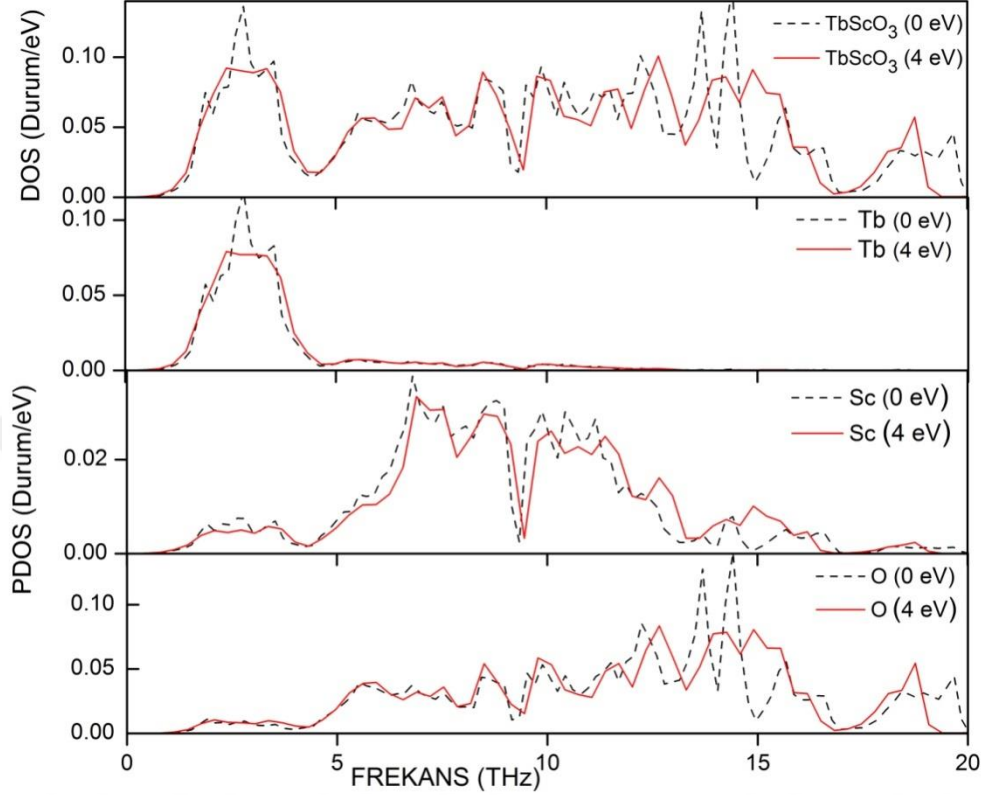


Şekil 4.30. LaScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV’ta fonon DOS ve PDOS eğrileri



Şekil 4.31. NdScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV’ta fonon DOS ve PDOS eğrileri

Şekil 4.32. PrScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV'ta fonon DOS ve PDOS eğrileriŞekil 4.33. SmScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 3 eV'ta fonon DOS ve PDOS eğrileri



Şekil 4.34. TbScO₃ bileşiğinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'ta fonon DOS ve PDOS eğrileri

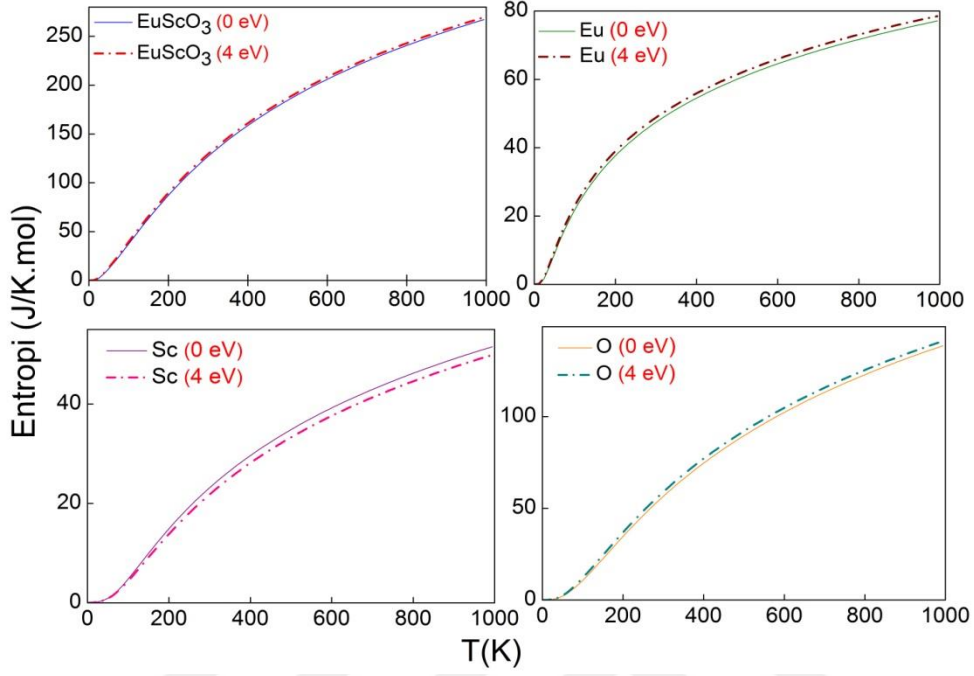
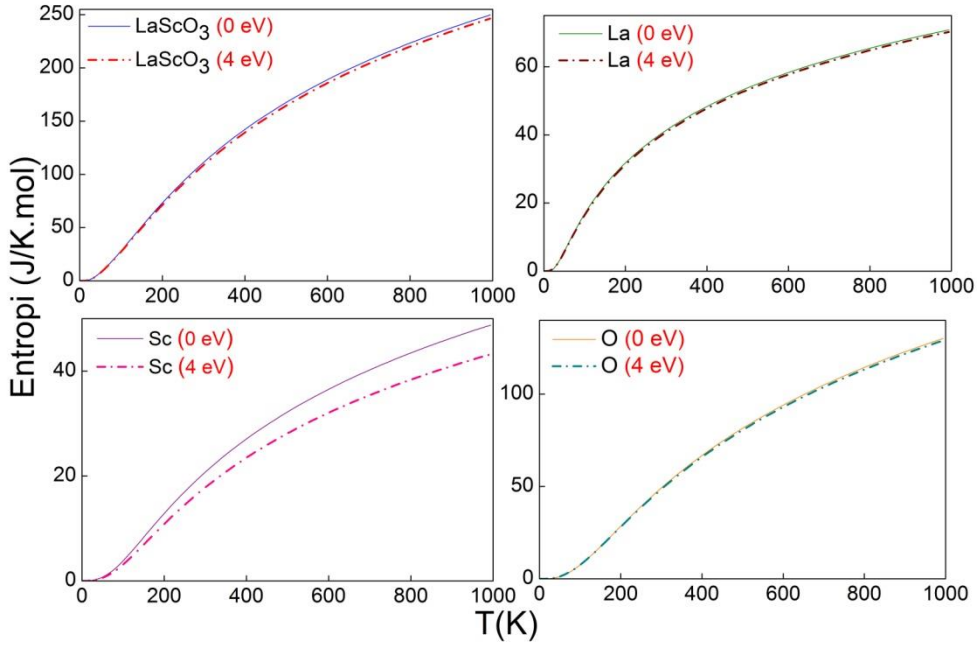
4.8. LnScO₃ Bileşiklerinin Termodinamik Özellikleri

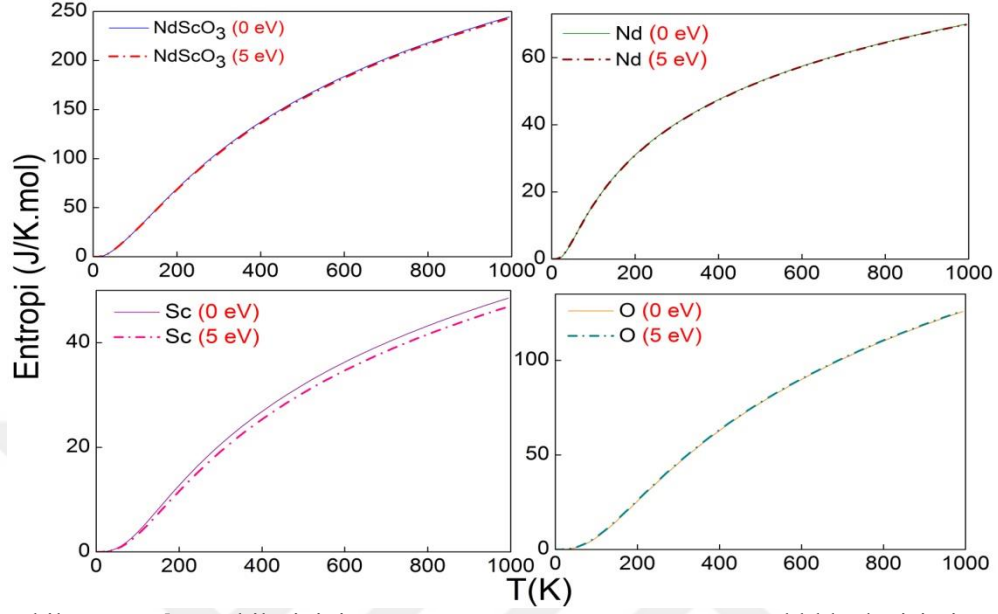
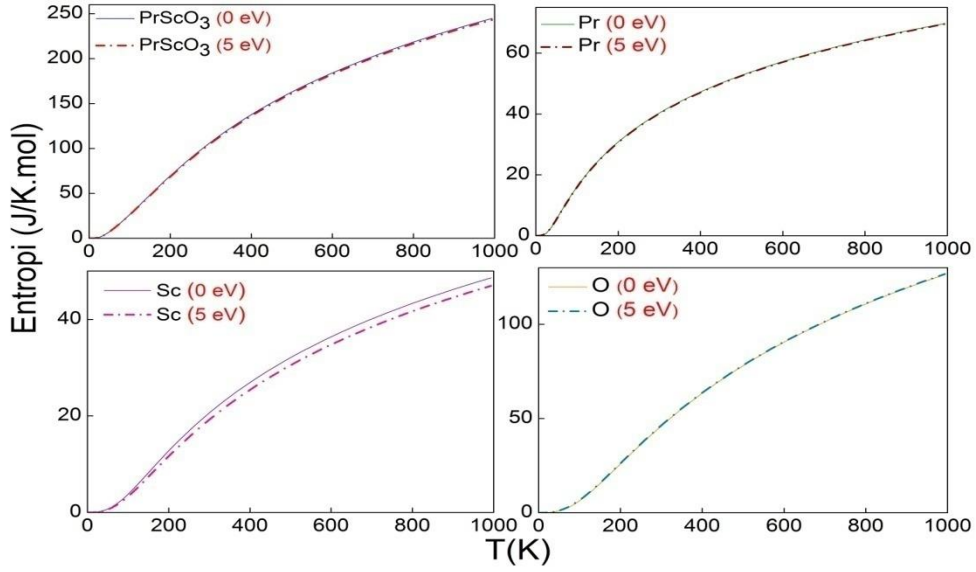
Fononlar, atomik titreşimlerin kombinasyonu olarak tanımlanır. Katıların sıcaklığı neredeyse tamamen fononlar tarafından belirlenmektedir (Parlinski K.,2017). PHONON programı sabit hacimde süper hücredeki örgü titreşiminden Holmholtz serbest enerjisi, entropi, iç enerjisi ve ısı kapasitesi gibi malzemenin temel termodinamik özelliklerini standar model kullanarak fononların DOS'larından hesaplar. PHONON programı, termodinamik özelliklerinin belirlenmesi için VASP paket programıyla hesaplanan Hellmann-Feynman kuvvet sabitlerini kullanır. Bileşiklerin termodinamik özellikleri 0-1000 K arasında hesaplandı.

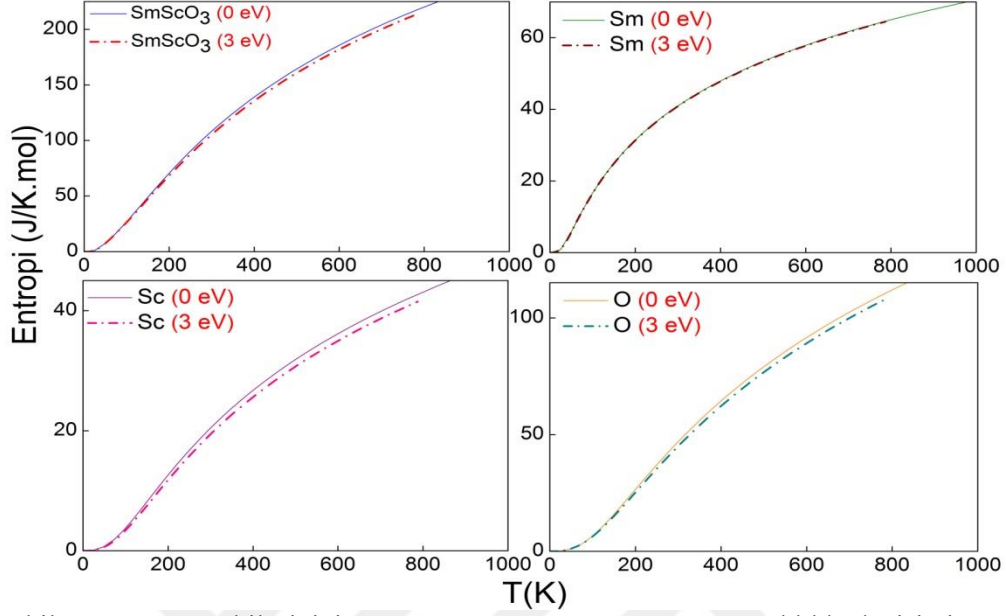
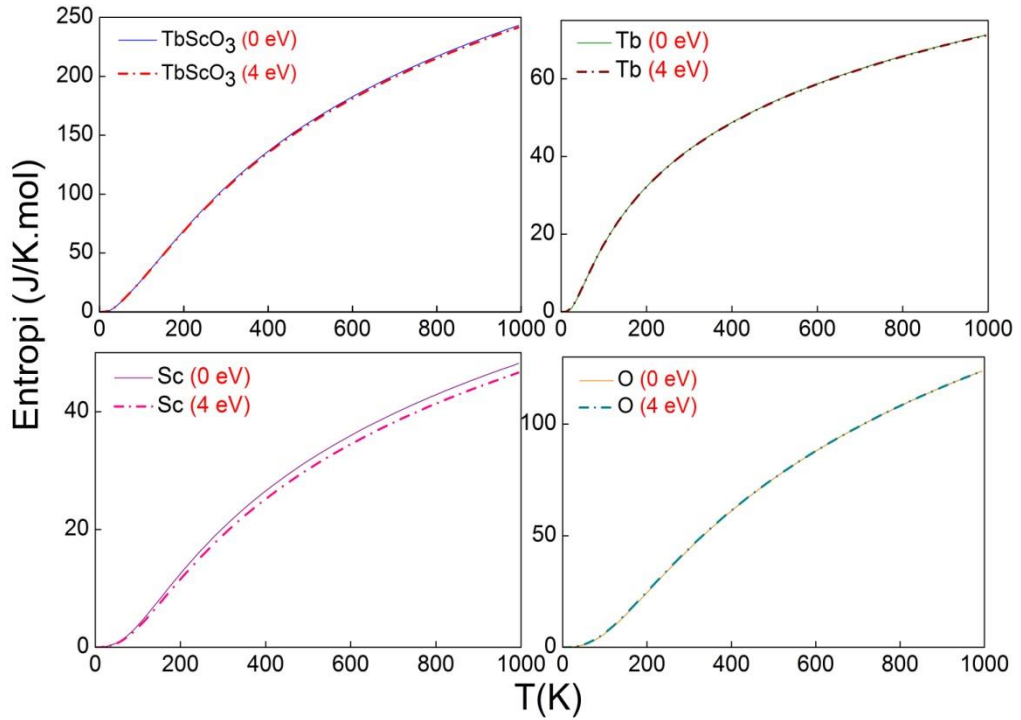
4.8.1. Entropi

Entropi terimi sistemin düzensizliğini ifade eder ve sistemin ısı enerjisine bir bakış açısı sağlar. Termodinamik özelliği göz önüne alındığında, bir sistemin tam fiziksel durumunu belirlemek için gerekli olan yararlı bilgileri verir (Bezzerrouk M., 2015).

Şekil 4.35 - 4.40'akadar olan grafikler sırasıyla EuScO_3 , LaScO_3 , NdScO_3 , PrScO_3 , SmScO_3 ve TbScO_3 kristallerinin entropilerinin sıcaklıkla değişimlerini göstermektedir. Söz konusu kristaller için hem $U_{\text{eff}}=0$ eV'ta hem de bileşikler için belirlenen optimal Hubbard U parametresi eklenerek hesaplama yapılmıştır. Kesikli çizgilerle gösterilen değerler Hubbard U parametresi eklenerek yapılan hesaplamalarda elde edilen değerlerdir. Sıcaklık arttıkça ısıl titreşimler de artacağından dolayı entropi de artar. Grafiklerden de görüleceği üzere sıcaklık arttıkça entropi değerleri de artmaktadır. Entropinin artışına en büyük katkı O atomundan, en küçük katkı ise Sc atomundan gelmektedir. $U_{\text{eff}}=0$ eV durumunda yaklaşık 1000 K'de O atomu için elde edilen en yüksek entropi değeri EuScO_3 bileşiğine aittir. EuScO_3 bileşiği için O atomunun entropisi 152,4 J/K.mol'dür. LaScO_3 , NdScO_3 , SmScO_3 , PrScO_3 ve TbScO_3 bileşikleri için O atomun entropi değerleri sırasıyla 130,18 J/K.mol, 125,9 J/K.mol, 126,58 J/K.mol, 124,49 J/K.mol, 123,78 J/K.mol'dür. $U_{\text{eff}}=0$ eV durumunda yaklaşık 1000 K'de LnScO_3 bileşiklerinin entropi büyüklükleri $\text{EuScO}_3 > \text{LaScO}_3 > \text{PrScO}_3 > \text{SmScO}_3 > \text{NdScO}_3 > \text{TbScO}_3$ şeklindedir. Sc atomu için yaklaşık 1000 K'de entropi değerleri EuScO_3 bileşiği haricindeki diğer bileşiklerde yaklaşık olarak aynı değerdedir. Sc atomu için EuScO_3 bileşiğinin entropisi 56,16 J/K.mol'dür.

Şekil 4.35. EuScO_3 bileşiğinin entropisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV’te sıcaklıkla değişimiŞekil 4.36. LaScO_3 bileşiğinin entropisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV’te sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.37. NdScO₃ bileşiğinin entropisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV’te sıcaklıkla değişimiŞekil 4.38. PrScO₃ bileşiğinin entropisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV’te sıcaklıkla değişimi

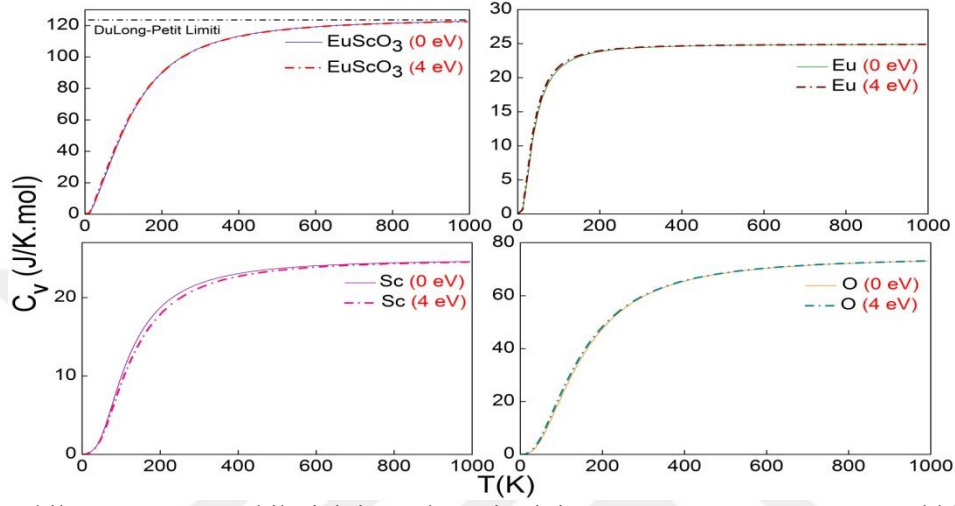
Şekil 4.39. SmScO₃ bileşiğinin entropisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 3 eV'ta sıcaklıkla değişimiŞekil 4.40. TbScO₃ bileşiğinin entropisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'ta sıcaklıkla değişimi

4.8.2. Isı Kapasitesi

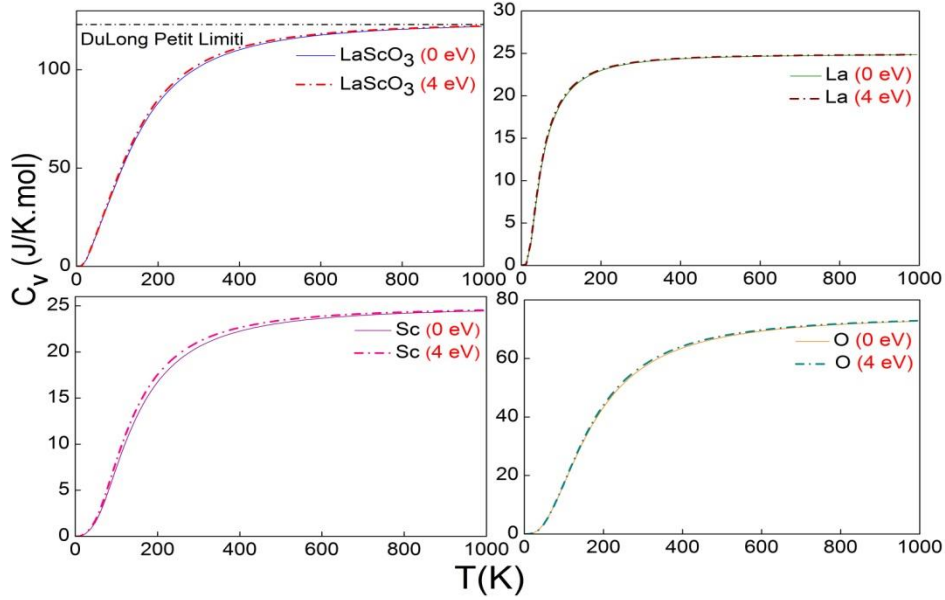
Bir kristalin ısı kapasitesi bilgisi, sadece titreşim özellikleri hakkında temel bilgiler sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda birçok uygulama için gereklidir. Isı kapasitesi fononun ısıl titreşimleri nedeniyle artan sıcaklıkla artar. Yeterince düşük sıcaklıklarda, ısı kapasitesi T^3 ile orantılıdır. Yüksek sıcaklıklarda ısı kapasitesi Dulong-Petit limitine eğilim gösterir (Bezzerrouk, 2015).

LnScO_3 bileşiklerinin ısı kapasitelerinin sıcaklıkladeğişimleri Şekil 4.41-46 'de gösterilmiştir. Hesaplamalar GGA ve GGA+U ile yapılmıştır. Sabit hacimdeki ısı kapasitesi, düşük sıcaklıklarda LnScO_3 bileşikleri için akustik kiplerden kaynaklanan karakteristik $\sim T^3$ (Debye modeli) formunu gösterir. Yüksek sıcaklıklarda, hem GGA hem de GGA+U'le yapılan hesaplamalarda ısı kapasitesi bu bileşikler için klasik Dulong-Petit limitine $C=3nN_Ak_B$ ($\sim 124,6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$) doğru eğilim gösterir. Burada, n :birim hücredeki atom sayısı, N_A : Avogadro sayısı ve k_B : Boltzmann sabitidir. LScO_3 bileşiklerinin GGA (GGA+U) ile yapılan hesaplamalarda oda sıcaklığındaki C_v değeri; Eu: 106,198 $\text{J/K}\cdot\text{mol}$ (106,031 $\text{J/K}\cdot\text{mol}$), La: 103,112 $\text{J/K}\cdot\text{mol}$ (101,754 $\text{J/K}\cdot\text{mol}$), Nd: 101,667 $\text{J/K}\cdot\text{mol}$ (101,066 $\text{J/K}\cdot\text{mol}$), Pr: 101,922 $\text{J/K}\cdot\text{mol}$ (101,297 $\text{J/K}\cdot\text{mol}$), Sm: 102,348 $\text{J/K}\cdot\text{mol}$ (100,773 $\text{J/K}\cdot\text{mol}$) ve Tb: 100,521 $\text{J/K}\cdot\text{mol}$ (99,644 $\text{J/K}\cdot\text{mol}$) olarak hesaplanmıştır. Isı kapasitesi en yüksek bileşik EuScO_3 bileşiği, en küçük ısı kapasitesine sahip bileşik ise TbScO_3 'dir. Grafiklerden de görüleceği üzere ısı kapasitesine en büyük katkı O atomundan gelmektedir. Bileşikteki Ln atomlarının ısı kapasiteleri Sc atomunun ısı kapasitesine neredeyse eşit değerdedir. Yaklaşık 400 K'e kadar artan ısı kapasitesi bu sıcaklık değerinden sonra doyuma ulaşmaktadır. $U_{\text{eff}}=0 \text{ eV}$ 'ta yapılan hesaplamalarda yaklaşık 1000 K'de O atomunun elde edilen ısı kapasitedeğerleri EuScO_3 , LaScO_3 , NdScO_3 , PrScO_3 , SmScO_3 ve TbScO_3 bileşikleri için sırasıyla 73,1, 72,69, 72,7, 72,74, 72,73 ve 72,5 $\text{J/K}\cdot\text{mol}$ 'dür. Sc atomunun ısı kapasite değerleri EuScO_3 , LaScO_3 , NdScO_3 , PrScO_3 , SmScO_3 ve TbScO_3 bileşikleri için sırasıyla 24,6, 24,44, 24,52, 24,5, 24,52 ve 24,5 $\text{J/K}\cdot\text{mol}$ 'dür. GGA ve GGA+U ile yapılan hesaplamalarda, iki hesaplama arasındaki ısı kapasite değerleri

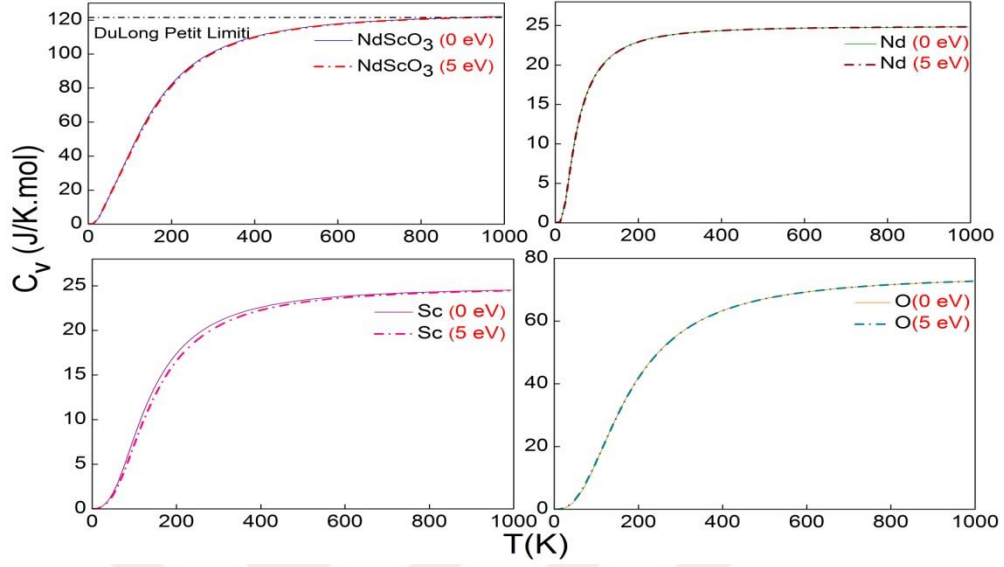
arasındaki fark bütün bileşikler ve atomlar için ortalama 0,07 J/K·mol olarak hesaplanmıştır.



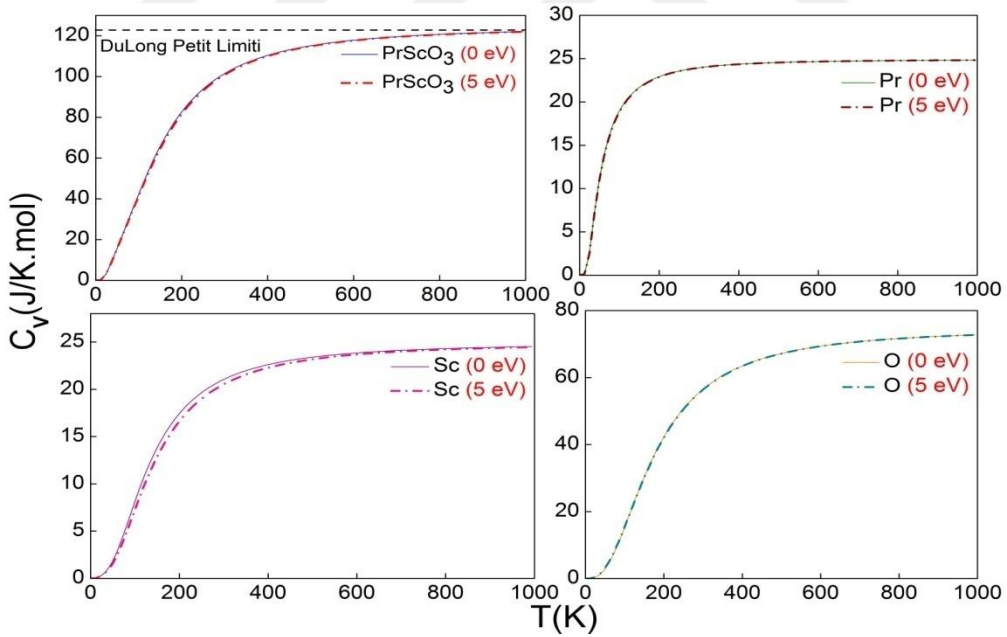
Şekil 4.41. EuScO_3 bileşiğinin ısı kapasitesinin $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve 4 eV’te sıcaklıkla değişimi



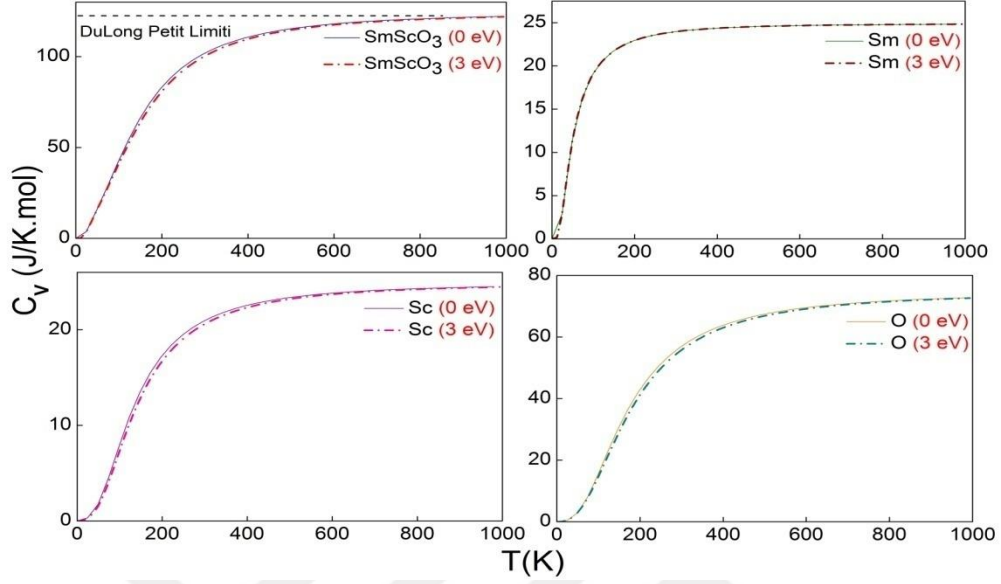
Şekil 4.42. LaScO_3 bileşiğinin ısı kapasitesinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV’te sıcaklıkla değişimi



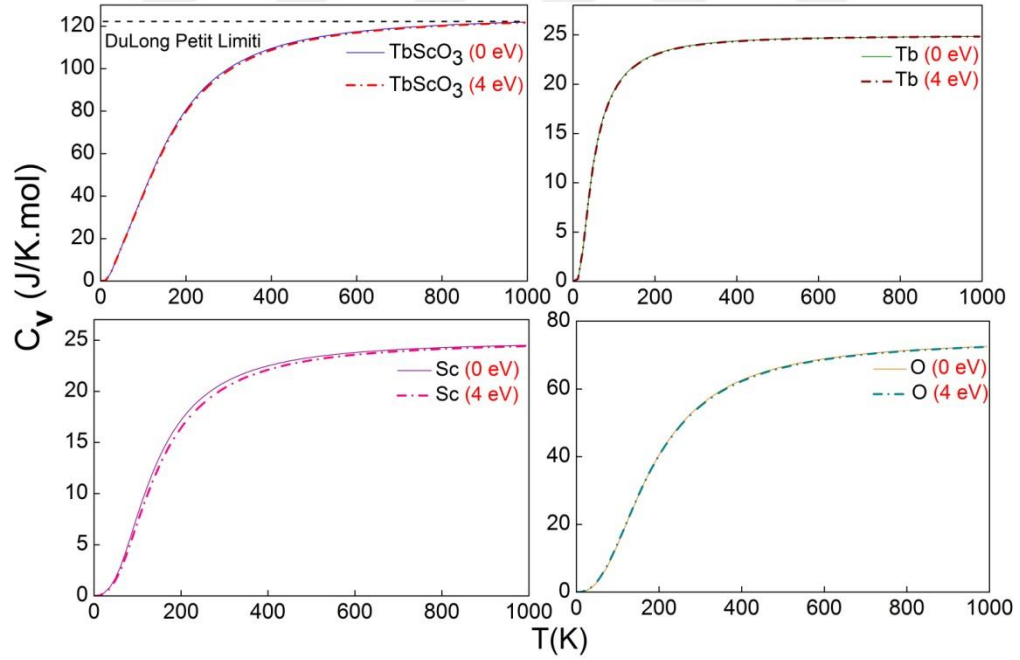
Şekil 4.43. NdScO_3 bileşiğinin ısı kapasitesinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV’ta sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.44. PrScO_3 bileşiğinin ısı kapasitesinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV’ta sıcaklıkla değişimi



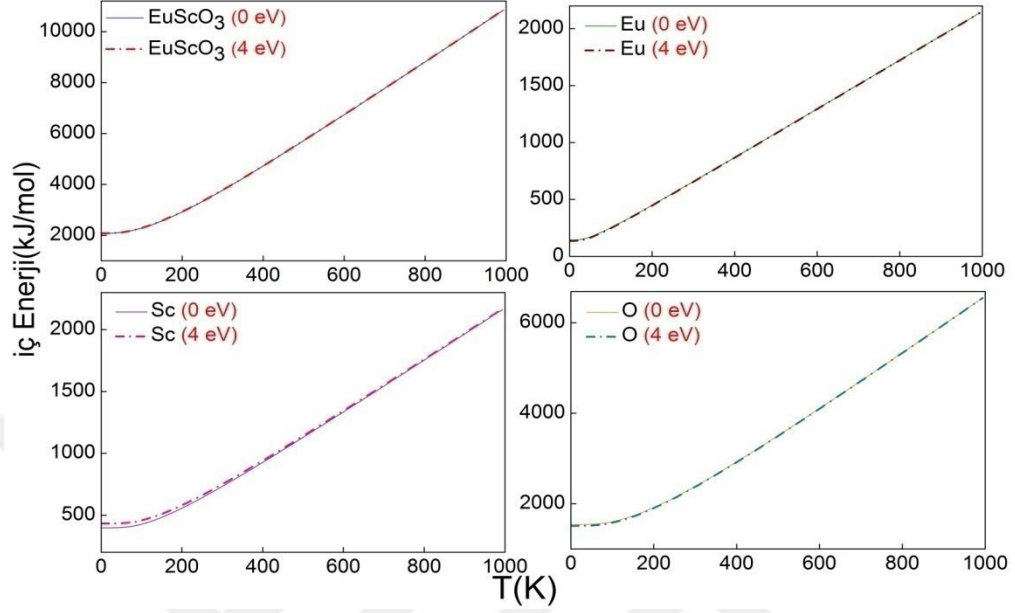
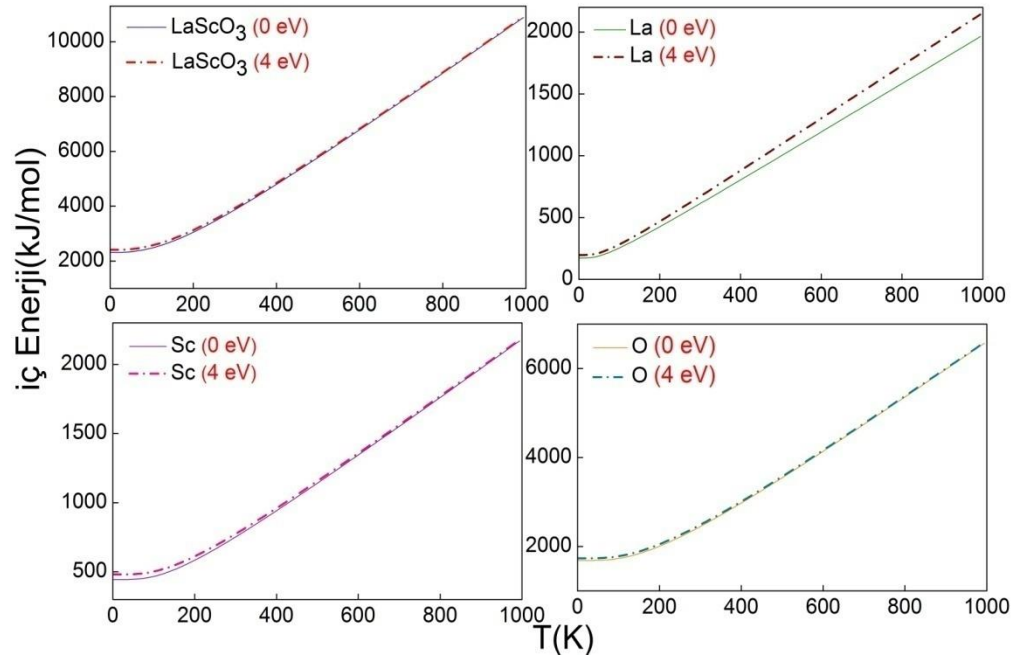
Şekil 4.45. SmScO_3 bileşiğinin ısı kapasitesinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV’ta sıcaklıkla değişimi

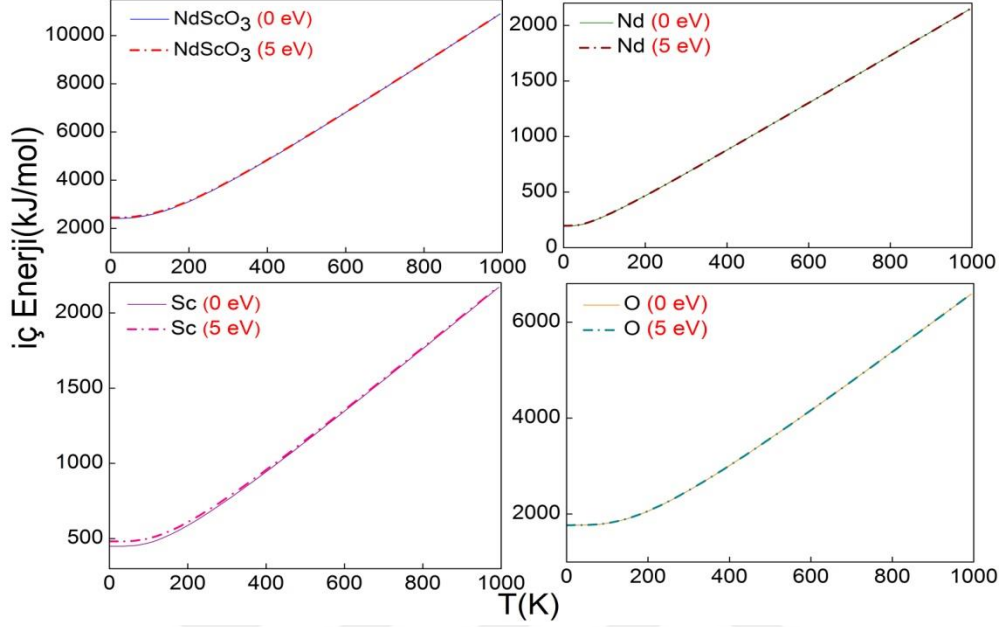
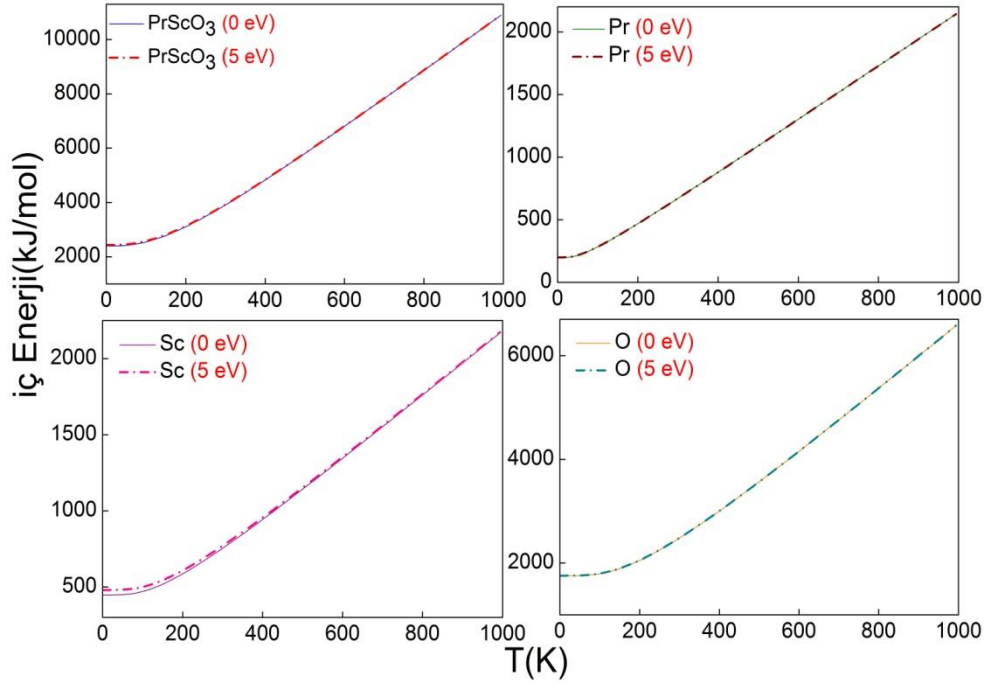


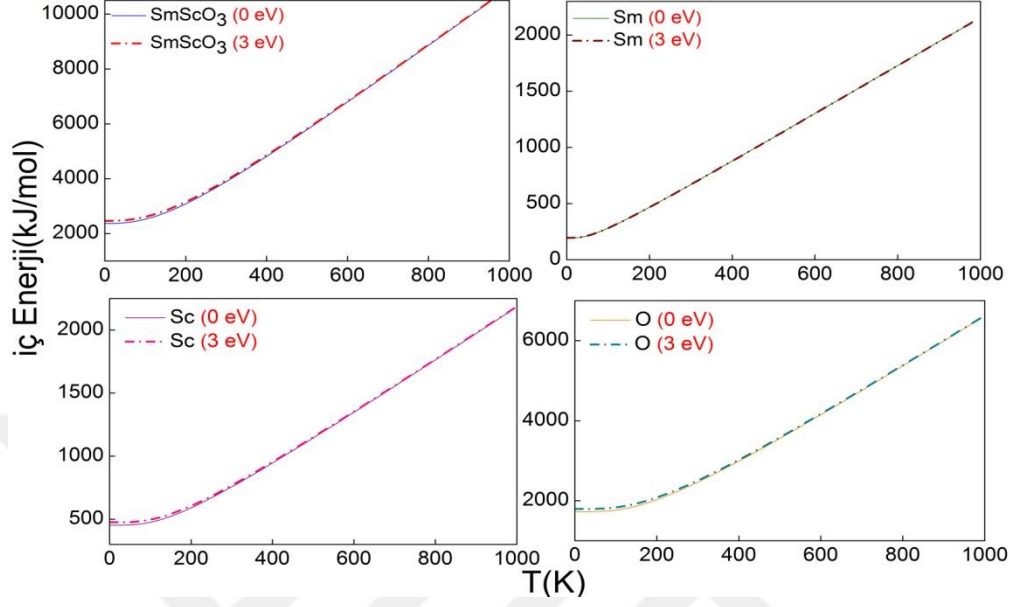
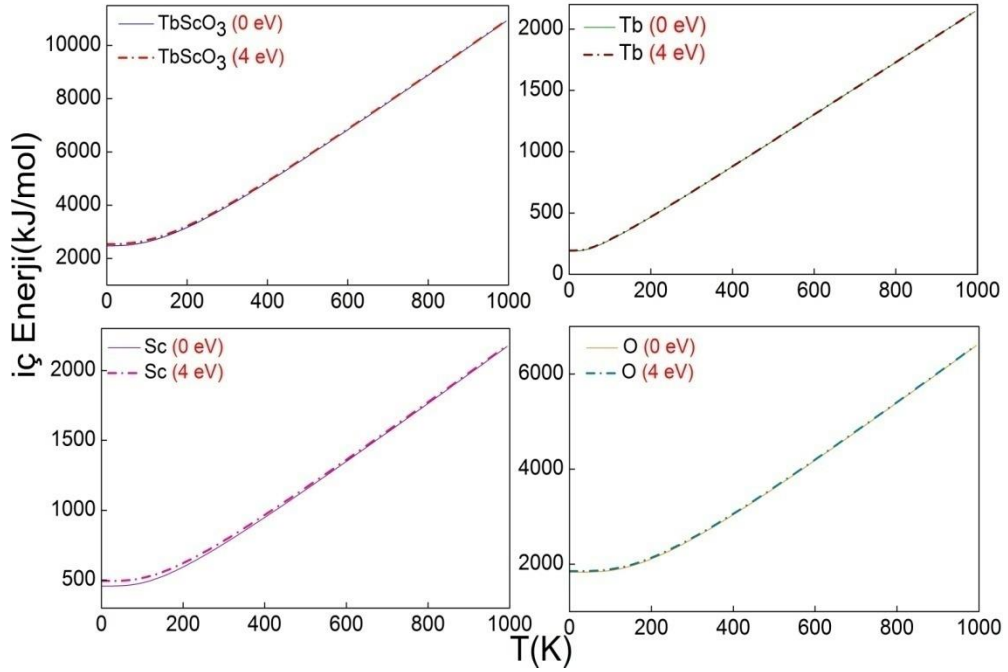
Şekil 4.46. TbScO_3 bileşiğinin ısı kapasitesinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV’ta sıcaklıkla değişimi

4.8.3. İç Enerji

İç enerji, sistemin kütle merkezine göre hareketsiz bir referans çerçevesinden bakıldığında mikroskobik bileşenleri - atomlar ve moleküller - ile ilişkilendirilen bir sistemin tüm enerjisidir (Serway R., Physics for Scientists and Engineers, 2004). Bileşiklerin iç enerjileri $U_{\text{eff}}=0$ eV ve Hubbard U parametresi eklenerek yapılmıştır. Şekil 4.47-52'e kadar olan grafikler sırasıyla EuScO_3 , LaScO_3 , NdScO_3 , PrScO_3 , SmScO_3 ve TbScO_3 bileşiklerine ait iç enerjinin sıcaklıkla değişimlerini göstermektedir. Şekiller 4.47-52 görüldüğü gibi GGA ve GGA+U hesaplamalarındaki iç enerji değişimleri birbirlerine çok benzemekte ve bileşiklerin toplam iç enerjisi yaklaşık 100 K 'den itibaren artan sıcaklıkla doğrusal olarak artmaktadır. Yaklaşık 300 K'den yüksek sıcaklıklarda, hem GGA'da hem de GGA+U ile yapılan hesaplamalarda; Eu, La, Nd, Sm, Pr ve Tb atomlarının iç enerji değerleri Sc atomunun iç enerjisiyle yaklaşık olarak aynı değere sahiptir. Şekil.4.52'de gösterilen LaScO_3 bileşiğine ait iç enerji-sıcaklık grafiklerinden de anlaşılacağı üzere Hubbard U parametresi La atomunun iç enerjisine diğer bileşiklere nazaran daha fazla etki yapmıştır. Buna göre yaklaşık 1000 K sıcaklıkta La atomunun $U_{\text{eff}} = 0$ eV'taki iç enerji değeri 1963,9 kJ/mol, Hubbard U parametresi uygulandığında iç enerji 2143,85 kJ/mol değerine çıkmaktadır. Grafiklerden de görüleceği üzere, bütün bileşiklerde iç enerjiye en büyük katkı O atomundan gelmektedir. $U_{\text{eff}} = 0$ eV'ta ve yaklaşık 1000 K sıcaklıkta EuScO_3 , LaScO_3 , NdScO_3 , PrScO_3 , SmScO_3 ve TbScO_3 bileşiklerinin O atomlarının iç enerji değerleri sırasıyla 6550,02, 6571,92, 6585,79, 6486,9, 6583,09 ve 6598,3 kJ/mol'dür.

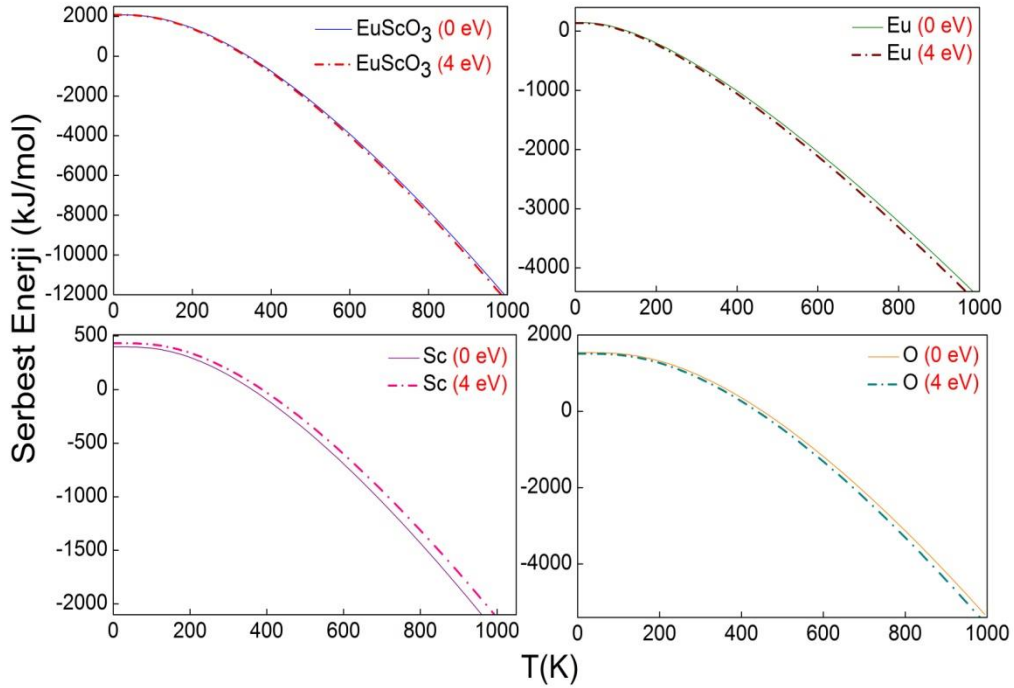
Şekil 4.47. EuScO₃ bileşiğinin iç enerjisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV’ta sıcaklıkla değişimiŞekil 4.48. LaScO₃ bileşiğinin iç enerjisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV’ta sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.49. NdScO₃ bileşiğinin iç enerjisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV’te sıcaklıkla değişimiŞekil 4.50. PrScO₃ bileşiğinin iç enerjisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV’te sıcaklıkla değişimi

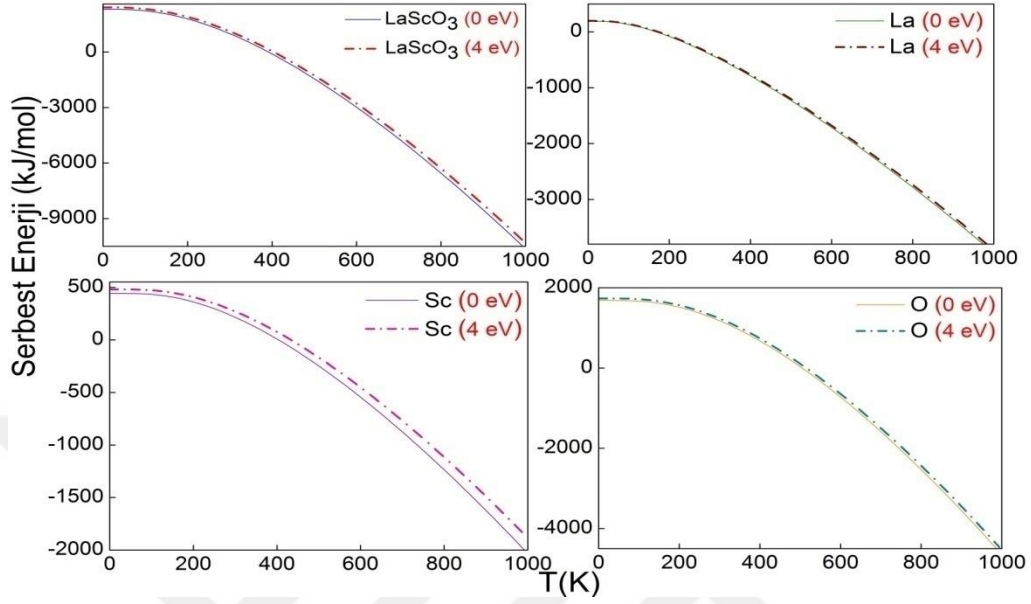
Şekil 4.51. SmScO₃ bileşiğinin iç enerjisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 5 eV’te sıcaklıkla değişimiŞekil 4.52. TbScO₃ bileşiğinin iç enerjisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV’te sıcaklıkla değişimi

4.8.4. Serbest Enerji

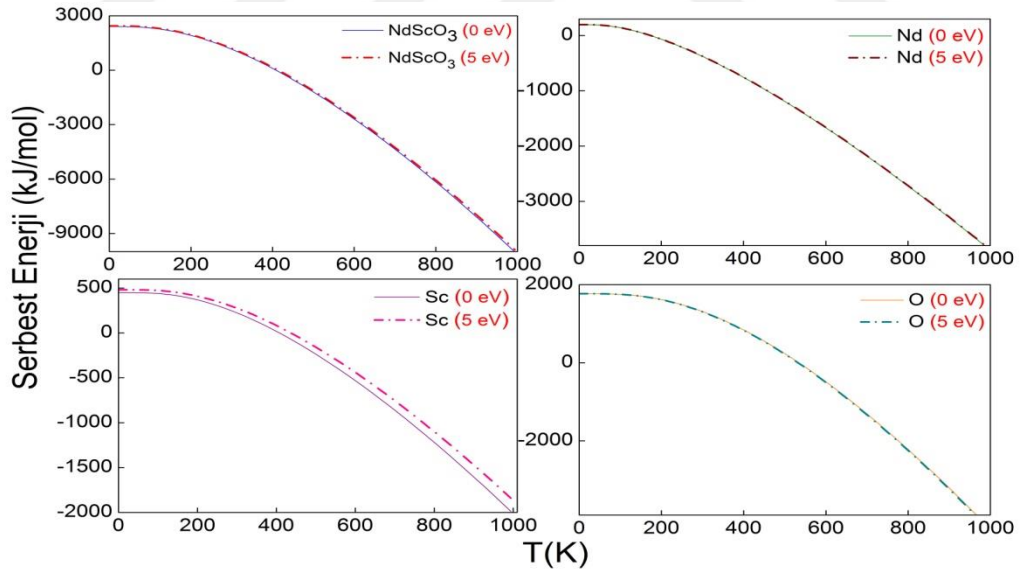
EuScO₃, LaScO₃, NdScO₃, PrScO₃, SmScO₃ ve TbScO₃ bileşiklerine ait serbest enerjinin sıcaklıkla eğişimleri sırasıyla Şekil 4.53-4.58'a kadar olan grafiklerde verilmiştir. Şekillerden de görüleceği üzere $U_{\text{eff}}=0$ eV'ta ve Hubbard U parametresi eklenerek yapılan hesaplamalarda bütün bileşikler genel olarak benzer özellikler gösterirken, sıcaklık arttıkça iç enerjinin tersine bileşiklerin serbest enerji değeri azalmaktadır. $U_{\text{eff}} = 0$ eV'ta ve Hubbard U parametresi eklenerek yapılan hesaplamalarda bütün bileşikler için serbest enerjiye en büyük katkı Sc atomlarından gelmektedir. 0 K sıcaklığında hem $U_{\text{eff}} = 0$ eV'ta hem de Hubbard U parametresi eklenerek yapılan hesaplamalarında en yüksek serbest enerji değeri TbScO₃ bileşiğine ait olup, bu değer 2476 kJ/mol iken Hubbard U parametresi eklendiğinde ise 2533,91 kJ/mol'dür.



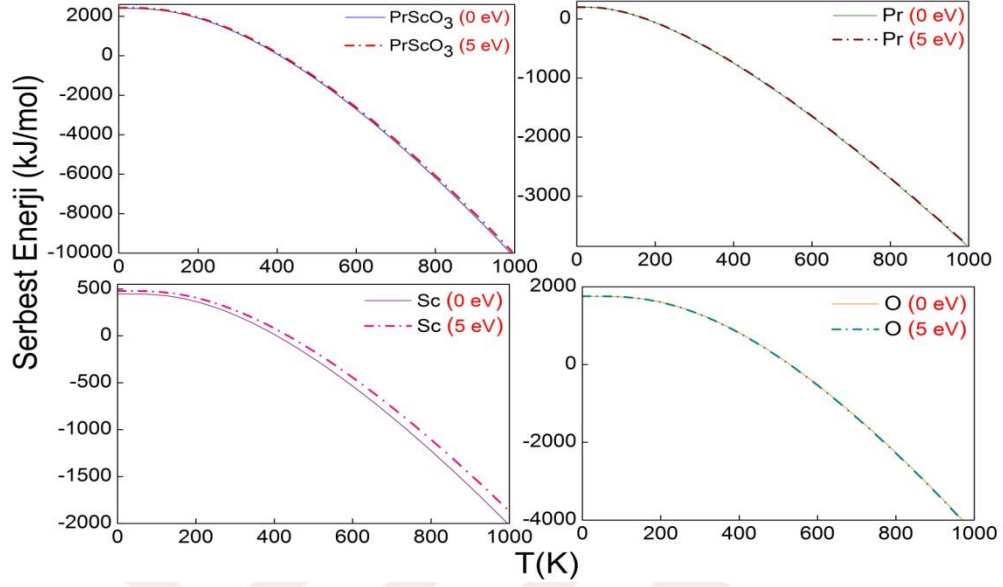
Şekil 4.53. EuScO₃ bileşiğinin serbest enerjisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV'ta sıcaklıkla değışimi



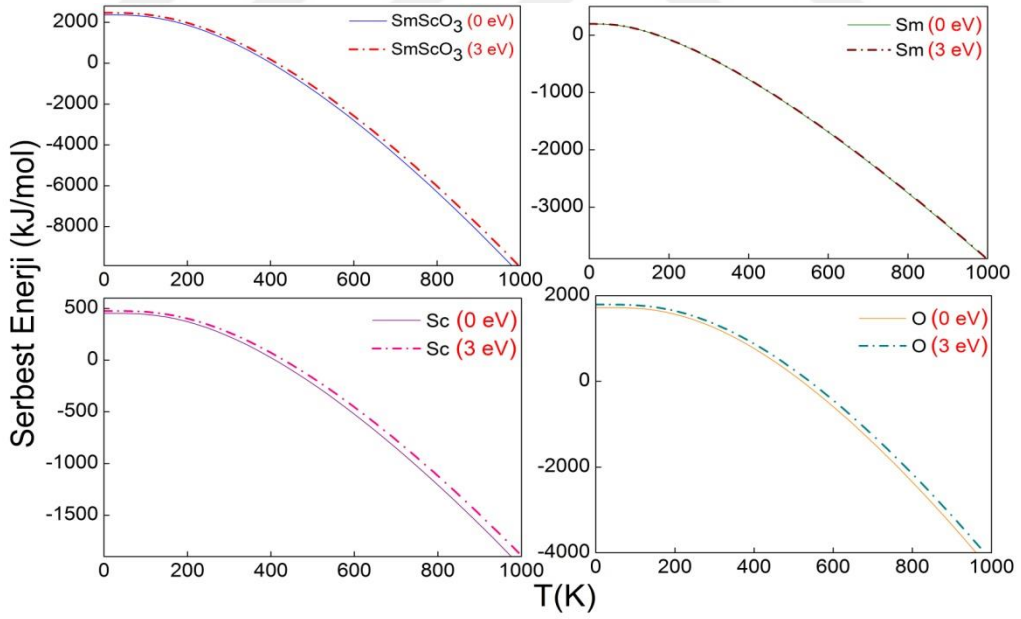
Şekil 4.54. LaScO_3 bileşiğinin serbest enerjisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV’ta sıcaklıkla değişimi



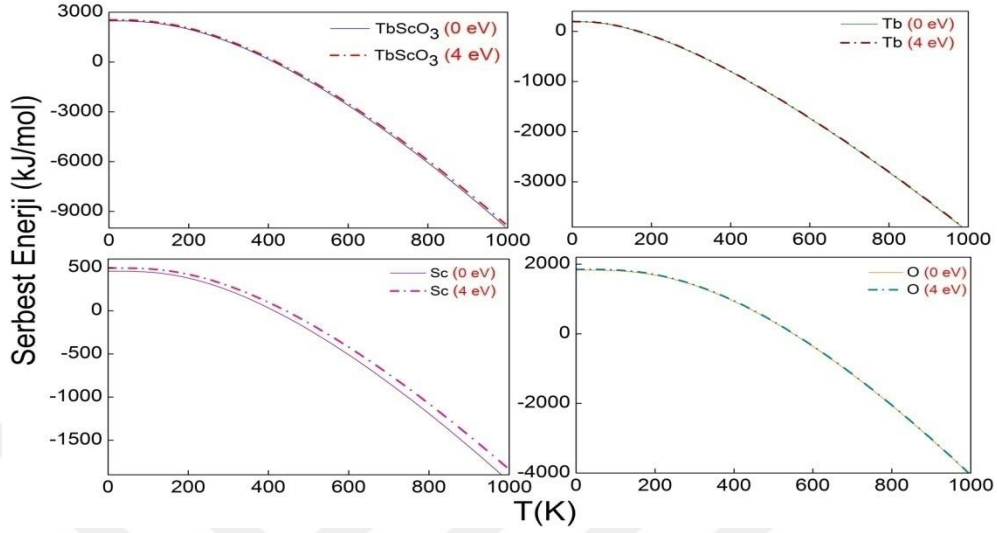
Şekil 4.55. NdScO_3 bileşiğinin serbest enerjisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV’ta sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.56. PrScO₃ bileşiğinin serbest enerjisinin $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve 5 eV’te sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.57. SmScO₃ bileşiğinin serbest enerjisinin $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve 3 eV’te sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.58. TbScO₃ bileşiğinin serbest enerjisinin $U_{\text{eff}} = 0$ ve 4 eV’te sıcaklıkla değişimi

4.9. Optik Özellikler

Işık elektromanyetik dalgadır. Işık-madde etkileşmesinde soğurma, yansıtma, kırılma ve saçılma gibi optik olaylar meydana gelir. Elektromanyetik spektrumda enerjileri teorik olarak sıfır (0) – sonsuz (∞) arasında değişen fotonlar malzeme karakterizasyonunda kullanılır. EuScO₃, LaScO₃, NdScO₃, PrScO₃, SmScO₃ ve TbScO₃ bileşiklerinin GGA ve GGA+U yöntemleri ve daha önce kullandığımız psödo-potansiyeller ve optimize edilmiş örgü parametreleri kullanılarak kompleks dielektrik fonksiyonlarının gerçel $\epsilon_1(\omega)$ ve sanal $\epsilon_2(\omega)$ kısımları 0-50 eV aralığında x,y ve z eksenleri boyunca hesaplanmıştır. Malzemelerin optik özelliklerinin araştırılmasında serbest parçacık yaklaşımı (IPA) (Gajdos ve ark., 2006) kullanılmış olup, hesaplamalar VASP koduyla yapılmıştır. Serbest parçacık yaklaşımı, Hartree-Fock teorisi ve DFT gibi elektron yük yoğunluğunu çözmek için geliştirilmiş bir metottur. Ortorombik yapıdaki kristaller için dielektrik sabitinin 3 bağımsız bileşeni ($\epsilon^{xx}(\omega)$, $\epsilon^{yy}(\omega)$, $\epsilon^{zz}(\omega)$) vardır. Hesaplanan $\epsilon_1(\omega)$ ve $\epsilon_2(\omega)$ fonksiyonları kullanılarak ve denklem 3.129-134

yardımıyla bileşiklerin kırılma indisi $n(\omega)$, enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$, soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$ ve yansıtma katsayısı $R(\omega)$ hesaplanmıştır.

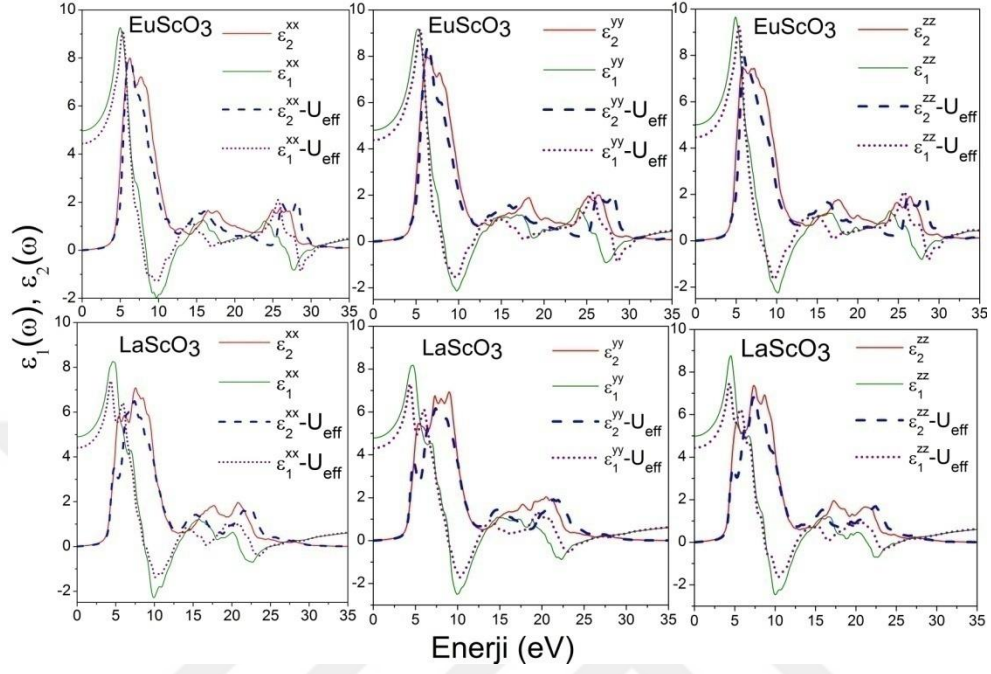
4.9.1. Kompleks Dielektrik Fonksiyonu

Dielektrik fonksiyonu, malzemenin elektromanyetik dalgalara verdiği tepkidir (Eisa M., 2019). Şekil 4.59, Şekil 4.60 ve Şekil 4.61 LnScO_3 bileşiklerinin kompleks dielektrik fonksiyonlarının gerçel ve sanal kısımlarının $U_{\text{eff}} = 0$ eV'ta ve bileşikler için belirlenen optimal HubbardU parametresi kullanılarak 0-35 eV arasında elde edilmiş grafiklerini göstermektedir. Dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$ dış alan frekansını arttıran enerji kaybını temsil eder ve malzemenin optik özelliklerini belirler. $\epsilon_2(\omega)$ eğrisindeki keskin piklerin sahip olduğu enerji değerleri malzemenin elektronik DOS eğrisindeki elektronların durum yoğunluklarının yüksek olduğu noktaları gösterir. $\epsilon_2(\omega)$ eğrisindeki tepe (pik) noktaları malzemelerin işgal edilmiş ve işgal edilmemiş elektronik bant yapısındaki durumlar arasındaki farklı optik geçişleri işaret eder. Bantlar arası optik geçişler tüm katı malzemelerde gözlenir. $\epsilon_2(\omega)$ 'nin bantlar arası optik geçişleri, direkt ve dolaylı geçişler olmak üzere iki bölümden oluşur. Dolaylı bantlar arası geçişler fononların saçılmasını içerdiğinden, $\epsilon_2(\omega)$ 'ye çok az katkıda bulunurlar. Bu nedenle, bu çalışmada ihmal edilmiştir. Sadece doğrudan bantlar arası geçişler dielektrik fonksiyona önemli katkıda bulunur. Bantlar arası izin optik geçişler seçim kuralına göre gerçekleşir.

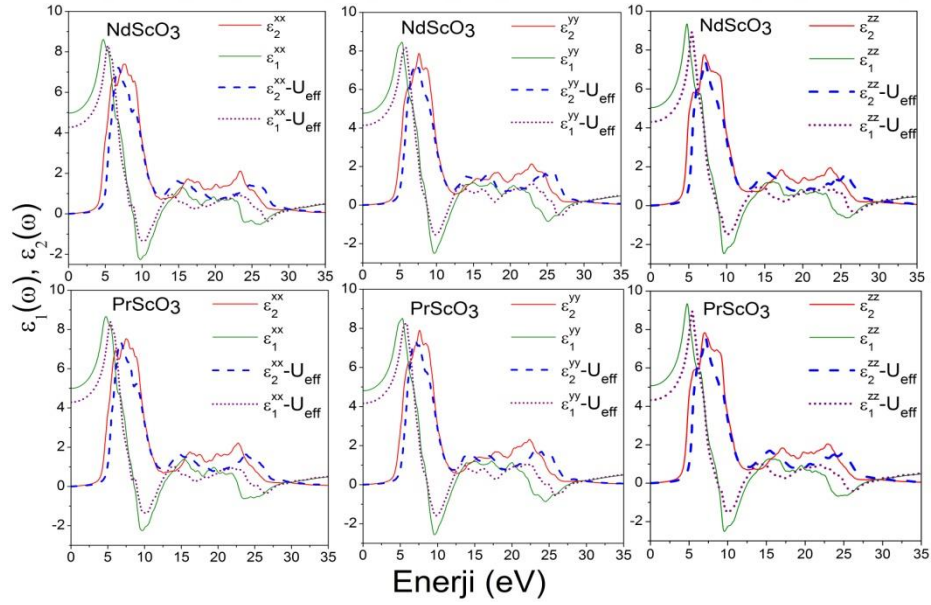
Çizelge 4.30 bileşiklerin $\epsilon_2(\omega)$ kısımlarının tepe noktalarının enerji değerlerini göstermektedir. Dielektrik fonksiyonunun sanal kısmında düşük enerjide keskin tepe görünümü, güçlü soğurmayı ortaya çıkarır (Eisa M., 2019). Şekillerden görülebileceği gibi LnScO_3 bileşiklerinde yaklaşık 4-30 eV arasında bantlar arası optik geçişlerde oluşan pikler mevcuttur. Yaklaşık 4-8 eV arası olan pikler, değerlilik bantlarından (O-p, Ln-d ve Sc-d) iletim bandındaki (Ln-d ve Sc-d) durumlara olan optik geçişlerle ilişkilidir. Bu piklerin bazıları, bantlar arasında oluşan bir optik geçişe karşılık gelmeyebilir. GGA+U hesaplamalarındaki baskın

pikler genellikle Coulomb etkileşiminden dolayı GGA göre çok küçük miktarda düşük enerji değerlerine doğru kaymaktadır.

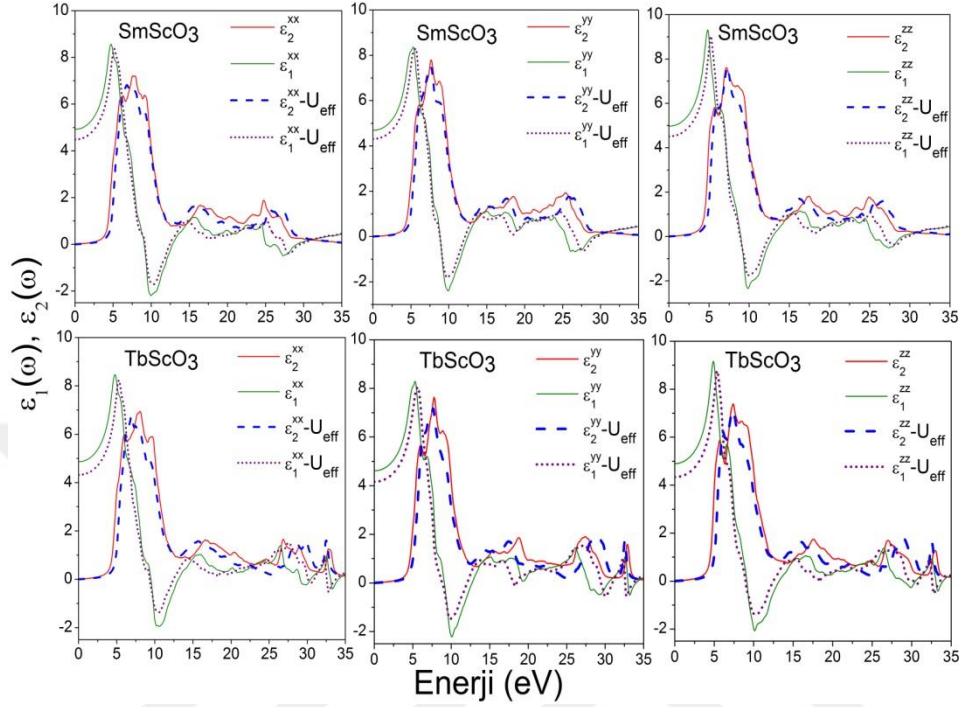
Dielektrik fonksiyonun gerçel kısmı $\epsilon_1(\omega)$ eksi olduğuyelerde elektromanyetik dalga yayılmaz ve bu nedenle kayıp ve soğurma işlemi gerçekleşir (Mohrdarghaemmaghami B., 2018). $\epsilon_1 > 0$ olduğu enerji aralığında katı malzeme dielektrik özellik, $\epsilon_1 < 0$ olduğu enerji aralığında, katı malzeme gelen elektromanyetik dalgaların ortamdaki yansıtması üzerinde metalik bir davranışsergiler. $\epsilon_1 = 0$ olduğu noktalar ise katı malzemedeki yansımaların azaldığı noktalardır. LnScO_3 'ün kristal eksenleri boyunca $\epsilon_1(\omega)$ sıfır frekans limit sınırlarından tahmin edilen statik dielektrik sabiti, $\epsilon_1(0)$, önemli bir büyüklüktür. LnScO_3 bileşiğin $\epsilon_1(\omega)=0$ 'deki değerleri Çizelge 4.31'de verilmiş olup, Çizelge 4.31'deki değerlerden ve grafiklerden görüldüğü gibi optimal U_{eff} değerinde $\epsilon_1(0)$ 'ın değerleri azalmaktadır. GGA ve GGA+U statik dielektrik sabitleri arasındaki bu küçük fark, bileşiklerin yasak bant aralığını iyileştirmek için uygulanan U_{eff} 'den kaynaklanır.



Şekil 4.59. EuScO_3 ve LaScO_3 bileşiklerinin $\epsilon_1(\omega)$ ve $\epsilon_2(\omega)$ dielektrik fonksiyonları



Şekil 4.60. NdScO_3 ve PrScO_3 bileşiklerinin $\epsilon_1(\omega)$ ve $\epsilon_2(\omega)$ dielektrik fonksiyonları



Şekil 4.61. SmScO₃ ve TbScO₃ bileşiklerinin $\epsilon_1(\omega)$ ve $\epsilon_2(\omega)$ dielektrik fonksiyonları

Çizelge 4.27. Bileşiklerin GGA ve GGA+U ile hesaplanan $\epsilon_2(\omega)$ grafiğinin en yüksek tepe noktalarının enerji değerleri (eV)

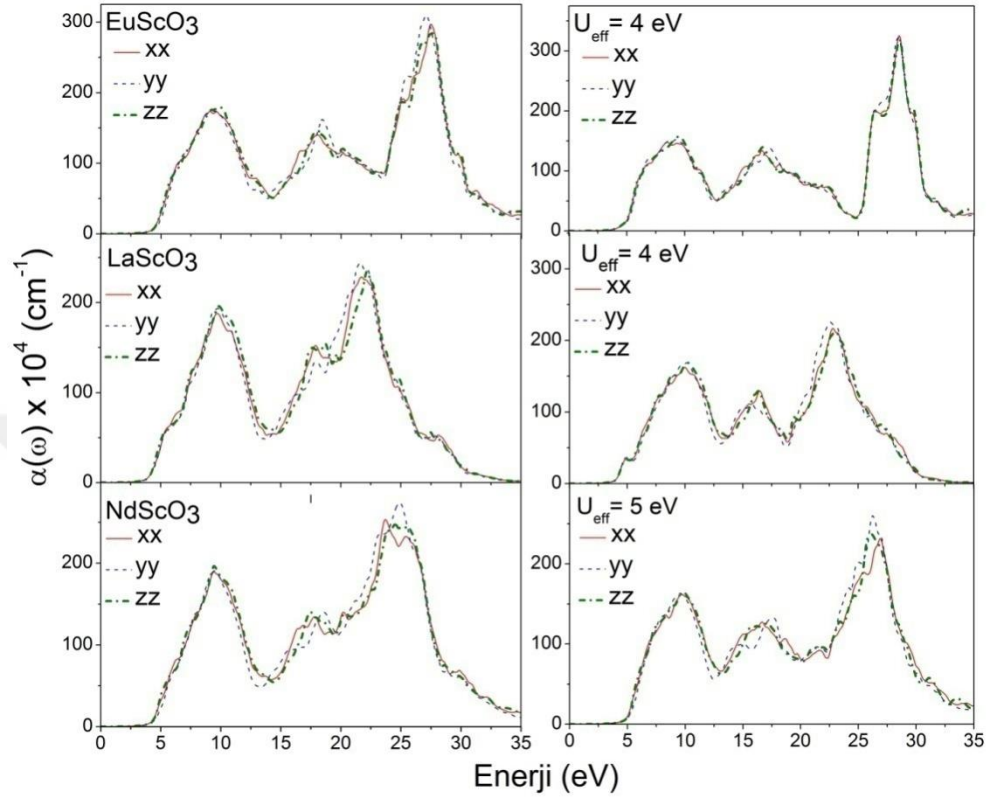
Bileşikler	GGA			GGA+U		
	ϵ_2^{xx}	ϵ_2^{yy}	ϵ_2^{zz}	ϵ_2^{xx}	ϵ_2^{yy}	ϵ_2^{zz}
EuScO ₃	6,24	6,32	5,85	5,98	6,42	5,95
LaScO ₃	7,53	9	7,34	7,40	7,37	7,32
NdScO ₃	7,62	7,62	6,92	6,78	7,06	7,17
PrScO ₃	7,51	7,57	7,03	6,72	7,06	7,13
SmScO ₃	7,83	7,65	7,16	6,82	7,60	7,27
TbScO ₃	8,04	7,74	7,40	6,9	7,64	7,32

Çizelge 4.28. Bileşiklerin GGA ve GGA+U ile hesaplanan statik dielektrik sabitleri

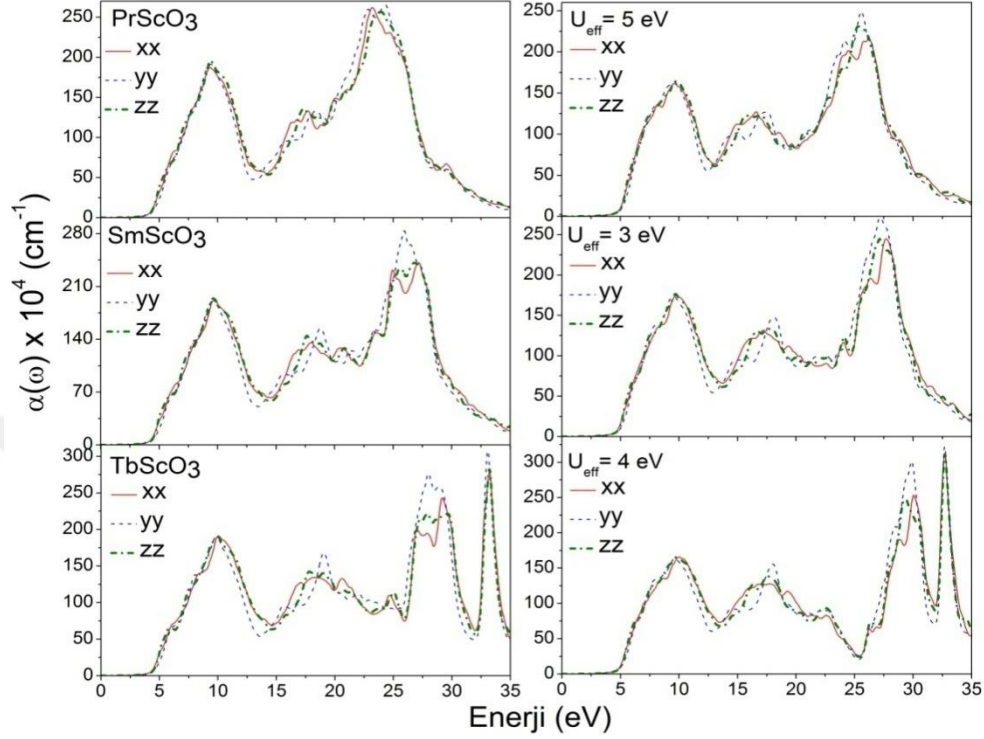
Bileşikler	GGA			GGA+U		
	$\epsilon_1^{xx}(0)$	$\epsilon_1^{yy}(0)$	$\epsilon_1^{zz}(0)$	$\epsilon_1^{xx}(0)$	$\epsilon_1^{yy}(0)$	$\epsilon_1^{zz}(0)$
EuScO ₃	4,97	4,80	5,00	4,44	4,38	4,46
LaScO ₃	4,90	4,78	4,98	4,41	4,31	4,43
NdScO ₃	4,97	4,76	5,03	4,27	4,14	4,30
PrScO ₃	4,99	4,80	5,07	4,29	4,16	4,32
SmScO ₃	4,92	4,98	4,97	4,48	4,31	4,51
TbScO ₃	4,86	4,61	4,89	4,32	4,16	4,33

4.9.2. Optik Soğurma

Bir katı malzemede ışığın soğrulması soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$ ile verilir. LnScO₃ bileşik için soğurma katsayılarının, foton enerjisine karşı değişimleri Şekil 4.62 ve Şekil 4.63’de gösterilmektedir. Bütün bileşiklerin soğurma kenarı optimal U_{eff} ile çok az miktarda büyük enerjiye doğru kaymaktadır. Çünkü optimal U_{eff} değeriyle bileşiklerin yasak enerji aralığı büyümektedir. Optimal U_{eff} ile birlikte soğurmanın şiddeti genel olarak bir miktar artmaktadır. Genel olarak LnScO₃ bileşikleri IR ve görünür bölgede kısmen geçirgenken, morötesi bölgesinde ise kuvvetli soğurmanın olduğu görülmektedir. Bileşikler üç eksen yönünde de yaklaşık soğurma şiddetleri benzer davranış gösterir. EuScO₃, LaScO₃, NdScO₃, PrScO₃, SmScO₃, TbScO₃ bileşikleri için x, y, z yönlerinde soğurma kenarlarının ortalama değerleri $U_{eff} = 0$ eV’ta sırasıyla (4,09), (3,85), (4,11), (3,77), (4,02), (4,37)eV ve GGA+U’da (4,29), (3,99), (4,61), (4,42), (4,41), (4,80) eV’tan oluşur. Bunlara temel soğurma kenarı da denir. Bu soğurma enerji kenarı, valans bandının maksimumu (Γ noktası) ile iletim bandının minimumu (Γ noktası) arasındaki $\Gamma \rightarrow \Gamma$ optik geçişine karşılık gelir. GGA ve GGA+U ’deki soğurma kenarı değeri, deneysel yasak enerji aralığı ile gayet tutarlıdır. Bu bölgedeki farklı pikler, dolu valans bant durumları ile boş iletim bandı durumları arasındaki çeşitli elektronik geçişlere karşılık gelir.



Şekil 4.62. EuScO_3 , LaScO_3 ve NdScO_3 bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da enerjiye bağlı soğurma katsayısı



Şekil 4.63. PrScO₃, SmScO₃ ve TbScO₃ bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da enerjiye bağlı soğurma katsayısı

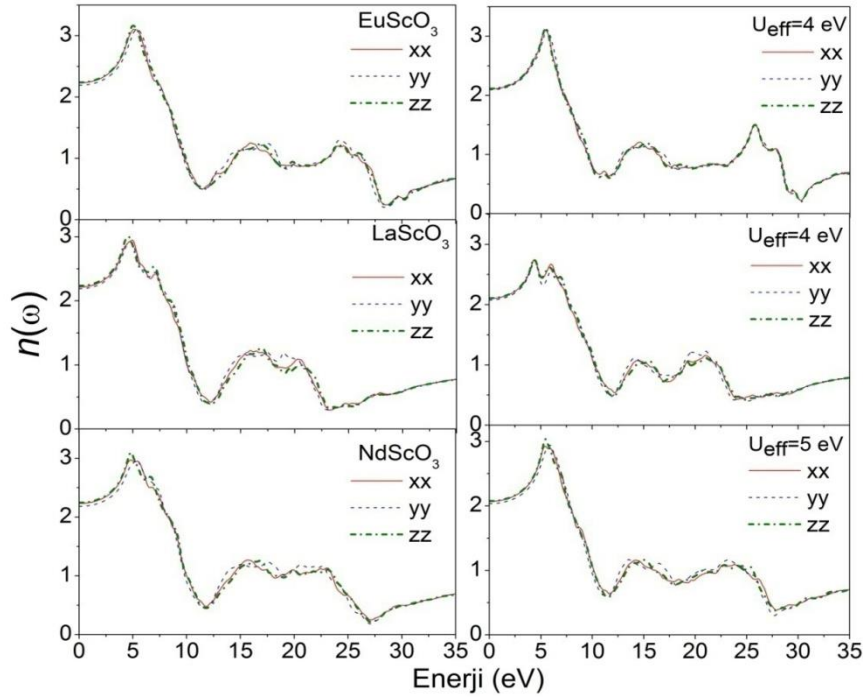
4.9.3. Kırılma İndisi

Kırılma indisi ve yasak bant aralığı, katı malzemelerin optik ve elektronik özelliklerini karakterize eden iki temel özelliktir. Kırılma indisinin enerjiyle bağlı olarak arttığı yerlerde katı malzeme normal dispersiyon, aksi durumda da anormal dispersiyona sergiler. Fotonun enerjisine bağlı olarak GGA ve GGA+U'la hesaplanan kırılma indisi Şekil 4.64 ve Şekil 4.65' de gösterilmiştir. LnScO₃ bileşikleri yaklaşık olarak 5 eV altında normal dispersiyon, 5 eV– 12 eV arasında kırılma indisinin değeri azalma eğiliminde olup anormal dispersiyon sergilemektedir. Bu durum artan enerji değerlerinde normal, anormal, ... şeklinde devam etmektedir. $\omega=0$ ($E(\omega)=0$) durumunda hesaplanan $n(0)$ değerleri Çizelge

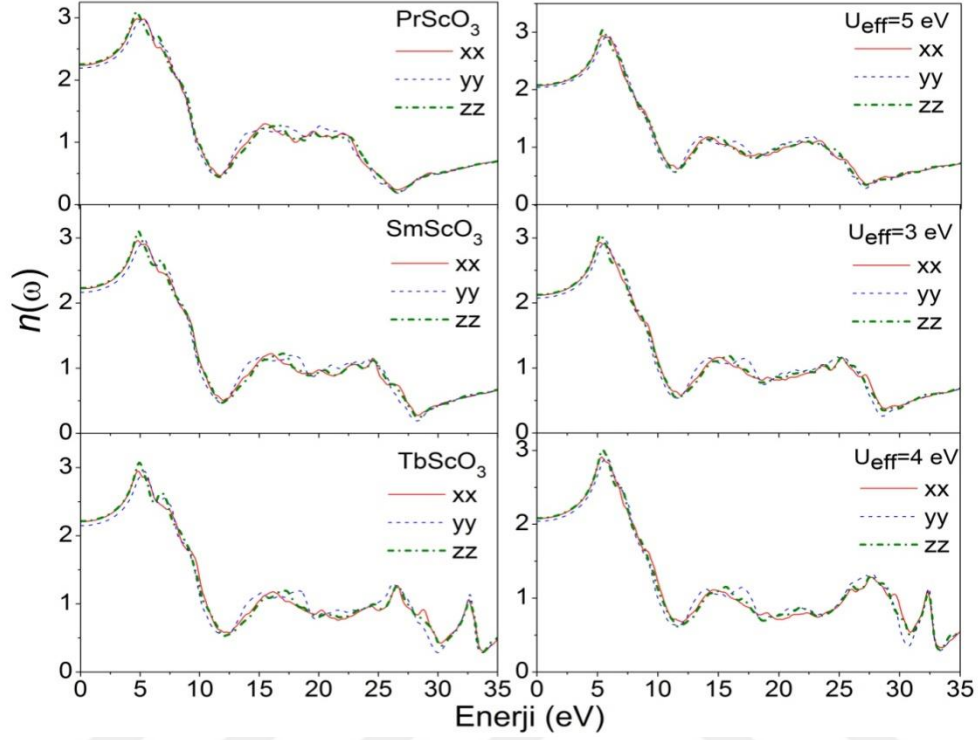
4.32’de verilmiştir. Genel olarak U_{eff} ile kırılma indisinin değerindeki azalış Çizelge 4.32’den görülebilir.

Çizelge 4.29. Bileşiklerin GGA ve GGA+U ile hesaplanan kırılma indisi

Bileşikler	GGA			GGA+U		
	$n_1^{xx}(0)$	$n_1^{yy}(0)$	$n_1^{zz}(0)$	$n_1^{xx}(0)$	$n_1^{yy}(0)$	$n_1^{zz}(0)$
EuScO ₃	2,229	2,192	2,37	2,107	2,093	2,113
LaScO ₃	2,213	2,188	2,233	2,100	2,076	2,105
NdScO ₃	2,230	2,183	2,244	2,068	2,035	2,074
PrScO ₃	2,236	2,192	2,251	2,073	2,041	2,079
SmScO ₃	2,218	2,165	2,229	2,118	2,076	2,124
TbScO ₃	2,205	2,147	2,213	2,078	2,040	2,082



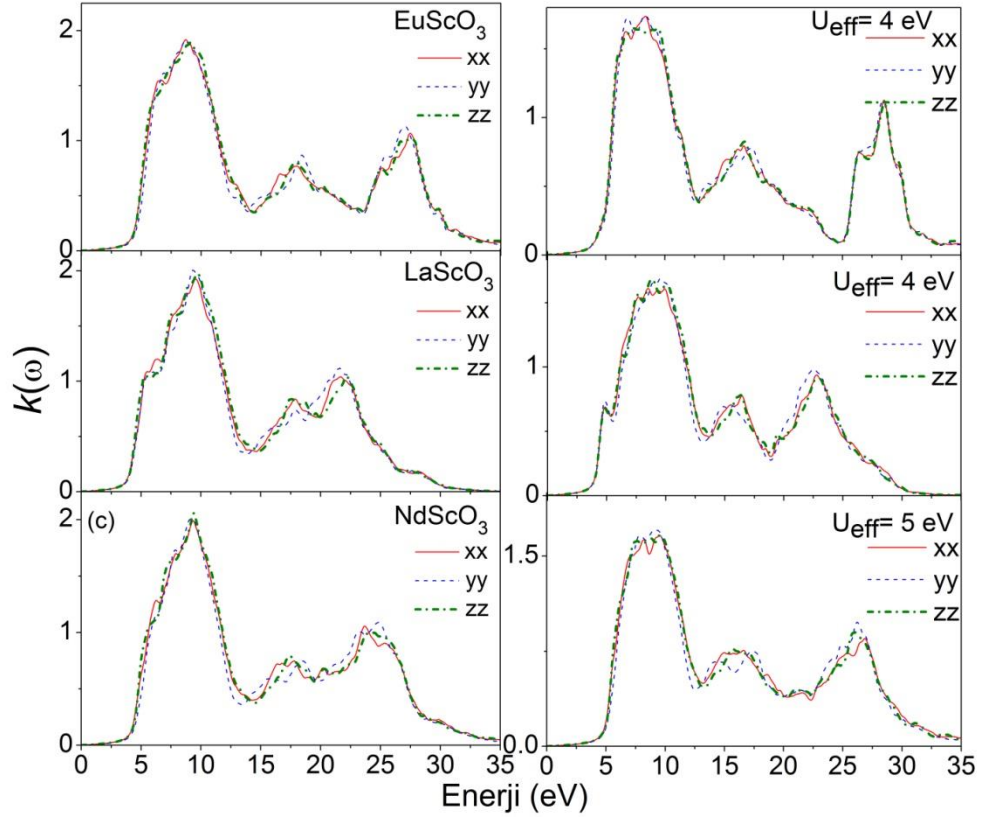
Şekil 4.64. EuScO₃, LaScO₃ ve NdScO₃ bileşiklerinin GGA ve GGA+U’da enerjiye bağlı kırılma indisi



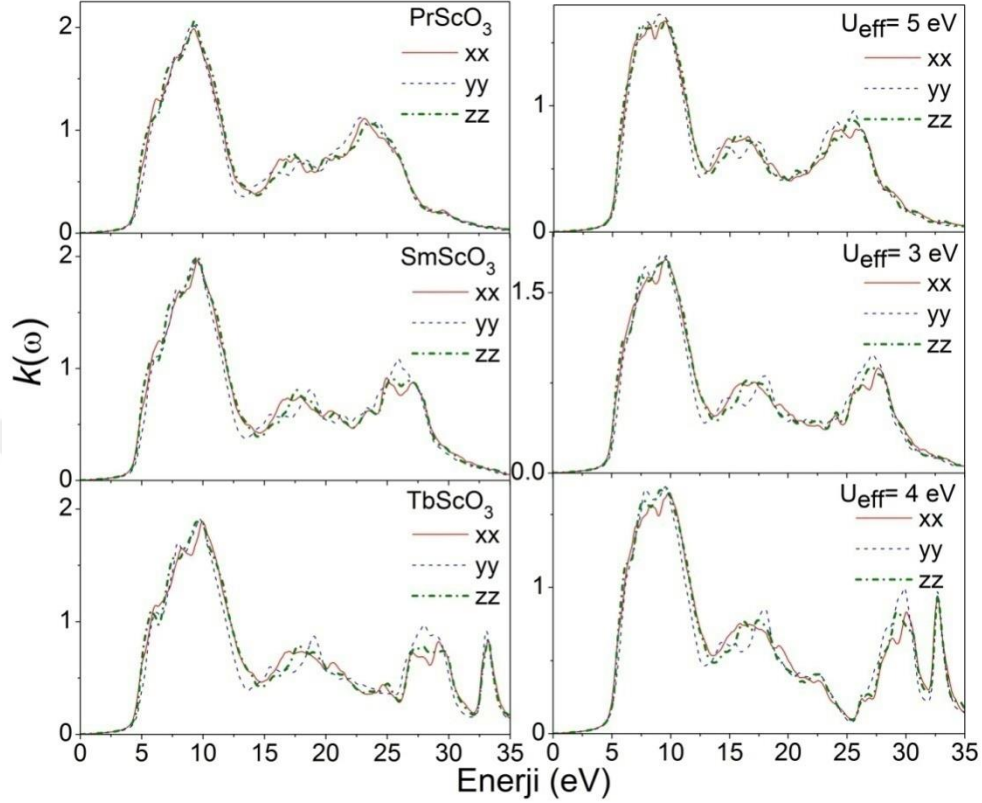
Şekil 4.65. PrScO_3 , SmScO_3 ve TbScO_3 bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da enerjiye bağlı kırılma indisi

4.9.4. Sönüm Katsayısı

Sönüm katsayısı $k(\omega)$, ortamın soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$ ile doğru orantılıdır. LnScO_3 bileşiklerinin kristal eksenleri boyunca GGA ve GGA+U yaklaşımıyla hesaplanan sönüm katsayısı Şekil 4.66 ve 4.67'de gösterilmektedir. LnScO_3 birleşik için genel olarak 3-30 eV arası sönüm bölgesine karşılık gelmektedir. Sönüm katsayısı GGA ve GGA+U hesaplarında enerjiye bağlı olarak benzer davranış gösterirler. 30 eV'den sonra sönüm katsayısı sıfıra yaklaşmaktadır.



Şekil 4.66. EuScO_3 , LaScO_3 ve NdScO_3 bileşiklerinin $U_{\text{eff}} = 0$ eV 'ta ve GGA+U'da enerjiye bağlı sönüm katsayısı

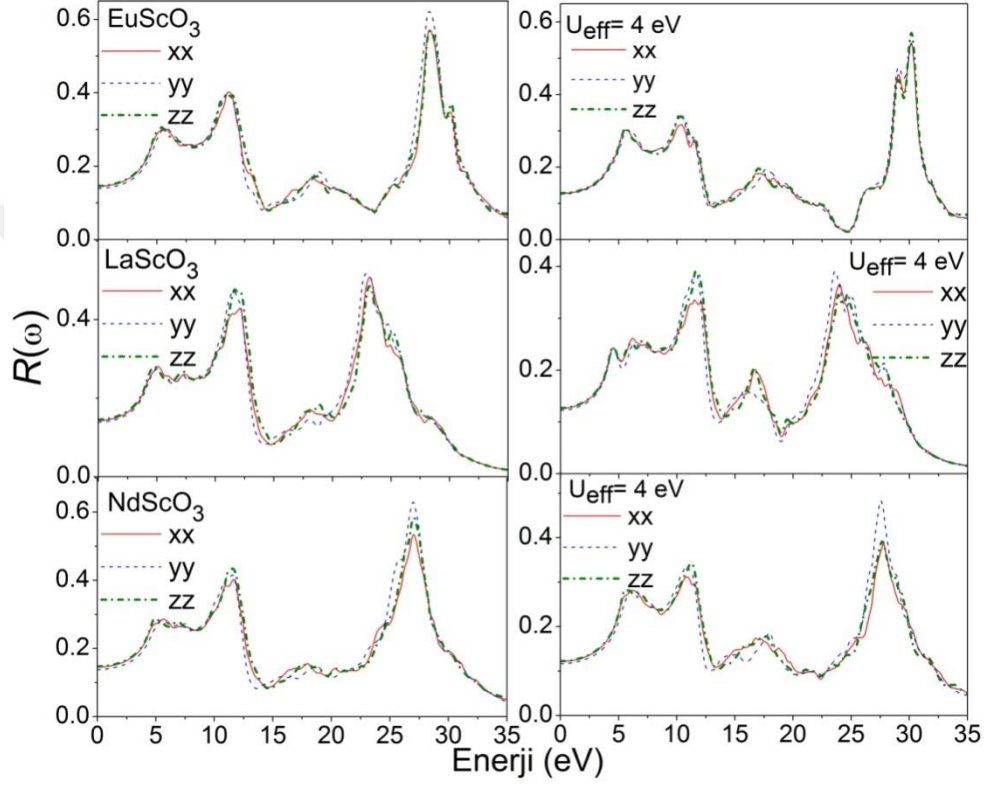


Şekil 4.67. PrScO_3 , SmScO_3 ve TbScO_3 bileşiklerinin $U_{\text{eff}} = 0$ eV 'ta ve GGA+U'da enerjiye bağlı sönüm katsayısı

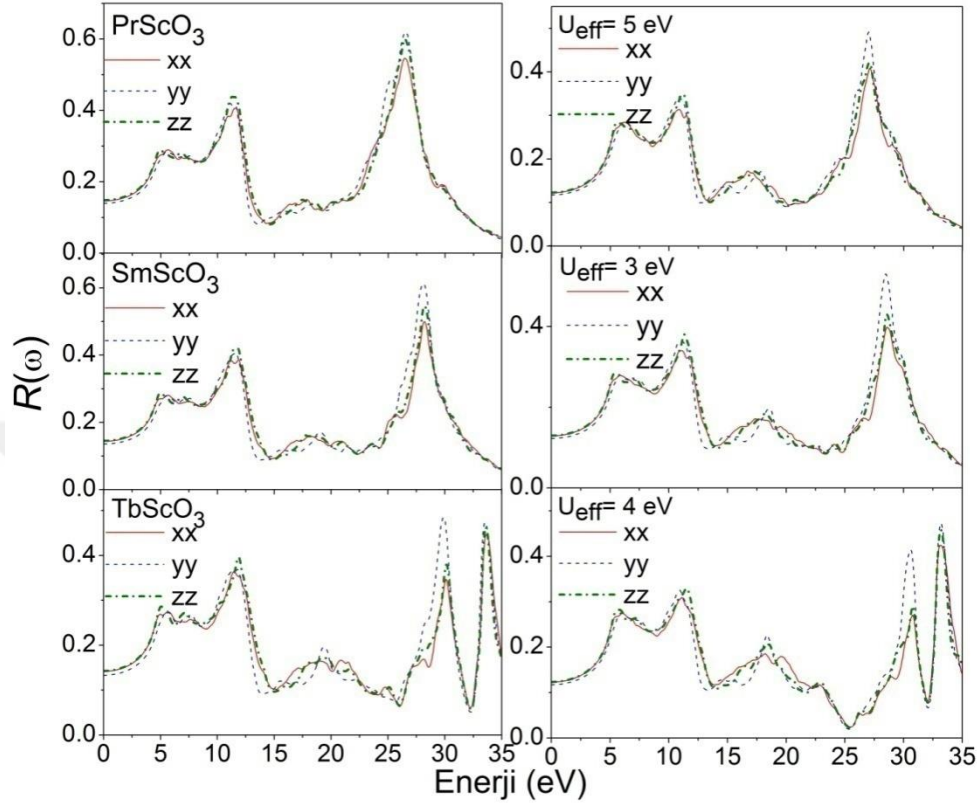
4.9.5. Optik Yansıtma Katsayısı

LnScO_3 bileşikleri için IR'den morötesi spektral bölgeye kadar hesaplanan yansıtma katsayısı Şekil 4.68-69'da fotonun enerjisine bağlı olarak değişimi verilmektedir. Yansıtma katsayısı kristal eksenlerine bağlı olarak yaklaşık 3-14 eV ve 25-33 eV enerji aralığında değişmektedir. 14 - 25 eV değeri arasında yansıtma katsayısı enerjiyle azalmaktadır. Bileşiklerin hepsi kızılötesi ve görünür bölgede yaklaşık % 15 civarında ışığı yansıtmaktadır. Bütün bileşikler için $R(\omega)$ 'nin maksimum değerleri GGA ve GGA+U'da yaklaşık olarak 11 eV ve 30 eV'de gerçekleşmiştir. xx, yy, zz bileşenlerinin yaklaşık 11 eV'deki maksimum $R(\omega)$ ortalama değerleri GGA (GGA+U); EuScO_3 için %40 (%33), LaScO_3 için %45

(%35), NdScO_3 için %40 (%32), PrScO_3 %40 (%34), SmScO_3 %40 (%35), TbScO_3 %35 (%31) olarak hesaplandı. GGA+U hesapları maksimum yansıma şiddetini azaltmaktadır.



Şekil 4.68. EuScO_3 , LaScO_3 ve NdScO_3 bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da enerjiye bağlı yansıtma katsayısı

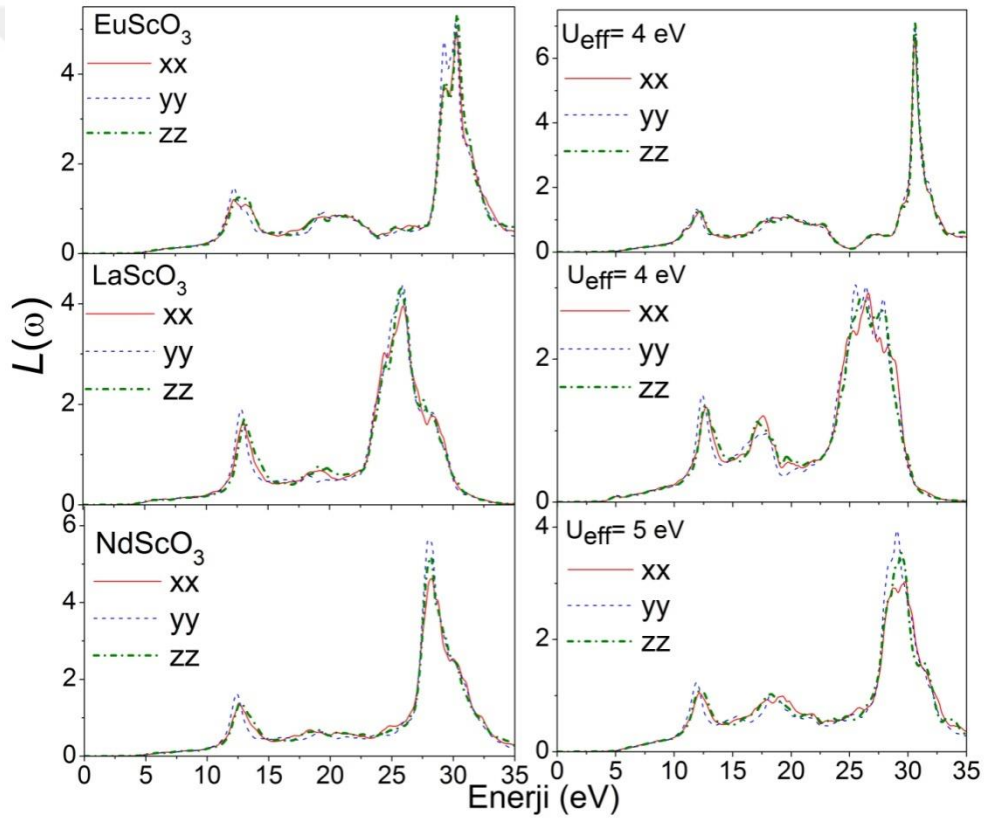


Şekil 4.69. PrScO_3 , SmScO_3 ve TbScO_3 bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da enerjiye bağlı yansıma katsayısı

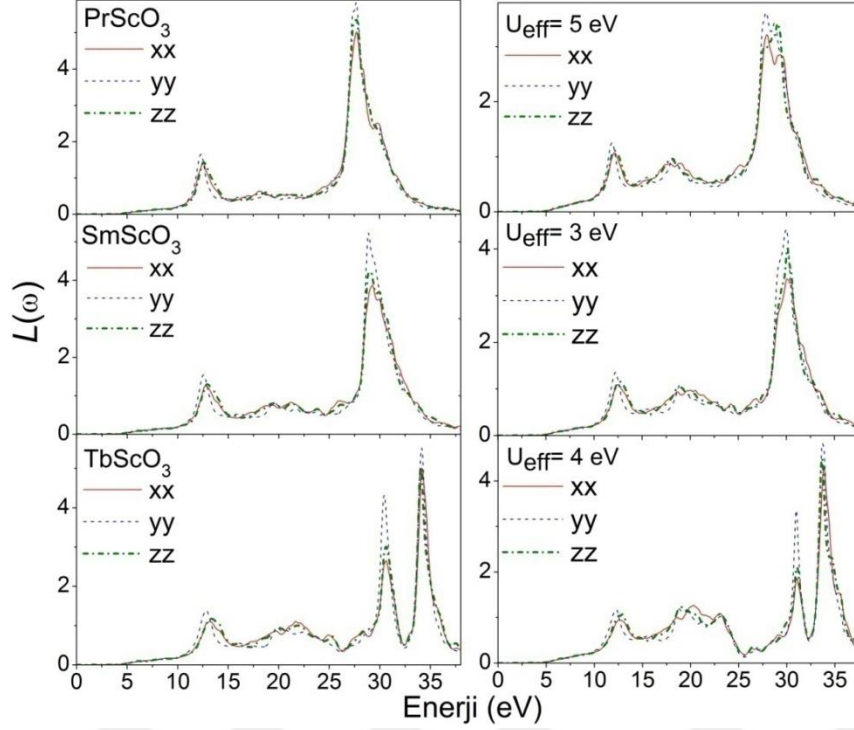
4.9.6. Enerji Kayıp Fonksiyonu

Enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$, homojen bir dielektrik malzemeden geçen hızlı bir elektronun enerji kaybını tanımlayan fiziksel bir parametredir. $L(\omega)$ eğrisindeki baskın pik değerlerinin değerlilik elektronlarının ortak salınımlarına karşılık gelen bir enerji (frekans) değeri vardır. Bu enerji (frekans), plazmon enerjisi (frekansı) olarak adlandırılır. $L(\omega)$ eğrisindeki baskın pik değerleri plazmon rezonansı ile ilişkili bir karakteristik gösterir. $\epsilon_1(\omega)$ eğrisindeki $\epsilon_1(\omega)$ değerinin sıfır olduğu noktalarda bir plazmon rezonansı oluşabilir. Ancak bu bir plazmon salınımlarının oluşması için yeterli bir şart değildir. Deneyimler göstermiştir ki $L(\omega)$ maksimum değerinin, $L(\omega)$ tepe bölgesinde $\epsilon_1(\omega)$ ve $\epsilon_2(\omega)$ 'nin sıfır olduğu

yerlerde plazma rezonansına karşılık gelmektedir. Bununla birlikte, $\epsilon_1(\omega)$, yani $\epsilon_1(\omega) = 0$ içindeki bir kök plazmon rezonansı verebilir, ancak bu plazmon rezonansı için yeterli bir durum değildir. Plazmon enerjisi, $\epsilon_1(\omega)$ 'nin pozitif bir eğimle sıfırdan geçtiği noktada meydana gelen maksimum noktası olarak alınabilir. Şekil 4.70 ve Şekil 4.71 LnScO_3 kristallerinin enerji kayıp fonksiyonlarının grafiklerini göstermektedir. $L(\omega)$ spektrumunun plazmon enerjileri belirlenmiş olup, plazmon enerji değerleri Çizelge 4.33'de verilmiştir.



Şekil 4.70. EuScO_3 , LaScO_3 ve NdScO_3 bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da enerjiye bağlı enerji kayıp fonksiyonu



Şekil 4.71. PrScO_3 , SmScO_3 ve TbScO_3 bileşiklerinin GGA ve GGA+U'da enerjiye bağlı enerji kayıp fonksiyonu

Çizelge 4.30. Bileşiklerin enerji kayıp fonksiyonlarının GGA ve GGA+U hesaplanmasından belirlenen plazmon enerjileri (eV)

Bileşikler	GGA			GGA+U		
	$L(\omega)^{xx}$	$L(\omega)^{yy}$	$L(\omega)^{zz}$	$L(\omega)^{xx}$	$L(\omega)^{yy}$	$L(\omega)^{zz}$
EuScO_3	30,299	30,221	30,325	30,530	30,556	30,556
LaScO_3	25,922	25,922	25,837	26,593	25,499	25,920
NdScO_3	28,232	27,985	28,161	29,747	29,047	29,397
PrScO_3	27,723	27,654	27,689	27,942	27,875	29,063
SmScO_3	29,234	28,862	28,937	30,045	29,971	30,120
TbScO_3	34,176	34,122	34,042	33,847	33,715	33,662

Çizelge 4.33'ten Hubbard U parametresi eklenerek yapılan hesaplamaların bileşiklerin plazmon enerji değerlerinde küçük farklar yaratmıştır.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, VASP yazılım programı kullanılarak GGA ve GGA+U yaklaşımları çerçevesinde ortorombik yapıdaki lantanit skandiyum LnScO_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}$) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik, dinamik ve optik özellikleri detaylı olarak araştırılmıştır. Fonon ve termodinamik özelliklerin hesaplanmasında ise VASP-PHONON yazılım kodu beraber kullanılmıştır. Bu çalışmayla;

- LnScO_3 bileşiklerin geometrik optimizasyonu yapılarak yapısal parametreleri belirlenmiştir. Tüm bileşikler için yüzde hata oranı %1 altındadır. GGA+U ile yapılan hesaplamalarda örgü parametrelerinin U_{eff} değerinin artışına paralel olarak örgü sabitleri lineer olarak artmaktadır.
- Efektif U değerine bağlı olarak SmScO_3 ve TbScO_3 bileşikleri dışındaki LnScO_3 bileşiklerinin oktahedral eğilim açıları doğrusal olarak artmaktadır. Özelliklerini araştırdığımız LnScO_3 bileşiklerinde ($U_{\text{eff}} = 0$), daha küçük iyonik yarıçaplı nadir toprak iyonlarına sahip bileşikler, daha büyük eğilim açıları ve dolayısıyla kristal yapılarında daha büyük eğilim distorsiyon göstermişlerdir. [101] yönü etrafındaki oktahedral eğilim açısının büyüklüğü, tüm U_{eff} değerlerinde [010] yönü etrafındaki oktahedral eğilim açısı değerinden daha büyüktür. Çünkü [010] yönündeki eğilim açısı ac -düzleminde distorsiyon tarafından etkilenen oksijen iyonlarını içermektedir.
- Bileşiklere ait bağ uzunlukları ve iyonik yarıçaplar kullanılarak ayrı ayrı elde edilen Goldschmidt tolerans faktörleri, literatürde ortorombik perovskit yapılara ait olan değer aralığı ile uyumludur. Goldschmidt tolerans faktörü U_{eff} değeri arttıkça ($\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ve Sm) ScO_3 bileşiklerinde azalma eğiliminde olurken, (Eu ve Tb) ScO_3 bileşiklerinde artmaktadır.

- Ortalama $\langle \text{Ln-O} \rangle$ bağ uzunluğunun büyüklüğü, Ln^{+3} iyonik yarıçapına bağlı olarak $\text{La} > \text{Pr} > \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Eu} > \text{Tb}$ şeklinde sıralanmıştır. Hesaplanan tüm bileşikler için ortalama bağ uzunlukları $\langle \text{Sc-O} \rangle$ değerleri birbirine çok yakındır. Sc-O ve Ln-O bağ uzunluklarındaki nispi artış, artan U_{eff} ile hem ortorombik distorsiyonun hem de bağ kuvvetinin azaldığını göstermektedir.
- Elektronik yasak enerji bant aralıkları hesaplamaları, LnScO_3 bileşiklerinin iletim bandının minimum noktası ile valans bandının maksimum noktası birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri Γ - Γ noktasına düşmesinden dolayı, bu bileşikler doğrudan bant aralığına sahiptir. Tüm bileşikler için $U_{\text{eff}} = 0$ -10 eV aralığında bant aralığı Γ - Γ noktasındadır.
- $U_{\text{eff}} = 0$ 'da hesaplanan bant aralıkları EuScO_3 , LaScO_3 , NdScO_3 , PrScO_3 , SmScO_3 , TbScO_3 bileşikleri için sırasıyla 4,55 eV, 3,79eV, 4,19 eV, 4,16 eV, 4,25 eV, 4,32 eV'tur. Bant aralığının değişiminden belirlediğimiz U_{eff} değeri optimal olduğunda $U_{\text{eff}} = 5$ eV (Nd, PrScO_3), 4 eV (Eu, La, TbScO_3) ve 3 eV (SmScO_3), LnScO_3 bileşiklerinin hesaplanan elektronik bant aralığı değerleri, nadir toprak elementlerinin bileşiklerine bağlı olarak deneysel bant aralığına belirli bir oranda yaklaşmaktadır.
- GGA+U yaklaşımında bütün bileşikler için yasak enerji bant aralığı optimal olarak belirlediğimiz U_{eff} değerine kadar artmakta, sonra azalma eğilimi göstermektedir. Elektronik bant aralıklarının değeri göz önünde bulundurulduğunda söz konusu bileşiklerin yalıtkan bir doğaya sahip oldukları söylenebilir.
- LnScO_3 bileşiklerinin Fermi seviyesi altındaki valans bandında Sc-*d* ve O-*p* orbitallerinin durumları baskın olup, iletim bandlarında ise Ln-*d* ve Sc-*d* orbitalleri etkinlik göstermektedir. Bütün bileşikler için valans bandında Sc-*d* ve O-*p* hibritleşmesi gözlemlenmiştir. Nadir toprak (Ln) 5*d* durumları bu hibritleşmeye bir miktar katkıda bulunur.

- PDOS ve DOS hesaplamalarının analizi Fermi seviyesine yakın durumlarının en çok O-*p* karakterini sahip oldukları ve iletim bandının alt kısımlarında Sc-*d* durumlarının ve daha az olarak Ln-*d* bileşenlerinin etkin olduğu gözlemlendi.
- Elektronik yük dağılımı ve PDOS hesaplama sonuçları, LnScO₃ bileşiklerinin bağlanma davranışının kovalent ve iyonik doğanın bir kombinasyonu olduğunu göstermektedir. Sonuçlar, Hubbard U parametresinin LnScO₃ bileşiklerinin elektronik özelliklerini açıklanmasında çok önemli bir rol oynadığını göstermektedir.
- Hesaplanan elastik sabitler, ortorombik kristal yapıları için Born kararlılık kriterlerini sağladığı ve dolayısıyla bütün bileşiklerin mekanik olarak kararlıdır.
- B_H/G_H değerleri bütün bileşiklerin sünek özellikte olduğunu göstermiştir. Bileşiklerin Poisson oranları, EuScO₃ bileşikleri haricindeki diğer bileşiklerin iyonik, EuScO₃ ise metalik karakterde olduğunu göstermiştir.
- LnScO₃ bileşiklerin {001}, {010} ve {100} kayma düzlemleri, sıkıştırılabilirlik ve kayma anizotropik faktör değerleri göstermektedir ki LnScO₃ bileşikleri anizotropiktir.
- LnScO₃ bileşiklerinin BEC tensörleri hem GGA hem de GGA+U yaklaşımıyla yapılan hesaplamalarda BEC değerleri atomların yük değerlerinden büyük olmakla beraber GGA+U yaklaşımıyla yapılan hesaplamalarda BEC değerlerinin nominal değerlere yaklaştığı gözlemlendi. BEC değeri, Ln-O ve Sc-O bağı boyunca güçlü bir dinamik yük aktarımının olduğunu ve Ln-O ve Sc-O bağının karışık bir iyonik-kovalent yapıya sahip olduğunu gösterdi. BEC'in büyük değerleri, Ln 5*d* – O 2*p* ve Sc 3*d* – O 2*p* durumları arasında hibritleşme olduğunu doğrulamaktadır.

- LnScO_3 bileşiklerinin Gamma noktasında simetri tiplerine karşılık gelen kiplerin sayısı ve frekans değerleri bulundu ve Gamma noktasındaki kiplerin R ve IR'de aktif olup olmadıkları belirlendi. Fonon dağılım eğrilerinde yumuşak (negatif) kipler bulunmamakta olup, bu durum bileşiklerin dinamik olarak kararlı olduklarını göstermektedir.
- Fonon hesaplamaları için elde edilen PDOS ve DOS grafiklerinden bütün bileşikler için etkinlik aralığının 0-20 THz aralığında olduğu gözlemlendi. LnScO_3 bileşiklerinin fonon PDOS grafiklerinde Ln atomlarının etkinlikleri yaklaşık 0-5 THz aralığındadır. Bütün bileşikler için O atomları yaklaşık 0-20 THz aralığında geniş bir spektrumlarda yer kaplamaktadır. EuScO_3 ve LaScO_3 bileşikleri için Sc atomları yaklaşık 5-10 THz aralığında, diğer bileşiklerde ise yaklaşık 5-14 THz aralığında etkinlik göstermektedir.
- Fonon DOS dağılımı kullanarak bileşiklerin termodinamik özellikleri hesaplandı. Entropi sonuçları incelendiğinde bütün bileşiklerin entropi artışına en büyük katkının O atomundan geldiği görülmektedir. $U_{\text{eff}} = 0$ eV ve yaklaşık 1000 K'de kristallerin entropi büyüklükleri $\text{EuScO}_3 > \text{LaScO}_3 > \text{PrScO}_3 > \text{SmScO}_3 > \text{NdScO}_3 > \text{TbScO}_3$ şeklindedir.
- Isı kapasite değerleri bütün bileşikler için 400 K'e kadar hızlı artış göstermekte olup, yaklaşık 800 K'den sonra ise değişim hızı düşerek klasik Dulong-Petit limitine ulaşmaktadırlar. Düşük sıcaklık bölgesinde ısı kapasitesi $\sim T^3$ ile orantılıdır.
- İç enerjiye en büyük katkı O atomundan gelmektedir ve Ln atomlarının iç enerji değerleri Sc atomunun iç enerjisiyle yaklaşık olarak aynı değerlere sahiptir.
- LnScO_3 bileşiklerinin optik hesaplamalarından, bileşiklerin 4-30 eV enerji aralığında valans banttan iletim bandına farklı enerji değerlerinde optik geçişlerin olduğu yerlerde pikler oluşmuştur. Fermi seviyesinin hemen

altındaki değerlik bandından (O-*p*, Ln-*d* ve Sc-*d*), iletim bandına (Ln-*d* ve Sc-*d*) optik geçişlerin yaklaşık 4-8 eV aralığında olmaktadır.

- LnScO₃ bileşiklerinin soğurma kenarları, hesaplanan elektronik yasak bant aralığının değerleriyle uyumludur. Yapılan kırılma indisi hesaplamalarından elde edilen grafiklerde bileşiklerinin yaklaşık olarak 5 eV altında normal dispersiyon, 5 eV – 12 eV aralığında ise anormal dispersiyon sergilendiği belirlendi. Bütün bileşikler için optik yansıtma katsayısının maksimum değerlerinin yaklaşık 11 eV ve 30 eV’de gerçekleştiği gözlemlendi.
- Hesaplanan tüm fiziksel büyüklükler literatürdeki mevcut deneysel ve teorik değerlerle karşılaştırılmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada belirlenen fiziksel büyüklükler literatüre önemli katkılar sunmuştur. Bu çalışmanın, nadir toprak skandiyum LnScO₃ bileşiklerinin fiziksel özellikleri üzerine deneysel ve teorik çalışmaları teşvik edeceğini umuyoruz.

LnScO₃ bileşiklerinin elektronik, dielektrik ve optik uygulamalar için kullanılanmaya aday yalıtkan malzemelerdir. Bu çalışmada kullandığımız yöntemleri göz önünde bulundurulursa, LnScO₃ bileşiklerinin elektronik yasak bant aralığını deneysel değerlere daha yakın hesaplayacak yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Heyd, Scuseria ve Ernzerhof (HSE) ve kuazi-parçaçıyaklaşımı (GW) gibi hibrit yöntemler veya *d* ve *f* elektronlarındaki yüksek korelasyonu daha iyi tanımlayan yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca, sonuçların iyileştirilmesi için klasik birim hücre yerine çok fazla atomun barındıran süper hücreler kullanılabilir. Fakat hibrit yöntemler ve süper hücrelerde oluşan sistemler üzerinde yapılacak hesaplamalar RAM kapasitesi ve işlemci hızı yüksek süper bilgisayarlara (iş istasyonlarına) ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu tez çalışmasında ortorombik LnScO₃ bileşikleri üzerine yapılan araştırmalardan bir kısmı bilimsel toplantılarda sunulmuştur:

- F. H GEÇİT& S. CABUK, DFT - Electronic properties of some rare-earth scandates : Ab initio study, Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi (2017) .
- F. H GEÇİT& S. CABUK, DFT - First- principles Calculations on the Mechanical Properties of LnScO_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Pr}$) Compounds, Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi(2017) .
- F. H GEÇİT& S. CABUK, DFT - Electronic and mechanical properties of NdScO_3 compound: GGA+U study, Türk Fizik Derneği 34. Uluslararası Fizik Kongresi, BODRUM, TÜRKİYE 5-9 Eylül 2018, pp. 469.
- F. H GEÇİT& S. CABUK, DFT -Lattice Dynamics and thermodynamic properties of SmScO_3 , Türk Fizik Derneği 34. Uluslararası Fizik Kongresi, BODRUM, TÜRKİYE 5-9 Eylül 2018, pp. 482.
- Türk Fizik Derneği 34. Uluslararası Fizik Kongresinde, ‘Electronic and mechanical properties of NdScO_3 compound: GGA+U study’ ve ‘Lattice Dynamics and thermodynamic properties of SmScO_3 ’ olarak iki ana başlık altında sergilenen posterler Türk Fizik Derneği 2019 Yılı Engin Abat En İyi Kuramsal Poster Bildiri Ödülünü almaya hak kazanmıştır.

Makale: -“Structure and electronic properties of LnScO_3 compounds: A GGA + U calculation” adlı makale SCI kapsamındaki bir bilimsel dergide hakemlerin incelemesi altındadır.

KAYNAKLAR

- Ahmed, S., Ahmad, R., Asadabadi, S. J., Ali, Z., Ahmad, I., 2018. "First Principle Studies of Structural, Magnetic and Elastic Properties of Orthorhombic Rare-Earth Diaurides Intermetallics RAu_2 ($R = La, Ce, Pr$ and Eu)". *Materials Chemistry and Physics* 212: 44-50.
- Al-Qaisi, S., Abu-Jafar, M. S., Gopir, G. K., Ahmed, R., Omran, S. B., Jaradat, R., Dahliah, D., Khenata, R., 2017. "Structural, elastic, mechanical and thermodynamic properties of Terbiumoxide: First-principles investigations". *Results in Physics* (7):709–714.
- Arima, T., Tokura, Y., Torrance, J. B., 1993. "Variation of optical Gaps in Perovskite-Type 3d Transition-Metal Oxides". *Physical Review B*: 48, 17006.
- Azam, S., Rezhak, A.H., 2014. "Theoretical calculations for MUO_3 ($M = Na; K; Rb$): DFT+U Study". *Journal of Organometallic Chemistry* 766:22-33.
- Balamurugan, S., Rodewald, U. C., Harmening, T., Wüllen, L. V., Mohr, D., Deters, H., Eckert, H., Pöttgen, R., 2010. "PbO / PbF_2 Flux Growth of $YScO_3$ and $LaScO_3$ Single Crystals – Structure and Solid-State NMR Spectroscopy. *Z. Naturforsch.* 65b: 1199 – 1205.
- Behzad, S., 2016. "First principles study of electronic properties, inter band transitions and electron energy loss of α -graphyne". *Computational Materials Science* 155:224–234.
- Benchehima, M., Abid, H., Sadoun, A., Chaouche, A. C., 2018." Optoelectronic Properties of Aluminum Bismuth Antimony Ternary Alloys for Optical Telecommunication Applications: First Principles Calculation". *Computational Materials Science* 155 :224–234.
- Bester, G., 2008. "Electronic Excitations in Nanostructures: An Empirical Pseudopotential Based Approach. *Journal of Physics*". *Condensed Matter* 21(2): 023202.

- Bezzerrouk M. A., Hassan, M., Baghdad, R., Reguieg, S., Bousmaha, M., Kharroubi, B., Bouhafs, B., 2015. "Thermodynamic, structural and electronic, properties of SnO_2 : By GGA and GGA + transblaha- modified Becke–Johnson (TB-mBJ) calculation":S0749-6036(15)00244-X.
- Blöchl, P. E., Först, C. J., Schimpl, J., 2003. "Projector Augmented Wave Method: Ab Initio Molecular Dynamics with Full Wave Functions". *Bulletin Materials Science* Vol. 26: No. 1: pp. 33–41.
- Castleton, C.W.M., Kullgren, J., Hermansson, K., 2007."Tunnig LDA+U for electron localization and structure at oxygen vacancies in ceria". *The Journal of Chemical Physics* 127: 244704.
- Chaix-Pluchery, O. And Kreisel, J., 2011. "Raman Scattering of Perovskite SmScO_3 and NdScO_3 Single Crystals. Phase Transitions". 84:5-6, 542-554.
- Chang, T. C., Habitz, P., Pittel, B., Schwarz, H. E., A., 1974. "Accuracy and Limitations of the Pseudopotential Method". *Theoretical Chemistry. Acta (Berl)* : 34,263-275.
- Chaouche, A. C., Lachebi, A., Abid, H., Benchehima, M., Driz, M., 2019. "First Principles Investigation of Ternary two dimensional (2D) $\text{Al}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ Monolayer Alloys". *Super lattices and Microstructures* 130:249–257.
- Chen, M. And Weng, F. 2012. "Kramers-Kronig analysis of leaf refractive index with the Prospect leaf optical property model". *Journal of Geophysical Research* Vol 117: D18106.
- Choudhary, K., Tavazza, F., 2019. "Convergence and Machine Learning Predictions of Monkhorst- Pack k-points and Plane-wavecut-off in high-through put DFT Calculations". *Computational Material Science* 161: 300.
- Christen, H. M., Jellison Jr, G. E., Ohkubo, I., Huang, S., Reeves, M. E., Cicerella, E., Freeouf, J. L., Jia, Y., Schlom, D. G., 2006. "Dielectric and Optical Properties of Epitaxial Rare-Earth Scandate Films and Their Crystallization Behavior". *Applied Physics Letters* 88: 262906.

- Chung, D.H., Buessem, W.R., “Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound”, 1968. Vol 2, p. 217.
- Cicerella, E. “Dielectric functions and optical bandgaps of high-K dielectrics by far ultraviolet spectroscopic ellipsometry”, PhD Thesis, OGI School of Science & Engineering at Oregon Health & Science University, 2006.
- Clark, J. B., Richter, P. W., Toit, L. D., 1978. *Soild State Chemistry* 23: (1-2) 29.
- Coh, S., Heeg, T., Haeni, J. H., Biegalski, M. D., Lettieri, J., Edge, L. F., O’Brien, K. E., Bernhagen, M., Reiche, P., Uecker, R., Troler-McKinstry, S., Schlom, D. G., Vanderbilt, D., 2010. “Si-compatible candidates for high-dielectrics with the Pbnm perovskite structure”. *Physical Review B*:82, 064101.
- Çiftçi, Y. Ö., Ergün, A. H., Çolakoğlu, K., Deligöz, E., 2013. “First principles LDA+U and GGA+U study of HfO₂: Dependence on the effective U parameter”. *Gazi University Journal of Science GU J Science* 27(1):627-636.
- Debye, P., 1912, *Ann. Physics*: 39,789.
- Derks, C., Kuepper, K., Raekers, M., Postnikov, A.V., Uecker, R., Yang, W. L., Neumann, M., 2012. “Band-Gap Variation in RScO₃ (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, and Dy): X-ray Absorption and O K-edge X-ray Emission Spectroscopies”. *Physical Review B* : 86, 155124.
- Dimian, A. C., Bildea, C. S., Kiss, A. A., 2014. “Generalised Computational Methods in Thermodynamics. Integrated Design and Simulation of Chemical Processes”. 157–200.
- Dudarev, S.L., Bottom, G.A., Savrosov, S.Y., Humphreys, A.P., Sutton, A.P., 1998. “Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study”. *Physical Review B*: 57,1505-1509.
- Eisa, M. H., 2019. “Electronic structure and optical properties of Cdco-doped wurtizte GaN exposed from first principles study”. *Results in Physics* 13: 102330.

Feiguin, A.E., 2009.

<https://web.northeastern.edu/afeiguin/phys5870/phys5870/node31.html>.

Filippi, C., Gonze, X., Umrigar, C. J., 1996. "Generalized Gradient Approximations to Density Functional Theory: Comparison with Exact Results". *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory Theoretical and Computational Chemistry* Vol. 4.

Gajdos, M., Hummer, K., Kresse, G., Furthmüller, J., Bechstedt, F. 2006. "Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology". *Physical Review B*: 73. 045112-9.

Ganguli, N. and Kelly, P. J., 2014. "Tuning ferromagnetism at interfaces between insulating perovskite oxides". arXiv:1409.4554v1 [cond-mat.mtrl-sci].

Geller, S., 1957. "Crystallographic Studies of Perovskite-Like Compounds IV. Rare Earth Scandates Vanadites, Gallates, Orthochromites". *Acta Crystallographica* 10: 243.

Gesing, T. M., Uecker, R., Buhl, J. C., 2009. "Refinement of the Crystal Structure of Praseodymium Orthoscamdate PrScO_3 ". *Z. Kristallographie NCS* 224: 365-366.

Hafner, J., Kresse, G., 1997. "The Vienna AB-Initio Simulation Program VASP: An Efficient and Versatile Tool for Studying the Structural, Dynamic, and Electronic Properties of Materials". *Properties of Complex Inorganic Solids* :69–82.doi:10.1007/978-1-4615-5943-6_10

Halilov, S. V., Fornari, M., Singh, D. J., 2004. "Lattice instabilities and ferroelectricity in AScO_3 perovskite alloys". *Physical Review B*: 69, 174107.

He, J. And Franchini, C., 2012. "Screened Hybrid Functional Applied to $3d^0 \rightarrow 3d^8$ Transition-Metal Perovskites LaMO_3 (M = Sc-Cu): Influence of the Exchange Mixing Parameter on the Structural, Electronic, and Magnetic Properties". *Physical Review B*: 86, 235117.

- He, L., Liu, F., Hautier, G., Oliveira, M. J. T., Marques, M. A. L., Vila, F. D., Rehr, J.J., Rignanese, G. M., Zhou, A., 2013. "Accuracy of Generalized Gradient Approximation Functionals for Density Functional Perturbation Theory Calculations". arXiv:1309.4805v1 [cond-mat.mtrl-sci].
- Heeg, T., Wagner, M., Schubert, J., Buchal, C., Boese, M., Luysberg, M., Cicerella, E., Freeouf, J. L., 2005. "Rare-Earth Scandate Single- and Multi-layer Thin Films as Alternative Gate Oxides for Microelectronic Applications". *Microelectronic Engineering* 80: ,150–153.
- Hua, X., Chen, X., Goddard III, W. A., 1997. "Generalized Gradient Approximation: An Improved Density-Functional Theory for Accurate Orbital Eigenvalues". *Physical Review: B* Volume 55, Number 24.
- Iguchi, F., Yamane, T., Kato, H., Yugami, H., 2015. "Low-Temperature Fabrication of an Anode-Supported SOFC with a Proton-Conducting Electrolyte Based on Lanthanum Scandate Using a PLD Method". *Solid State Ionics* : 275,117–121.
- Jamal, M., Asadabadi, S. J., Ahmad, I., Aliabad, H. A. R., 2014. "Elastic constants of cubic crystals". *Computational Materials Science*: 95, 592–599.
- Kahlenberg, V., Maier, D., Velickov, B., 2009. "Redetermination of EuScO_3 ". *Acta Crystallographica* E65: i8.
- Kamba, S., Goian, V., Nuzhnyy, D., Bovtun, V., Kempa, M., Prokleska, J., Bernhagen, M., Uecker, U., Schlom, D. G., 2012. "Polar Phonon Anomalies in Single Crystalline TbScO_3 ". *Phase Transitions* 86:2-3, 206-216.
- Kresse, G., Marsman M., Furtmüller, J., 2014. *VASP The Guide*.
- Kroumova, E., Aroyo M. I, Perez M. J. M., Kirov A., Capillas C., Ivantchev, S. ve Wondratschek H., 2003. "Bilbao Crystallographic Server: useful data bases and tools for phase transitions studies". *Phase Transition* 76:, 155-170.

- Kuzmanovski, I. And Aleksovska, S., 2003. “ Optimization of Artificial Neural Networks for Prediction of the Unit Cell Parameters in Orthorhombic Perovskites. Comparison with Multiple Linear Regression”. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 67: ,167-174.
- Köroğlu, U., 2013. “BiXO₃ (X:Al, Co, Cr, Sc, Y) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik ve Dinamik Özelliklerinin Ab Inito Yöntemiyle İncelenmesi”, ADANA, 150.
- Köroğlu, U., Cabuk S., Deligoz, E.“First-principles study of structural, elastic, electronic and vibrational properties of BiCoO₃”.*Solid State Sciences* 34: (2014) 1-7.
- Köroğlu, U., Cabuk S., Deligoz, E.“Structural, electronic, elastic and vibrational properties of BiAlO₃: A first principles study”. *Journal of Alloys and Compounds* 574: (2013) 520–525.
- Lehmann, J., Hübner, R., Borany, J. V., Skorupa, W., Mikolajick, T., Schafer, A., Schubert, J., Mantl, S., 2013. “Millisecond Flash Lamp Annealing for LaLuO₃ and LaScO₃ High-k Dielectrics”. *Microelectronic Engineering* 109: 381–384.
- Liferovic, R. P. and Mitchell, R. H., 2004. “A Structural Study of Ternary Lanthanide Orthoscandate Perovskites”. *Journal of Solid State Chemistry* 177 :2188–2197.
- Liu, J., Iguchi, F., Sata, N., Yugami, H., 2007. “Optical Absorption of Sr-Doped LaScO₃ Single Crystals”. *Solid State Ionics* 178: 521–526.
- Li, S., Ju, X., Wan, C., 2013. “Theoretical Studies of Elastic Properties of Orthorhombic LiBH₄”. *Computational Materials Science* 8: 378–385.
- Lopes, J. M. J., Roeckerath, M., Heeg, T., Littmark, U., Schubert, J., Mantl, S., Jia, Y., Schlom, D. G., 2007. “La-Based Ternary Rare-Earth Oxides as Alternative High-k Dielectrics”. *Microelectronic Engineering* 84: 1890–1893.

- Meradji, H., Labidi, S., Ghemid, S., Drablia, S., Bouhafs, B., 2009. “First Principles Calculations of Structural, Electronic and Optical Properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{P}_x\text{Alloy}$ ”. *Physics Procedia* 2 :933 – 940.
- Misra, P. K., 2012. “Electron–Electron Interaction”. *Physics of Condensed Matter*: 199–242.
- Mohrdarghaemmaghami, B. S., Boochani, A., Elahi, S. M., Khosravi, H., 2017. “The Vanadium effect on the electronic and optical properties of Ti_3C_2 graphene like: Based DFT”. *Results in Physics* 8:1209–1215.
- Momma, K. and Izumi, F., 2011. “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”. *Journal of Applied Crystallography* ISSN: 0021-8898.
- Nikonov, A.V., Kuterbekov, K.A., Bekmyrza, K.Zh., Pavzderin, N.B., 2018. “A Brief review of conductivity and thermal expansion of perovskite-related oxides for SOFC cathode”. *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials* 2(3): 274-292.
- Nomura, K., Takeuchi, T., Kamo S., Kageyama, H., Miyazaki, Y., 2004. “Proton Conduction in Doped LaScO_3 Perovskites”. *Solid State Ionics* 175 : 553–555.
- Oliveira, T. A., Coutinho, J., Torres, V. J. B., 2012. “Born Effective Charges of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Quaternary Compound: First Principles Calculations”. *Thin Solid Films* 535: 311–313.
- Özben., E. D., Schnee, M., Nichau, A., Mussmann, V., Luptak, R., Lopes, J. M. J., Lenk, S., Bourdelle, K. K., Zhao, Q. T., Schubert, J., , Mantl, S., 2011. “ LaScO_3 as a higher-k Dielectricfor p-MOSFETs”. *Microelectronic Engineering* 88: ,1323–1325.
- Özer, T., Karataşlı, M., Çabuk, S., 2018. “ Ti_3Al Yapısal ve Elastik Özelliklerinin Teorik Araştırılması”. *Gazi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 4(1):46-49.

- Özer, T., Karataşlı, M., Çabuk, S., 2017. “Basınç altında α -PbO₂ fazındaki SnO₂’nin yapısal ve mekanik özelliklerinin araştırılması”. *Sakarya University Journal of Science* e-ISSN: 2147-835X.
- Özer, T. ve Çabuk, S., 2018. “Ab initio study of the lattice dynamical and thermodynamic properties of SbXI (X= S, Se, Te) compounds”. *Computational Condensed Matter* 16 :e00320.
- Page, Y. Le ,Saxe P., “Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress” *Physical Review B*: 65 (2002) 104104-104114.
- Pan, Y., Guan, W. M., Zhang, K. H., 2013. “First-principles calculation of the phase stability and elastic properties of ZrPt compounds at ground state”. *Physica B* 427: 17–2.
- Parlinski K., Li Z.Q, Kawazoe Y., 1997. “First-principle determination of the soft mode in cubic ZrO₂”. *Physical Review Letters* 78: 4063.
- Parlinski, K., 2012. “Phonon Software “Phonon Manual” Version 5.12 <http://www.computingformaterials.com/>.
- Parlinski, K., 2000. “Lattice dynamics of cubic BN”. *Journal of Alloys and Compounds* 328: 97–99.
- Parlinski, K., 2017. “Phonon A, Harmonicity & Anharmonicity Phonon, Harmonic Software”. <http://www.computingformaterials.com/>.
- Parlinski, K., 2011. “Phonons Calculated from First-Principles”. *Collection SFN* 12: 161–166.
- Pestka I, K. A., Scott, E. S., Page, Y. L., 2011. “Measurement of the Elastic Tensor of SmScO₃ and NdScO₃ Using Resonant Ultrasound Spectroscopy with Ab Initio Calculations”. *Aip Advances* 1: 032154 .
- Raekers, M., Kuepper, K., Bartkowski, S., Prinz, M., Postnikov, A.V., Potzger, K., Zhou, S., Arulraj, A., Stüber, N., Uecker, R., Yang, W. L., Neumann, M., 2009. “Electronic and Magnetic Structure of RScO₃ (R= Sm, Gd, Dy) from x-Ray spectroscopies and First-Principles Calculations”. *Physical Review B* 79: 125114.

- Rajabpour, A., Seidabadi, L., Soltanpour, M., 2015. "Calculating the Bulk Modulus of Iron and Steel Using Equilibrium Molecular Dynamics Simulation". *Procedia Materials Science*: 11,391 – 396.
- Ravindran, P., Fast, L., Korzhavyi, P. A., Johansson B., Wills, J., Eriksson, O., 1998. "Density Functional Theory for Calculation of Elastic Properties of Orthorhombic Crystals: Application to TiSi_2 ". *Journal of Applied Physics* Volume 84, Number 9.
- Reichle, D. E., 2020. "Energy processing by animals". *The Global Carbon Cycle and Climate Change*: 55–78.
- Sade, Y. A., Babaji, G., Lawal, M. A., 2017. "Phonon Dispersion Relation and Density of States in some Selected Fcc Metal Crystals". *IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP)*: Volume 9, Issue 5 Ver. II PP 47-51. 2278-4861.
- Sakhya, A. P., Dutta, A., Shannigrahi, S., Sinha, TP., 2015. "Electronic Structure, Optical Dielectric Constant and Born Effective Charge of EuAlO_3 ". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 88: 1–7.
- Schauer, V., Linder, C., 2011. "Finite element solution of the Kohn-Sham equations PAMM Proc". *Applied. Mathematics Mechanical Engineerin* 11: 491 – 492.
- Schubert, J., Trithaveesak, O., Petraru, A., Jia, C. L., Uecker, R., Reiche, P., Schlom, D. G., 2003. "Structural and optical properties of epitaxial BaTiO_3 thin films grown on $\text{GdScO}_3(110)$ ". *Applied Physics Letters*: Volume 82, Number 20.
- Sekerka, R. F., (2015). *Second Law of Thermodynamics. Thermal Physics*: 31–48.
- Serway, R. A., Jewett, J. W., 2004. "Physics for Scientists and Engineers". Thomson Brooks/Cole 6th Edition.
- Shannon, R.D., 1976. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distance in halides and chalcogenides", *Acta Crystallographic A* 32: 751-767.

- Sholl, D. S., Steckel, J. A., 2009. "Density Functional Theory : A Practical Introduction". John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 253s.
- Sipe, J. E., Ghahramani, E., 1992." Nonlinear Optical Response of Semiconductors in the Independent-Particle Approximation". *Physical Review B*: Volume 48, Number 16.
- Song, Q., Hou, Y. Q., Li, L. S., Jiang, Z. Y., Zhou, B., Zhang, X. D., 2012. "Structural, Elastic, and Electronic Properties of Orthorhombic NH_3BH_3 : An Ab Initio Study". *Physica B* 407: 565–570.
- Sun, J., Furness, J. W., Zhang, Y., 2019. "Density Functional Theory". *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry*: 119–159.
- Sun, X. W., Liu, Z. J., Chen, Q. F., Lu, H. W., Song, T., Wang, C. W., 2006. "Heat capacity of ZnO with cubic structure at high temperatures". *Solid State Communications* 140: 219–224.
- Tiller, R.J.D., "Perovskites: Structure-Property Relationship". First edition, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, The ABX_3 Perovskite Structure.
- Travis, W., Glover, E. N. K., Bronstein, H., Scanlon, D. O., Palgrave, R. G., 2016. "On the Application of the Tolerance Factor to Inorganic and Hybrid Halide Perovskites: A Revised System". *Chemistry Science* 7(7): 4548–4556.
- Tsymbal, E.Y., "Introduction to Solid State Physics". <https://www.coursehero.com/file/6834683/Section-05-Lattice-Vibrations/>.
- Tolba, S. A., Gameel, K. M., Ali, B. A., Almossalami, H. A., Allam, N. K., 2018. "The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications". *Density Functional Calculations–Recent Progresses of Theory and Application*: doi.org/10.5772/intechopen.72020.
- Uecker, R., Wilke, H., Schlom, D.G., Velickov, B., Reiche, P., Polity, A., Bernhagen, M., Rossberg, M., 2006." Spiral Formation during Czochralski Growth of Rare-Earth Scandates". *Journal of Crystal Growth* 295: 84–91.

- Uecker, R., Velickov, B., Klimm, D., Bertram, R., Bernhagen, M., Rabe, M., Albrecht, M., Fornari, R., Schlom, D. G., 2008. "Properties of Rare-Earth Scandate Single Crystals(Re = Nd-Dy)". *Journal of Crystal Growth* 310: 2649–2658.
- Uecker, R., Klimm, D., Bertram, R., Bernhagen, M., Schulze-Jonack, I., Brützam, M., Kwasniewski, A., Gesing, T. M., Schlom, D. G., 2013. "Growth and Investigation of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{ScO}_3$ and $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_3$ Solid-Solution Single Crystals". *Acta Physica Polonica*: Vol. 124.
- Velickov, B., Kahlenberg, V., Rainer, B., Bernhagen, M., 2007." Crystal Chemistry of GdScO_3 , DyScO_3 , SmScO_3 , and NdScO_3 ". *Z. Kristallographic* 222: 466–473.
- Verma, A.S. and Jindal, V. K., 2011. "ABX₃- Type Oxides and Halides: Their Structure and Physical Properties. Perovskites: Structure, Properties and Uses" pp. 463-479.DOI: 10.1002/chin.201121201.
- Velickov, B., Kahlenberg, V., Bertram, R., Uecker, R., 2008. "Redetermination of Terbium Scandate, Revealing a Defect-Type Perovskite Derivative". *Acta Crystallographic* E64: i79.
- Wang, J. J., Meng, F. Y., Ma, X. Q., Xu, M. X., Chen, L. Q., 2010. "Lattice, elastic, polarization, and electrostrictive properties of BaTiO_3 from first-principles". *Journal of Applied Physics* 108: 034107.
- Yuan, X. L., Xue, M. A., Chen, W., An, T. Q., Cheng, Y., 2012. "Investigations on the structural, elastic and electronic properties of the orthorhombic Zirconium–Nickel alloy under different pressure". *Computational Materials Science* 65: 127–132.
- Zhu, X. H., Zhang, T., Cheng, Y., Chen, X. R., Cai, L. C., 2012. "Structural and Elastic Properties of Orthorhombic CaGeO_3 Under Pressure". *Physica B* 411: 81–87.

Zielinski, T. J., Harvey, E., Sweeney, R., Hanson, D. M., 2005. Zielinski, T. J., Harvey, E., Sweeney, R., & Hanson, D. M. "Quantum States of Atoms and Molecules". *Journal of Chemical Education* 82(12): 1880.



ÖZGEÇMİŞ

Fehime Hayal GEÇİT, İlk, orta ve lise öğrenimini Cizre’de tamamladı. 2005 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde lisans eğitimine başladı. 2009 yılında mezun olarak aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında tezli yüksek lisans programına başladı. 2012 yılının Nisan-Ağustos ve 2013 yılının Mart-Ağustos aylarında CERN’deki CMS deneyindeki çalışmalara katıldı. 2013 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. Halen aynı enstitüde doktora öğrenimine devam etmektedir.