

**GeI<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>C, La-Bi VE Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=Sc, Y, La-Lu) BİLEŞİKLERİNİN  
YAPISAL, ELEKTRONİK, MEKANİK VE TİTREŞİMSEL  
ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Hacı ÖZİŞİK**

**DOKTORA TEZİ  
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2011  
ANKARA**

Hacı ÖZİŞİK tarafından hazırlanan “GeI<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>C, La-Bi ve Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=Sc, Y, La-Lu) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, MEKANİK VE TİTREŞİMSEL ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

.....

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Haluk MUTLU

.....

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, A. Ü.

Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

.....

Fizik Anabilim Dalı, G. Ü.

Prof. Dr. Ergün KASAP

.....

Fizik Anabilim Dalı, G. Ü.

Prof. Dr. Bora ALKAN

.....

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, A. Ü.

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

.....

Fizik Anabilim Dalı, G. Ü.

Tarih: 15/06/2011

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesi onanmıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Hacı ÖZİŞİK

**GeI<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>C, La-Bi VE Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=Sc, Y, La-Lu) BİLEŞİKLERİNİN  
YAPISAL, ELEKTRONİK, MEKANİK VE TİTREŞİMSSEL  
ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ  
(Doktora Tezi)**

**Hacı ÖZİŞİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Haziran 2011**

**ÖZET**

Bu çalışmada GeI<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>C, La-Bi (La<sub>2</sub>Bi, LaBi<sub>2</sub>, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>) ve Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=Sc, Y, La-Lu) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özellikleri LDA ve/veya GGA yaklaşımlarından biri kullanılarak yoğunluk fonksiyoneli teorisine (DFT) dayalı ab-initio metotlarla hesaplandı. GeI<sub>2</sub> bileşiği C6, C19, C35, C22, C23 ve C1, Re<sub>2</sub>C bileşiği ReB<sub>2</sub>, La-Bi bileşikleri La<sub>2</sub>Sb, HfGa<sub>2</sub>, anti-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> ve Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, ve lantanit sesquoksitler ise A, B, C-tipi yapılarda incelendi. Spesifik olarak, incelenen bileşiklerin örgü parametreleri, olası faz geçiş basınçları, bant yapıları, elastik sabitleri, kayma modülü, Young modülü ve Poisson oranı, anizotropi katsayıları gibi bazı temel fiziksel parametreleri hesaplandı. Ayrıca, bazı bileşiklerin fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunlukları hesaplandı. Elde edilen bulgular mevcut deneysel ve teorik değerlerle karşılaştırıldı. Kullanılan yöntemin incelenen bileşiklerin fiziksel özelliklerini belirlemede doğru sonuçlar verdiği görüldü.

**Bilim Kodu : 202.1.147**  
**Anahtar Kelimeler : DFT, GeI<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>C, La-Bi, Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lantanit sesquoksitler**  
**Sayfa Adedi : 127**  
**Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU**

**THE INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC,  
MECHANIC, AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF GeI<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>C, La-Bi,  
AND Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=Sc, Y, La-Lu) COMPOUNDS WITH AB INITIO METHOD  
(Ph.D. Thesis)**

**Hacı ÖZİŞİK**

**GAZI UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**June 2011**

**ABSTRACT**

**In this study, the structural, electronic, elastic, and vibrational properties of GeI<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>C, La-Bi (La<sub>2</sub>Bi, LaBi<sub>2</sub>, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>), and Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=Sc, Y, La-Lu) compounds were calculated using one of the LDA and/or GGA approximation with ab-initio methods based on density functional theory (DFT). GeI<sub>2</sub> compound in the C6, C19, C35, C22, C23 and C1, Re<sub>2</sub>C compound in the ReB<sub>2</sub>, La-Bi compounds in the La<sub>2</sub>Sb, HfGa<sub>2</sub>, anti-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>, and Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, and the lanthanide sesquioxide in the A, B, C-type structures were analyzed. Specifically, some fundamental physical quantities such as lattice parameters, probable phase transition pressures, band structures, elastic constants, shear modulus, Young's modulus, and Poisson's ratio of the investigated compounds were computed. The phonon dispersion curves and the phonon density of states of some compounds were, also, calculated. The obtained results were compared with the existing experimental and other theoretical ones. Our overall results showed that the used methods have given the satisfactory description for the physical properties of the studied compounds.**

**Science Code** : 202.1.147  
**Key Words** : DFT, GeI<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>C, La-Bi, Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lanthanide Sesquioxides  
**Page Number** : 127  
**Adviser** : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında ve Doktora öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen; bilgi ve deneyimini sabırla benimle paylaşan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımın her aşamasında benden bilgi ve yardımını esirgemeyen, her alanda desteğini yanımda hissettiğim Sayın Doç. Dr. Engin DELİGÖZ'e; çalışmalarımın daha verimli bir şekilde tamamlamamı sağlayan Prof. Dr. Bora ALKAN, Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK, Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ ve Yrd. Doç. Dr. Engin ATEŞER'e teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen sevgili eşime sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim. Çalışmalarım sırasında her zaman dualarını eksik etmeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. TEORİK BİLGİ .....	4
2.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	4
2.1.1. Thomas-Fermi modeli.....	6
2.1.2. Yaklaşım ve yaklaşıklıklar .....	10
2.1.3. Uygulamalar .....	11
3. MATERYAL ve METOT .....	12
3.1. Vasp (Vienna Ab Initio Simulation Package).....	12
3.2. Yapısal Özelliklerin Hesaplanması .....	13
3.3. Elastik Özelliklerin Hesaplanması .....	15
3.4. Titreşimsel Özelliklerin Hesaplanması .....	24
3.4.1. Örgü dinamiği .....	25
3.4.2. Fonon frekanslarının hesaplanması.....	27
3.4.3. Termodinamik özelliklerin hesaplanması .....	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	30

**Sayfa**

4.1. GeI <sub>2</sub> Bileşiminin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri.....	30
4.1.1. Yapısal özellikler .....	31
4.1.2. Elektronik özellikler.....	34
4.1.3. Elastik özellikler.....	36
4.1.4. Titreşimsel özellikler.....	38
4.1.5. Termodinamik özellikler .....	40
4.1.6. Özet .....	41
4.2. Re <sub>2</sub> C Bileşiminin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri.....	42
4.2.1. Yapısal özellikler .....	42
4.2.2. Elektronik özellikler.....	43
4.2.3. Elastik özellikler.....	45
4.2.4. Titreşimsel özellikler.....	47
4.2.5. Termodinamik özellikler .....	48
4.2.6. Özet .....	49
4.3. La-Bi Bileşiminin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri.....	50
4.3.1. Yapısal özellikler .....	51
4.3.2. Elektronik özellikler.....	52
4.3.3. Elastik özellikler.....	55
4.3.4. Özet .....	57
4.4. Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ln=Sc, Y, La-Lu) Bileşiklerinin Yapısal, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri.....	58
4.4.1. Yapısal özellikler .....	59
4.4.2. Elastik özellikler.....	74

	<b>Sayfa</b>
4.4.3. Titreşimsel özellikler.....	80
4.4.4. Özet .....	81
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	83
KAYNAKLAR .....	84
EKLER.....	95
EK-1. $\text{Ln}_2\text{O}_3$ (Ln=Sc, Y, La-Lu) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri.....	96
ÖZGEÇMİŞ .....	120

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Hesaplamalarda kullanılan k-point grid değerleri.....	14
Çizelge 3.2. Kristal simetrisine göre gerekli olan minimum zorlanma tensörü setleri .....	17
Çizelge 3.3. Kristal simetrisine göre Born mekanik kararlılık kriterleri.....	17
Çizelge 4.1. GeI <sub>2</sub> bileşiğinin muhtemel fazlarının temel kristalografik bilgileri ve hesaplanan atomik koordinatları.....	30
Çizelge 4.2. GeI <sub>2</sub> bileşiğinin hesaplanan yapı parametreleri $a, b, c$ (Å), bulk modülü $B$ (GPa) ve birinci türevi $B'$ , kohesif $E_{coh}$ (eV/formül) ve oluşum enerjileri $\Delta H_f$ (eV/formül) ve C22 fazına geçiş basınçları $P_t$ (GPa) .....	32
Çizelge 4.3. GeI <sub>2</sub> için hesaplanan elastik sabitleri $C_{ij}$ (GPa) .....	36
Çizelge 4.4. GeI <sub>2</sub> için elastik sabitlerinden hesaplanan Young modülü $E$ (GPa), kayma modülü $G$ (GPa), Poisson oranı $\nu$ , $G/B$ oranı, Debye sıcaklığı $\Theta_D$ (K) ve lineer sıkışabilirlik $\beta_i$ (TPa <sup>-1</sup> ) değerleri.....	37
Çizelge 4.5. GeI <sub>2</sub> bileşiği için hesaplanan elastik anizotropi değerleri.....	37
Çizelge 4.6. Re <sub>2</sub> C bileşiğinin hesaplanan yapı parametreleri $a, c$ (Å), bulk modülü $B$ (GPa) ve birinci türevi $B'$ ve atomlar arası bağ uzunlukları $r_{Re-Re}, r_{Re-C}$ (Å).....	43
Çizelge 4.7. Re <sub>2</sub> C için hesaplanan elastik sabitleri ( $C_{ij}$ , GPa), bulk modülü ( $B$ , GPa), izotropik shear modülü ( $G$ , GPa), Young's modülü ( $E$ , GPa), Poisson oranı ( $\nu$ ), sertlik ( $H$ , GPa), Debye sıcaklığı ( $\theta_D$ , K), ses hızları ( $v_l, v_t, v_m$ , m/s), elastik anizotropi ( $A_i$ ) ve lineer sıkışabilirlik ( $\beta_i$ , TPa <sup>-1</sup> ) değerleri.....	46
Çizelge 4.8. Re <sub>2</sub> C'nin $\Gamma$ noktasında hesaplanan fonon titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ).....	47
Çizelge 4.9. La-Bi bileşiklerinin ilgilenilen fazlarının temel kristalografik bilgileri .....	50
Çizelge 4.10. La-Bi bileşikleri için hesaplanan yapı parametreleri $a, b, c$ (Å), bulk modülü $B$ (GPa) ve bulk modülünün birinci türevi $B'$ , kohesif $E_{coh}$ (eV/formül) ve oluşum enerjileri $\Delta H_f$ (eV/formül).....	52

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 4.11. La-Bi bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri $C_{ij}$ (GPa) .....	56
Çizelge 4.12. La-Bi bileşiklerinin hesaplanan bulk modülü $B$ (GPa), Young modülü $E$ (GPa), kayma modülü $G$ (GPa), Poisson oranı $\nu$ , $G/B$ ve $B/G$ oranları, Debye sıcaklığı $\Theta_D$ (K) ve enine, boyuna ve ortalama ses hızları. ....	56
Çizelge 4.13. La-Bi bileşiklerinin hesaplanan elastik anizotropi ( $A_1, A_3$ ), bulk modülü ve kayma modülünün elastik anizotropi yüzdeleri ( $A_B, A_G$ ) ve lineer sıkışabilirlik ( $\beta_i, \text{TPa}^{-1}$ ) değerleri.....	56
Çizelge 4.14. Lântanit sesquioksitlerin ilgilenilen fazlarının temel kristalografik bilgileri .....	58
Çizelge 4.15. $\text{Ln}_2\text{O}_3$ (Ln=Sc, Y, La-Lu) bileşikleri için hesaplanan yapı parametreleri $a, b, c$ (Å), $\beta$ (°), bulk modülü $B$ (GPa) ve bulk modülünün birinci türevi $B'$ , kohesif $E_{coh}$ (eV/formül) ve oluşum enerjileri $\Delta H_f$ (eV/formül).....	59
Çizelge 4.16. Lântanit sesquioksit bileşiklerin hesaplanan yapısal faz geçiş basınçları (GPa) (hacim çökmesi % değerleri parantez içinde verildi).....	64
Çizelge 4.17. Lântanit sesquioksit bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri $C_{ij}$ (GPa).....	74
Çizelge 4.18. Lântanit sesquioksit bileşiklerinin hesaplanan bulk modülü $B$ (GPa), kayma modülü $G$ (GPa), Young modülü $E$ (GPa), Poisson oranı $\nu$ , $G/B$ ve $B/G$ oranları, Debye sıcaklığı $\Theta_D$ (K) ve enine, boyuna ve ortalama ses hızları $v_l, v_t, v_m$ ( $\text{cm}^{-1}$ ). ....	75

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. GeI <sub>2</sub> bileşiği için hesaplanan enerji-hacim eğrileri.....	31
Şekil 4.2. GeI <sub>2</sub> bileşiğinin C6 yapıdan C22 yapıya faz dönüşümünde a) Entalpi-basınç ve b) Hacim-basınç eğrileri.....	33
Şekil 4.3. C6 yapıdaki GeI <sub>2</sub> için bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	34
Şekil 4.4. C6 yapıdaki GeI <sub>2</sub> için orbital bazda durum yoğunluğu .....	35
Şekil 4.5. C6 yapıdaki GeI <sub>2</sub> için yük yoğunluğu.....	36
Şekil 4.6. GeI <sub>2</sub> için C6 yapıda, fonon dağıtım ve durum yoğunluğu eğrileri. ....	39
Şekil 4.7. GeI <sub>2</sub> bileşiğinin C6 fazda hesaplanan sıcaklığa bağlı a) İç enerji, b) Serbest enerji, c) Entropi ve d) Isı kapasitesi eğrileri ( Deneysel değerler [15] + ile gösterildi.) .....	40
Şekil 4.8. Re <sub>2</sub> C bileşiği için hesaplanan enerji-hacim eğrisi .....	42
Şekil 4.9. Re <sub>2</sub> C bileşiğini bant yapısı ve kısmi durum yoğunluğu .....	44
Şekil 4.10. Re <sub>2</sub> C için kısmi durum yoğunluğu eğrileri .....	44
Şekil 4.11. Re <sub>2</sub> C bileşiğinin ReB <sub>2</sub> -tipi yapıda (110) yüzeyi için yük yoğunluğu .....	45
Şekil 4.12. Re <sub>2</sub> C için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri .....	48
Şekil 4.13. Re <sub>2</sub> C bileşiğinin sıcaklığa bağlı hesaplanan a) İç enerji, b) Serbest enerji, c) Entropi ve d) Isı kapasitesi eğrileri .....	49
Şekil 4.14. a) La <sub>2</sub> Bi, b) LaBi <sub>2</sub> , c) La <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub> , d) La <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> bileşiklerinin enerji-hacim eğrileri. ....	51
Şekil 4.15. La-Bi bileşiklerinin hesaplanan elektronik bant yapıları a) La <sub>2</sub> Bi, b)LaBi <sub>2</sub> , c) La <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub> ve d) La <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> .....	53
Şekil 4.16. La-Bi bileşikleri için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri .....	54
Şekil 4.17. La-Bi bileşiklerinin yük yoğunlukları: a) La <sub>2</sub> Bi ({001} yüzeyi), b) LaBi <sub>2</sub> ({1-10} yüzeyi), c) La <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub> ({1-10} yüzeyi) ve d) La <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> ({1-10} yüzeyi).....	55
Şekil 4.18. a) Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , c) La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bileşiklerinin enerji-hacim eğrileri.....	65

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.19. a) $Ce_2O_3$ , b) $Pr_2O_3$ , c) $Nd_2O_3$ bileşiklerinin enerji-hacim eğrileri.....	66
Şekil 4.20. a) $Pm_2O_3$ , b) $Sm_2O_3$ , c) $Eu_2O_3$ bileşiklerinin enerji-hacim eğrileri.....	67
Şekil 4.21. a) $Gd_2O_3$ , b) $Tb_2O_3$ , c) $Dy_2O_3$ bileşiklerinin enerji-hacim eğrileri.....	68
Şekil 4.22. a) $Ho_2O_3$ , b) $Er_2O_3$ , c) $Tm_2O_3$ bileşiklerinin enerji-hacim eğrileri.....	69
Şekil 4.23. $Lu_2O_3$ bileşiğinin enerji-hacim eğrileri .....	70
Şekil 4.24. Lantanik Sesquioksit bileşiklerinin A-tipi, B-tipi ve C-tipi yapıda hesaplanan bulk modülü değerleri .....	70
Şekil 4.25. Yitriyum sesquioksit ( $Y_2O_3$ ) bileşiği için C-tipi yapıdan B-tipi ve A-tipi yapıya geçişte entalpi-basınç eğrileri .....	72
Şekil 4.26. Yitriyum sesquioksit ( $Y_2O_3$ ) bileşiği için hacim-basınç eğrileri .....	73
Şekil 4.27. Lantanit sesquioksitlerin hesaplanan yönelime bağlı lineer sıkışabilirlik değerleri.....	78
Şekil 4.28. Lantanit sesquioksitlerin hesaplanan elastik anizotropi ( $A_1, A_3, A_3$ ) değerleri.....	79
Şekil 4.29. Lantanit sesquioksitlerin hesaplanan bulk modülü ve kayma modülünün elastik anizotropi yüzdeleri ( $A_B, A_G$ ).....	80

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
<b>B</b>	Bulk Modülü
<b>B'</b>	Bulk Modülünün basınca göre birinci türevi
<b>C<sub>ij</sub></b>	Elastik sabitleri
<b><math>\sigma_i</math></b>	Zor tensörü
<b><math>\epsilon_i</math></b>	Zorlanma tensörü
<b>E</b>	Young's Modülü
<b>G</b>	Kayma (Shear) modülü
<b><math>\nu</math></b>	Poisson oranı
<b>V</b>	Hacim
<b><math>\theta_D</math></b>	Debye sıcaklığı
<b><math>\beta_{ij}</math></b>	Lineer Sıkışabilirlikler
<b><math>A_i</math></b>	Elastik anizotropi
<b><math>A_B</math></b>	Bulk modülü elastik anizotropi yüzdesi
<b><math>A_G</math></b>	Kayma modülü elastik anizotropi yüzdesi
<b><math>C_v</math></b>	Isı kapasitesi
<b>H</b>	Entalpi
<b><math>\Delta H_f</math></b>	Oluşum enerjisi
<b><math>E_{coh}</math></b>	Kohesif enerji
<b>Ln</b>	Lantanit Serisi
<b><math>k_B</math></b>	Boltzman sabiti
<b>D</b>	Dinamik matris
<b>S</b>	Entropi

**Kısaltmalar****Açıklama**

<b>DFT</b>	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
<b>DEPT</b>	Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi
<b>GGA</b>	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
<b>LDA</b>	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
<b>LSDA</b>	Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı
<b>PW</b>	Düzlem dalga
<b>VASP</b>	Vienna Ab initio Simulation Package
<b>F-D</b>	Fermi-Dirac
<b>K-S</b>	Khom-Sham
<b>H-F</b>	Hartree-Fock
<b>H-K</b>	Hohanberg-Khom
<b>Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Lantanit sesquioksitler
<b>XC</b>	Değiş-Tokuş

## 1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında ab-initio metot kullanılarak  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{Re}_2\text{C}$ , La-Bi ve  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) bileşiklerinin çeşitli fiziksel özellikleri hesaplanmıştır. Ab-initio metot malzemelerin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özelliklerini ifade eden önemli bir hesaplama tekniğidir.

Bu kapsamda incelenen Germanyum diiodide ( $\text{GeI}_2$ ), saf Germanyum atomunun sentezlenmesinde, görünür bölge detektör uygulamalarında, katkılı  $\text{H}_2\text{O}$  içermeyen proton iletken malzeme eldesinde kullanılmaktadır [1-4]. Katmanlı kristal yapısına arayer atomu da eklenebilmesi ile ağır metal iyodürler geniş band aralığı özelliğinden dolayı, görünür bölge foto dedektör ve güneş pili uygulamalarında önem kazanmıştır [5-6].  $\text{GeI}_2$  bileşiği ile ilgili literatürde sınırlı sayıda deneysel çalışma vardır [7-15].

Bu tez çalışmasının bir bölümünde de sert özelliği ile dikkat çeken  $\text{Re}_2\text{C}$  bileşiği incelendi. Yüksek sertliğe sahip olmalarının yanı sıra yüksek basınç dayanımı, termal iletkenlik, kırılma indisi ve kimyasal kararlılık gibi üstün özelliklerinden dolayı sert malzemeler endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır [19]. Doğal olarak bulunması zor ya da yüksek basınçta sentetik olarak üretilmesi gerektiğinden, neredeyse tüm süper sert malzemeler (elmas, kübik BN vb) pahalıdır [20]. Bu nedenle, yeni aşırı sert malzemelerin keşfi ve üretilmesi için yoğun çalışılmalar yapılmaktadır [19-26]. Yüksek bulk modülü ve küçük kovalent bağ uzunluğuna sahip; bor, karbon, azot veya oksijen gibi atomlardan oluşan geçiş metalleri bir araya getirilerek oluşturulan süper sert malzemeler bu alanda umut vermektedir [20, 23].  $\text{Re}_2\text{C}$  geçiş metal karbür bileşiklerinden olup şimdiye kadar çeşitli deneysel ve kuramsal çalışmalarla incelenmiştir [24-26]. Yakın zamanda, bu bileşik Zhisheng ve arkadaşları tarafından orta basınç ve yüksek sıcaklık ortamında sentezlenmiştir [24]. Bu çalışma ile sentezlenen  $\text{Re}_2\text{C}$  bileşiğinin yapısının  $\text{ReB}_2$ -tipi (P63/mmc) olması gerektiği gösterilmiş ve sert bir malzeme olarak

önerilmiştir. Ayrıca  $Re_2C$ 'nin yapısal özellikleri Juarez-Arellano ve arkadaşları tarafından da deneysel ve kuramsal olarak incelenmiştir [26].

Bu tez çalışmasının bir başka bölümünde de Lantanyum (Lanthanium, La) nadir toprak elementinin Bizmut (Bi) elementi ile yaptığı bileşikler incelendi. Nadir toprak elementleri hemen hemen aynı dış elektron dizilimine sahip olduklarından kimyasal özellikleri de benzer davranış gösterir. Bu elementler ve bileşiklerinin saf olarak tek kristalini elde etmek zordur ve bu yüzden uzun bir süre elektronik yapısı, iletkenlik ve manyetik özellikleri araştırma konusu olmuştur [29]. Son yıllarda lantanit pniktid bileşiklerinin elektronik ve optik özellikleri, teknolojik önemlerinden dolayı, yoğun araştırma konusu olmuştur [30]. Nadir toprak elementli mono-pniktid (monopnictide) ailesi, yüksek polarizasyon ferromanyetik ve anti-ferromanyetik gibi özelliklerle spintronik cihazlar için umut verici malzemelerdir [29]. Nadir toprak elementleri atom numarası 57-71 arasındaki elementlerdir (La-Lu) ve en hafif elementin adıyla anılırlar (Lantanitler). Bu elementlerin elektron diziliminde 4f kabukları 0 ile 14 arasında değişen değerler alır. Değişen bu doluluk oranları reaktör ve yangına dayanıklı koruyucu malzemeler olarak lantanit bileşikler yoğun ilgi çekmektedir [31]. Aynı zamanda, hafif nadir toprak elementi La fisyon ürünlerinin ana bileşenlerinden biri olduğundan La-Bi bileşiklerinin termodinamik özellikleri öne çıkmıştır [32]. Farklı yapısal, iletkenlik, manyetik ve titreşimsel özelliklere sahip olması nedeniyle, B1 (NaCl) yapısı ile nadir toprak elementli monopniktidler büyük ilgi görmüştür. 4f elektronuna sahip olmayan lantanyum mono-pniktidlerin B1 yapıdaki fiziksel özellikleri deneysel ve kuramsal olarak ilgi odağı olmaya devam etmektedir [33-50]. Fakat bu çalışmaların çoğu mono-pniktidlerle sınırlı olup, diğer stokiyometrik yapılarda sınırlı sayıda deneysel ve kuramsal çalışma bulunmaktadır [33-43].

Tez çalışmamızın son bölümünde ise nadir toprak elementlerinin oksijenle yaptıkları bileşikler incelendi. Kimyasal özellikleri benzerlikler gösterdiğinden Skandiyum (Sc) ve Yitrium (Y) da nadir toprak elementi olarak değerlendirilir. İki metal atomu başına üç oksijenin düştüğü  $(Metal)_2O_3$  kapalı formülüne sahip

bileşiklere sesquioksitler (sesquioxides) denir. Metal yerine nadir toprak elementleri, Sc veya Y kullanıldığında nadir toprak elementli sesquioksitler ( $RE_2O_3$ ) veya Lantanit sesquioksitler ( $Ln_2O_3$ ) olarak bilinirler.

Lantanit sesquioksitler, önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle bilimsel ve teknolojik olarak dikkat çekerler [52-92]. Geniş bant aralığı, yüksek dielektrik sabiti, yüksek dielektrik geçirgenlik, yüksek direnç, yüksek ultraviyole kesme özelliği, termodinamik kararlılık ve sertlik gibi özelliklerinden dolayı bu bileşikler malzeme bilimi, kimya mühendisliği, nükleer enerji, nükleer tıp, ileri teknoloji tarım, jeofizik ve kaynak araştırması, güvenlik alanları, metalürji endüstrisi, mikro-elektronik, fotonik ve opto-elektronik gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır [52-56, 70]. Literatürde,  $Ln_2O_3$  ( $Ln= Sc, Y, La-Lu$ ) bileşiklerinin yapısal, elastik ve titreşimsel özellikleriyle ilgili çok sayıda deneysel [52-67, 77-91] ve az sayıda kuramsal [66-76, 92] çalışma yer alır.

Bildiğimiz kadarıyla  $GeI_2$ ,  $Re_2C$ ,  $La-Bi$  ve  $Ln_2O_3$  ( $Ln=Sc, Y, La-Lu$ ) bileşiklerinin elastik ve titreşimsel özellikleri hakkında yapılan sistematik bir çalışma henüz bulunmamaktadır. Biz bu çalışmada, bu bileşiklerle ilgili var olan fiziksel bulgulara ilaveten ab-initio toplam enerji hesaplamaları yapan VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) program paketi [95-99] kullanılarak yeni veriler ekledik. Çalışmamızı, özellikle katıların en önemli bulk özelliklerinden olan mekanik, elektronik ve dinamiksel davranışları üzerine yoğunlaştırdık. Aynı zamanda ilgilenilen malzemelerin, yapısal parametreleri, bulk modülü, oluşum enerjileri, yapısal faz geçişleri, yönelime bağlı lineer sıkışabilirlikleri, elastik anizotropileri gibi fiziksel özellikleri de incelendi. Hesaplanan tüm özellikler, önceki çalışmalarla karşılaştırılarak yorumlandı.

Bu çalışmanın 2. Bölümünde burada kullanılan temel kavramlar özetlendi ve özelde hesaplamalarda kullanılan metotların teorisi kısaca verildi. 3. Bölümde kullanılan materyal, metot ve hesaplamalar hakkında bilgi verildi. 4. bölümde elde edilen sonuçlar verilerek yorumlandı.

## 2. TEORİK BİLGİ

Kristal, atomların 3-boyutlu örgüde periyodik bir düzenlemesidir. Doğadaki birçok malzeme atomların bu mükemmel periyodik dizilimine tam olarak uymamakta ve önemli fiziksel özellikler, bu periyodikliği bozan kusurlardan kaynaklanmaktadır. Atomların kristal içindeki ortalama konumları, pek çok kimyasal özellikleri malzeme sertliği, optik ve elektronik özellikleri belirleyen ana faktördür ve bu konumlar, x-ışını, nötron ve elektron kırınımı gibi yöntemlerle belirlenir [100].

Doğadaki kristal yapılar simetrilerine göre kübik, hekzagonal, tetragonal, trigonal, ortorombik, monoklinik ve triklinik başlıkları altında yedi kristal sisteminde sınıflandırılır. Bu sistemlerde atomların yerleşimi, kafes örgü olarak adlandırılan örüntüler oluşturur. Bravais, 7 kristal sistemine ait toplam 14 farklı örgü (Bravais örgü) tipi belirlemiştir. Atomların örgü içinde yerleşimleri örgü parametreleri ile tanımlanır. Bu 14 Bravais örgü tipi 230 Bravais uzay grubuna ayrılır. Kristalografinin temellerini oluşturan bu bilgiler, değişik kaynaklarda geniş olarak anlatılmaktadır [100-106].

Kristal yapıların yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özellikleri değişik deneysel yöntemlerle (XRD, Raman, UV, PL, STM, ...) belirlenebildiği gibi, kuramsal olarak kuantum mekaniksel ilkeler çerçevesinde iyi bir yaklaşımla yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ile de incelenebilir. DFT ve elektronik yapı hesaplamaları ile ilgili birçok kitap, makale ve internet siteleri mevcuttur. Aşağıdaki özet bilgiler bu kaynaklardan [106-108] derlenmiştir.

### 2.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Elektronik yapı teorisi ile ilgili geleneksel metotlar, özellikle Hartree-Fock teorisi [109] ve ondan türeyenler, matematiksel olarak oldukça karmaşık olan çok-elektron dalga fonksiyonu ilkelerine dayanır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin esas amacı, çok-cisim etkileşmeli elektronik dalga fonksiyonunu, elektron yoğunluğunu

temel alan bir nicelik ile değiştirmektir. Çok-cisim dalga fonksiyonu,  $N$  tane elektronun her birisi için bir tane olmak üzere  $3N$  tane değişkene bağlı olmasına rağmen yoğunluk, sadece üç tane değişkenin fonksiyonudur ve hem kavramsal hem de pratik olarak ele alınması daha kolaydır.

Thomas-Fermi (T-F) modeli kendi varsayım ve kavramları üzerine kurulmuş olmasına rağmen, DFT Hohenberg-Kohn (H-K) teoremine kadar ciddi mesafe kat edecek bir zemin bulamadı [107]. Bu teoremlerden ilkinde göre, bir çok-parçacık sisteminin temel durum dalga fonksiyonu ile temel durum elektron yoğunluğu arasında bir takım yaklaşıklıkla bire-bir örtüşme (eşleşme/mapping) vardır. H-K teoremlerinin ikincisine göre, temel-durum yoğunluğu, sistemin toplam elektronik enerjisini minimize eder [110]. Bu teoremler sadece, manyetik alanın bulunmadığı temel durum için geçerlidir ve uyarılmış durumlara da uyarlanabilmektedir [111].

DFT'nin en yaygın uygulaması, Kohn-Sham (K-S) metoduna dayanan uygulamalardır [112]. K-S DFT yönteminde, statik bir dış potansiyelin etkisi altında etkileşen elektronların çok-cisim probleminin icrası, bir etkin potansiyel içinde hareket eden etkileşmeyen elektron problemine indirgenir. Buradaki etkin potansiyel, dış potansiyel ve elektronlar arasındaki Colulomb etkileşmelerinin etkisini de, yani değiş-tokuş ve korelasyon etkileşmelerini içerir.

Daha sonra K-S DFT yönteminde bu iki etkileşmeyi modelleme sıkıntısı ortaya çıkar. En basit yaklaşıklık, yerel yoğunluk yaklaşımıdır (Local Density Approximation, LDA) [113]. Burada LDA, T-F modelinden elde edilen üniform elektron gazının tam (kesin/doğru) değiş-tokuş enerjisine ve üniform elektron gazına uyan korelasyon enerjisine dayanır. DFT, 1970'lerden bu yana katıhal fiziği hesaplamalarında oldukça popüler olmuştur. LDA kullanılarak yapılan pek çok DFT hesaplamaları, kuantum mekaniğinin karmaşık çok-cisim problemini çözmektense, deneylerle oldukça iyi uyuşan sonuçlar verdiğinden tercih edilir. Fakat bu metodun 1990'lara kadar kuantum kimyası hesaplamaları için yeterince doğru olmadığı düşünölmüş, ancak teoride yapılan bazı yaklaşıklıklar sayesinde

değiş-tokuş ve korelasyon etkileşmelerini daha incelikli olarak modellemek mümkün olabilmıştır.

### 2.1.1. Thomas-Fermi modeli

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin atası, 1927'lerde Thomas ve Fermi tarafından geliştirilen Thomas-Fermi (T-F) modelidir [107]. Bu kişiler, atomun kinetik enerjisini elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak temsil etmek sureti ile bir atomun enerjisini hesapladılar ve bunu çekirdek-elektron ve elektron-elektron etkileşmelerine ait klasik ifadelerle birleştirdiler (bu iki etkileşme de elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilebilir). Bu önemli bir ilk adım olmasına rağmen, Thomas-Fermi denkleminin doğruluğu sınırlı idi; çünkü Hartree-Fock teorisince öngörülen bir atomun değiş-tokuş enerjisi dikkate alınmamıştı. Değiş-tokuş enerjisini 1928'de Dirac ekledi. Fakat yine de T-F teorisi pek çok uygulamada tam doğru sonuçlar vermedi. Hatanın büyük bir kısmı kinetik enerjinin temsilinden, bir kısmı değiş-tokuş enerjisinden, bir kısmı da elektron korelasyonunun tümünden ihmal edilmişinden kaynaklanıyordu.

Çoğunlukla, çok-cisimli elektronik yapı hesaplamalarında, molekül veya cluster çekirdeklerinin sabit (hareketsiz) oldukları ve statik bir dış potansiyel ( $V$ ) oluşturdukları, elektronların da bu potansiyel içinde hareket ettiği düşünülür (Born-Openheimer yaklaşımı). O zaman kararlı bir elektronik durum,  $\Psi \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$  dalga fonksiyonu ile tasvir edilir ve aşağıdaki çok-elektronlu Schrödinger denklemi ile ifade edilebilir [106]:

$$\hat{H}\Psi = \left[ \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \right] \Psi = \left[ \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i < j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

buradaki  $H$  elektronik moleküler Hamiltonian,  $N$  elektron sayısı,  $\hat{U}$  da elektron-elektron etkileşmesini ifade eder.  $\hat{T}$  ve  $\hat{V}$  evrensel işlemcilerdir çünkü bunlar her tür sistem için aynıdır, fakat  $\hat{V}$  sisteme bağlıdır (veya evrensel değildir).

Görülebileceği üzere, tek-parçacık problemi ile oldukça karmaşık olan çok-parçacık problemi arasındaki gerçek fark, tamamen,  $\hat{U}$  ile gösterilen etkileşme teriminden ileri gelmektedir. Çok-cisimli Schrödinger denklemi, Slater determinantlarındaki dalga fonksiyonlarının açılımına dayalı olarak çok sayıdaki karmaşık yöntemden biri ile çözülebilir. En basit olanı Hartree-Fock yöntemi, daha karmaşık olanları Hartree-Fock sonrası metotlar olarak bilinir. Bu metotların pratik uygulamaları büyük emek ve hesaplama zorluğu çıkarmakta, hatta karmaşık ve büyük sistemlere uygulanışlarını iyice zorlaştırmaktadır.

Buradaki DFT,  $\hat{U}$ 'yu da içeren bir çok-parçacık probleminin çözümüne,  $\hat{U}$ 'suz tek-parçacık problemine göre çok daha uygun, sistematik bir alternatif yöntem getirir. DFT'nin anahtar değişkeni aşağıda verilen parçacık yoğunluğudur,  $n(r)$  [106]:

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.2)$$

Hohenberg ve Kohn 1964'te [110] yukarıda verilen bağıntının tersinden okunabileceğini ispat ettiler; yani taban-durum yoğunluğu  $n_0(r)$  verilirse ilke olarak buna karşılık gelen taban-durumu dalga fonksiyonu  $\Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  hesaplanabilir. Başka bir ifade ile  $\Psi_0, n_0$ 'ın bir fonksiyoneli, yani

$$\Psi_0 = \Psi(n_0) \quad (2.3)$$

olup bunun sonucunda da öteki bütün taban-durum gözlenebilirleri (yani  $\hat{O}$ 'lar)  $n_0$ 'ın fonksiyoneli olurlar:

$$O(n_0) = \langle \Psi(n_0) | \hat{O} | \Psi(n_0) \rangle \quad (2.4)$$

Doğal olarak taban-durum enerjisi de  $n_0$ 'ın bir fonksiyoneli olur:

$$E_0 = E_{n_0} = \langle \Psi_{n_0} | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi_{n_0} \rangle \quad (2.5)$$

Burada bir dış potansiyel olan  $\langle \Psi_{n_0} | \hat{V} | \Psi_{n_0} \rangle$ 'ın katkısı yoğunluk cinsinden açık bir şekilde,

$$V_{n_0} = \int V(\vec{r}) n_0(\vec{r}) d^3r \quad (2.6)$$

gibi yazılabilir. En genel haliyle  $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$  dış potansiyeli yoğunluk terimi cinsinden aşağıdaki gibidir [106]:

$$V_n = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (2.7)$$

$T[n]$  ve  $U[n]$  fonksiyonellerine “evrensel fonksiyoneller” denir; fakat  $V[n]$  evrensel değildir çünkü  $V[n]$  çalışılan sisteme bağlı olmaktadır. Bir kez sistemi belirledikten sonra, yani  $V$  biliniyorsa, o zaman aşağıdaki enerji fonksiyoneli  $n(r)$ 'ye göre minimize edilmelidir:

$$E_n = T_n + U_n + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (2.8)$$

Tabii buradaki  $T[n]$  ve  $U[n]$  ifadeleri güvenilir olmalıdır. Enerji fonksiyoneli başarılı bir şekilde minimize edildiğinde taban-durumu yoğunluğu ( $n_0$ ) ve dolayısı ile öteki taban-durum gözlenebilirleri elde edilmiş olur.  $E[n]$  enerji fonksiyonelinin minimizasyon işlemindeki “varyasyonel problem”, “belirsiz çarpanların Lagrangian yöntemi” uygulanarak çözülebilir ki bu işlem 1965'te Kohn ve Sham [112] tarafından yapılmıştır. Bu vesile ile yukarıdaki denklemde bulunan fonksiyonel, etkileşmeyen sistemin hayali yoğunluk fonksiyoneli olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$E_s n = \langle \Psi_s n | \hat{T} + \hat{V}_s | \Psi_s n \rangle \quad (2.9)$$

buradaki  $T$  etkileşmeyen sistemin kinetik enerjisi,  $V_s$  parçacıkların içinde hareket edebildiği “etkin dış potansiyel”dir. Açıkça,  $V_s$  aşağıdaki gibi seçilirse  $n_s(\vec{r}) \equiv n(\vec{r})$  olmaktadır.

$$V_s = V + U + (T - T_s) \quad (2.10)$$

O halde, bu etkileşmeyen yardımcı sistemin aşağıdaki Kohn-Sham denklemleri  $\phi_i$  orbitallerini verecek şekilde çözülebilir:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.11)$$

Bu  $\phi_i$  orbitalleri, orijinal çok-cisim sistemin  $n(\vec{r})$  yoğunluğunu yeniden üretir:

$$n(\vec{r}) \equiv n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.12)$$

“Etkin tek-parçacık” potansiyeli  $V_s$  daha ayrıntılı olarak aşağıdaki gibi yazılabilir [107]:

$$V_s(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{e^2 n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + V_{XC} n_s(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Buradaki ikinci terim, elektron-elektron Coulomb etkileşmesini temsil eden Hartree terimi, son terim ( $V_{XC}$ ) de değiş-tokuş korelasyon potansiyelidir.  $V_{XC}$ , tüm çok-parçacık etkileşmelerini içerir. Hartree terimi ve  $V_{XC}$ ,  $n(\vec{r})$ ’ye bağlı,  $n(\vec{r})$ ’de  $\phi_i$ ’ye dolayısıyla  $V_s$ ’ye bağlı olduklarından, Kohn-Sham denkleminin çözümü öz-

uyumlu (kendi içinde tutarlı) alan (self-consistent field, SCF) yöntemiyle yani iteratif olarak çözülebilir. Ekseriya  $n(\vec{r})$  için tahmini bir başlangıç değeri alınır, sonra buna karşılık gelen  $V_s$  hesaplanıp  $\phi_i$ 'ler için Kohn-Sham denklemleri çözülür. Bunlardan da yeni bir yoğunluk hesaplanır, bu işlem, istenen yakınsamaya ulaşıncaya kadar defalarca tekrarlanır.

### 2.1.2. Yaklaşım ve yaklaşıklıklar

DFT'nin esas sorunu, değiş-tokuş ve korelasyon için elektron gazı hariç tam bir fonksiyonelin bilinmemesidir. Fakat bazı fiziksel nicelikleri gayet doğru bir şekilde hesaplamayı mümkün kılan bir takım yaklaşıklıklar yapılabilmektedir. Fizikte en yaygın olarak kullanılan yaklaşıklık yerel yoğunluk yaklaşıklığıdır (Local Density Approximation, LDA); ki buradaki fonksiyonel, sadece fonksiyonelin hesaplandığı koordinattaki yoğunluğa bağlı olmaktadır [106]:

$$E_{XC}^{LDA} [n] = \int_{XC} \epsilon_{XC}(n)n(\vec{r})d^3r \quad (2.14)$$

LSDA (Local spin-density approximation/yerel spin-yoğunluk yaklaşımı), LDA yaklaşımına elektron spininin de ilave edilmesi sureti ile elde edilir ve aşağıdaki gibi verilir [106]:

$$E_{XC}^{LSDA} [n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int_{XC} \epsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})n(\vec{r})d^3r \quad (2.15)$$

Buradaki değiş-tokuş-korelasyon enerji yoğunluğu  $\epsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})$ , serbest-elektron gazı simülasyonu yolu ile oldukça doğru olarak elde edilebilir. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında (GGA) ise, bu formülasyonlar hala yereldir; fakat aynı koordinatta yoğunluğun gradyentini dikkate alır [106]:

$$E_{XC}^{GGA} [n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int_{XC} \epsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \vec{\nabla}n_{\uparrow}, \vec{\nabla}n_{\downarrow})n(\vec{r})d^3r \quad (2.16)$$

GGA kullanılarak moleküler geometriler ve taban-durumu enerjileri LDA'ya göre daha doğru olarak hesaplanabilmektedir. Fonksiyonellerin temsili daha da geliştikçe, DFT yöntemi ile elde edilen sonuçlar gittikçe iyileşmektedir.

### 2.1.3. Uygulamalar

Pratikte, Kohn-Sham teorisi nelerin incelenmek istendiğine bağlı olarak pek çok farklı şekilde uygulanabilmektedir. Katıhal hesaplamalarında, düzlem-dalga temel setli yerel yoğunluk yaklaşımları hala yaygın olarak kullanılmaktadır; çünkü elektron-gazı yaklaşımı sonsuz bir katı için çok daha uygundur. Fakat kimyasal uygulamalar için moleküler hesaplamalarda daha karmaşık fonksiyoneller ve çok sayıda değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri geliştirmek gerekmektedir. Bunların bir kısmı da üniform elektron-gazı yaklaşımı ile uyuşmamaktadır. Fakat elektron gazı limitlerinde LDA'ya indirgenmeleri gerekmektedir. Bu konuda popüler bir fonksiyonel BLYP'dir (Becke, Lee, Yang ve Parr isimlerinden oluşur) [107]. Hatta B3YLP adlı başka bir hibrid teori daha vardır. Bu hibrid teori ayarlanabilir parametreler içerir. Bu fonksiyonellerle elde edilen sonuçlar birçok uygulamalar için yeterli olmasına rağmen, fonksiyonelleri, geleneksel dalga fonksiyonuna dayalı yöntemler dışında daha da geliştirmenin sistematik bir yolu maalesef yoktur. Dolayısı ile mevcut DTF yaklaşımlarında hesaplamaların hatasını, başka yaklaşımlar veya deneylerle mukayese etmeksizin tahmin etmek mümkün olmamaktadır.

### 3. MATERYAL ve METOT

Tezin bu bölümünde, hesaplamalarda kullandığımız VASP [95, 99] paket programı ve izlenen yöntemlerle ilgili kısa bilgiler verilmiştir.

#### 3.1. VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)

VASP pseudopotansiyel (sözdepotansiyel), düzlem dalga temel setleri ve izdüşümsel birleştirilmiş dalga (Projector augmented-wave, PAW) kullanarak ab-initio kuantum mekaniksel ve moleküler dinamik simülasyonları yapabilen kompleks bir paket programdır [99]. VASP kuantum mekaniksel hesaplamalarda, yerel yoğunluk yaklaşımını (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımını (GGA) kullanır. VASP, Pulay/Broyden yük karışımını (mixing) içeren etkin bir matris köşegenleştirme metodu içerir. Elektron-iyon etkileşmelerini tanımlamak için ultra-soft Vanderbilt pseudo potansiyeli (US-PP) veya PAW metodu kullanır. Bu metotlar atom başına düşen düzlem dalga sayısında büyük bir azalma sağlarlar. VASP ile hesaplanabilen kuvvet ve zor (stress) tensörü nicelikleri taban durumu atomik denge konumlarını hesaplamada kullanılır. Daha çok elektronik temel durumları bulurken geleneksel öz uyumlu alan (SCF) metodu kullanır. Bilinen en hızlı algoritma olarak kabul edilen, RMM-DISS ve “Blocked Davidson” algoritmaları VASP’da mevcuttur. Simetri özelliklerini otomatik olarak tanır. Simetri aynı zamanda bulk sistemlerde etkili örnekleme (grid) metodu olan Monkhorst-Pack için de kullanılır. Smearing ve Tetrahedron metot ile birinci Brillouin bölgesinde bant özelliklerini inceler. VASP süper ölçeklenmiş küme bilgisayar, vektör bilgisayar ve paralel bilgisayar sistemlerinde çalışabilir.

VASP’ın 5.2 versiyonunda özellikle “çok cisim pertürbasyon teorisi” ve tam yerel olmayan değiş-tokuş ve karma (hibrit) fonksiyonların çözümlerinde birçok yenilik bulundurmaktadır. Yeni düzeltilmiş genelleştirilmiş gradyent fonksiyonelleri (AM05, PBEsol, PBE0, HSE06, ...) yeni PAW kütüphanesindeki GGA-PBE pseudopotansiyelleri ile kullanılabilir. İyonik pozisyonlar ve örgü vektörlerinde

sonlu fark (finite difference) kullanılarak, atomlar arası kuvvet sabitleri, elastik sabitleri ve fononlar hesaplanabilir. Yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (DFPT) ve lineer tepki (linear response) metodu ile kuvvet sabitleri (fononlar), Born etkin yük tensörü, durgun dielektrik tensör, iç zorlanma tensörü ve piezoelektrik tensör hesaplanabilir.

### 3.2. Yapısal Özelliklerin Hesaplanması

Bu tez kapsamında yapılan hesaplamalarda elektron-elektron etkileşiminde değiş-tokuş ve korelasyon terimi için, LDA yaklaşımı çerçevesinde Ceperley–Alder (CA) tipi [113] fonksiyonel ve/veya GGA yaklaşımı çerçevesinde Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) tipi [114] fonksiyonel kullanıldı. Yapı parametreleri (örgü sabitleri, atomik koordinatlar) optimize edilirken elektron-iyon etkileşimi PAW yöntemi ile yapıya göre değişen kesilim enerjisi ve Monkhorst–Pack [115] metodu ile oluşturulan k-point gridleri kullanılarak yapıldı.

Öncelikli olarak hesaplanacak yapılar, Navy kristal örgü yapıları [101], Bilbao Kristalografik Server [102] web siteleri ve literatürden elde edilen bilgilerle kuruldu. Kurulan yapı, Phonopy [116] ve Aflow [117] paket programları ile kontrol edilerek doğruluğu teyit edildi. Yapılan test hesaplamalarından kesilim (cutoff) enerjisinin,  $\text{GeI}_2$  için 220 eV,  $\text{Re}_2\text{C}$  için 750 eV, La-Bi bileşikler için 400 eV ve Lantanit sesquioksit bileşikler için 520 eV alınmasının yeterli olduğu görüldü. Ayrıca değişik k-point grid değerleri için testler yapıldı ve Çizelge 3.1’de verilen değerler kullanıldı. Kurulan yapıların kararlı durumunu bulmak için, bileşiğinin örgü sabitleri ve atomik koordinatları toplam enerjideki değişim 1 meV ve atomlar arası kuvvet  $10^{-5}$  eV/Å oluncaya kadar optimizasyon işlemi yapıldı. VASP programı ISIF=3 parametresi kullanıldığında, başlangıç simetrisini optimizasyon işlemi boyunca korumaktadır. Ayrıca hesaplamalarda değiş-tokuş ve korelasyon terimi olarak  $\text{GeI}_2$  bileşiği için LDA-CA, diğer bileşikler için ise GGA-PBE yaklaşımı kullanıldı.

Çizelge 3.1. Hesaplamalarda kullanılan k-point grid değerleri.

Bileşik	Yapı	k-point grid
GeI <sub>2</sub>	C6	16x16x16
	C19	13x13x13
	C35	8x8x13
	C22	8x8x13
	C23	9x15x9
	C1	16x16x16
Re <sub>2</sub> C	ReB <sub>2</sub> -tipi	13x13x3
La <sub>2</sub> Bi	La <sub>2</sub> Sb	13x13x13
LaBi <sub>2</sub>	HfGa <sub>2</sub>	6x6x6
La <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	anti-Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	11x11x11
La <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	6x6x6
Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A-tipi	8x8x6
	B-tipi	3x3x3
	C-tipi	4x4x4

Temel durum geometrileri belirlenen yapılar için  $a$  örgü parametresi artı ve eksi yönde 5 adım, 0,1 Å arttırılarak ve azaltılarak elde edilen enerji-hacim verileri,

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'_0} \left( \frac{V_0 / V^{B_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (3.1)$$

eşitliği ile verilen Murnaghan hal denklemine [118] fit edilerek Enerji-Hacim, Basınç-Hacim ve Entalpi-Basınç eğrileri elde edildi. Burada bulk modülü ve birinci türevi:

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (3.2)$$

$$B' = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right) \quad (3.3)$$

eşitlikleri ile verilir.

Termodinamik bir değişken olan basınç, katılarda atomlararası mesafelerin kontrollü bir şekilde değiştirilmesine olanak sağlar. Basınç arttıkça, yapının moleküler şekli ve yönelimleri yavaş yavaş bozulur ve atomlar çok az yer değiştirmelerle olası geçiş yapacağı faza hazırlık yaparlar. Bu küçük yer değiştirmeler genellikle tersinirdir ve kararlı faz ile geçiş yapılan fazın atomik pozisyonları arasında uyumluluğu sağlar. Basınç altındaki bu yapısal değişiklikler XRD çalışmaları ile gözlenebileceği gibi, geçiş basınçları teorik olarak ab initio yöntemlerle de belirlenebilir [119]. Bu tez çalışmasında muhtemel faz geçiş basınçları ve hacim azalması değerleri, Enerji-Hacim, Basın-Hacim ve Entalpi-Basınç eğrileri yardımıyla hesaplandı.

### 3.3. Elastik Özelliklerin Hesaplanması

Katıların makroskobik özellikleri (sertlik, Young modülü, Poisson oranı, sıkışabilirlik, kırılgenlik, süneklik, vb.), kristal yapılarının elastik özelliklerine bağlıdır [124-127]. Çoğu zaman, deneysel olarak tek kristal elastik özellikleri gözlemek mümkün olmamaktadır. Deneysel olarak gözlenebilen polikristal elastik özellikler ile tek kristal elastik sabitleri arasındaki bağıntılar önem kazanır. Teorik olarak bir malzemenin sertliği, mekaniksel kararlılığı ve atomlar arasındaki bağışiddetleri elastik sabitleri incelenerek belirlenebilir. Esneklik, katının dış zorlanmaya karşı gösterdiği tepkidir. Bir katının sıkışması veya gerilmesi, esneklik sınırı aşılmadıkça katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Ab initio modellemede, kristal yapısı bilinen malzemenin elastik sabitleri hesabında, *hacim korunumu* (zor kullanılan malzemenin toplam enerjisindeki değişimin analizi, “*volume-conserving*”) [120] ve *zor-zorlanma* (stress-strain) yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır [121-123].

Zorlanma altındaki bir malzemenin birim hücrenin enerjisi,

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ij,kl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (3.4)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $U_0$ , zorlanma olmadığı durumdaki enerji ve  $C_{ij,kl}$  ikinci mertebeden elastik sabitleridir ve aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$C_{ij,kl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \quad (3.5)$$

Kullandığımız zor-zorlama yönteminde, denge konumundaki bir malzemeye zorlanma (strain) uygulandığında oluşan zor (stres) analitik olarak basitçe aşağıdaki denklemlerle verilir:

$$\sigma_i = \sum_{j=1,6} C_{ij} \varepsilon_j \quad (3.6)$$

Buradaki orantı katsayısı  $C_{ij}$ 'ye elastik (esneklik) sabitleri denir. Matris formunda ( $\sigma=C\varepsilon$ ) 21 tane  $C_{ij}$  bilinmeyen olan 6 değişkenli ( $\varepsilon_j$ ) 6 tane lineer denklem sistemi oluşur. Bu denklem sistemi, en-küçük kareler yöntemiyle çözülür (ayrıntıları [121]'de verilmiştir) ve sonuçta 21 tane bağımsız elastik sabiti elde edilir. Kristalin simetrisine göre bu sayı Çizelge 3.2'de verilen değerlere indirgenir. Bu denklem sistemi kullanılarak, elastik sabitlerini hesaplamak için gerekli olan en az zorlanma tensörü takımı (setleri) çeşitli simetriler için Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Bu tez çalışmasında, kararlı durumları belirlenen bileşiklerin ikinci mertebeden elastik sabitleri ( $C_{ij}$ ) “zor-zorlanma” metodu kullanılarak hesaplandı. Elastik sabitleri belirlenen bileşiğin mekanik olarak kararlı olup olmadığı Çizelge 3.3'de verilen “Born kararlılık kriterleri” ile belirlendi.

Çizelge 3.2. Kristal simetrlilerine göre gerekli olan minimum zorlanma tensörü setleri.

Kristal Sistemi	Minimum zorlanma tensörü seti							$C_{ij}$ sayısı
Kübik	$e_1$	$e_4+e_5+e_6$						3
Hekzagonal	$e_1$	$e_3$	$e_4+e_5$					5
Tetragonal	$e_1$	$e_3+e_6$	$e_4+e_5$					7
Ortorombik	$e_1$	$e_2$	$e_3$	$e_4+e_5+e_6$				9
Monoklinik	$e_1$	$e_2$	$e_3+e_6$	$e_4$	$e_5$			13
Triklinik	0	$e_1$	$e_2$	$e_3$	$e_4$	$e_5$	$e_6$	21

Çizelge 3.3. Kristal simetrlilerine göre Born mekanik kararlılık kriterleri.

Kristal Simetri	Born kararlılık kriterleri
Kübik	$C_{11}>0, C_{12}>0, C_{44}>0, C_{12}>C_{44}, C_{11}+2C_{12}>0, C_{11}-C_{12}>0$
Hekzagonal	$C_{11}>0, C_{11}-C_{12}>0, C_{44}>0, ve (C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{12}^2>0$
Tetragonal	$C_{ii}>0 (i=1, 3, 4, 6), C_{11}-C_{12}>0, C_{11}-2C_{13}+C_{33}>0, 2C_{11}+2C_{12}+4C_{13}+C_{33}>0$
Trigonal	$C_{11}- C_{12} >0, (C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2>0, (C_{11}-C_{12})C_{44}-2C_{14}^2>0.$
Ortorombik	$C_{ii}>0 (i=1-6), (C_{11}+C_{12}-2C_{12}>0), (C_{11}+C_{33}-2C_{13}>0), (C_{22}+C_{33}-2C_{23}>0)$
Monoklinik	$C_{ii}>0 (i=1-6), [C_{11}+C_{22}+C_{33}+2(C_{12}+C_{13}+C_{23})]>0, (C_{33}C_{55}-C_{35}^2)>0, (C_{44}C_{66}-C_{46}^2)>0, (C_{22}+C_{33}-2C_{23})>0.$

Mekanik olarak kararlı bileşikler için adyabatik bulk modülü ve kayma modülü aşağıda verilen eşitliklerle hesaplandı. Bu eşitliklerde V ve R alt indisleri sırasıyla Voigt ve Reuss sınır değerlerini temsil eder [124, 125]. Bilindiği gibi, Voigt ve Reuss sınır değerleri, gerçek etkin elastik modüllerin üst ve alt limitleri olup, bir polikristal boyunca uniform zorlama altında ortalama polikristal modülleridir [126].

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

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (3.2)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (3.3)$$

$$G_R = \frac{5 C_{11} - C_{12} C_{44}}{4C_{44} + 3 C_{11} - C_{12}} \quad (3.4)$$

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

$$B_V = \frac{2 C_{11} + C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (3.5)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}}{30} \quad (3.6)$$

$$B_R = \frac{C_{11} + C_{12} C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (3.7)$$

$$G_R = \frac{5 \left[ C_{11} + C_{12} C_{33} - 2C_{13}^2 C_{44} C_{66} \right]}{6B_V C_{44} C_{66} + 2 C_{11} + C_{12} C_{33} - 2C_{13}^2 C_{44} + C_{66}} \quad (3.8)$$

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

$$B_V = \frac{2 C_{11} + C_{12} + C_{33} + 4C_{13}}{9} \quad (3.9)$$

$$B_R = \frac{C_{11} + C_{12} C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (3.10)$$

$$G_V = \frac{4C_{11} - 2C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 6C_{66}}{30} \quad (3.11)$$

$$G_R = \frac{15}{\frac{18B_V}{C_{11} + C_{12} C_{33} - 2C_{13}^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}}} \quad (3.12)$$

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

$$B_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2 C_{12} + C_{13} + C_{23}}{9} \quad (3.13)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3 C_{44} + C_{55} + C_{66} - C_{12} + C_{13} + C_{23}}{15} \quad (3.14)$$

$$a = C_{11} C_{22} + C_{33} - 2C_{23} + C_{22} C_{33} - 2C_{13} - 2C_{33}C_{12} \quad (3.15)$$

$$b = C_{12} 2C_{23} - C_{12} + C_{13} 2C_{12} - C_{13} + C_{23} 2C_{13} - C_{23} \quad (3.16)$$

$$c = C_{11} C_{22} + C_{33} + C_{23} + C_{22} C_{33} + C_{13} + C_{33}C_{12} \quad (3.17)$$

$$d = C_{12} C_{23} + C_{12} - C_{13} C_{12} + C_{13} - C_{23} C_{13} + C_{23} \quad (3.18)$$

$$\Delta = C_{13} C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22} + C_{23} C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11} + C_{33} C_{11}C_{22} - C_{12}^2 \quad (3.19)$$

$$B_R = \frac{\Delta}{a+b} \quad (3.20)$$

$$G_R = 15 \left\{ 4 \frac{c-d}{\Delta} + 3 \left[ \frac{1}{C_{44}} + \frac{1}{C_{55}} + \frac{1}{C_{66}} \right] \right\}^{-1} \quad (3.21)$$

*Monoklinik yapı için ( $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{15}, C_{25}, C_{35}, C_{46}$ ):*

$$B_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2 C_{12} + C_{13} + C_{23}}{9} \quad (3.22)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3 C_{44} + C_{55} + C_{66} - C_{12} + C_{13} + C_{23}}{15} \quad (3.23)$$

$$a = C_{33}C_{55} - C_{35}^2, b = C_{23}C_{55} - C_{25}C_{35}, c = C_{13}C_{35} - C_{15}C_{33} \quad (3.24)$$

$$d = C_{13}C_{55} - C_{15}C_{35}, e = C_{13}C_{25} - C_{15}C_{23} \quad (3.25)$$

$$f = C_{11} C_{22}C_{55} - C_{25}^2 - C_{12} C_{12}C_{55} - C_{15}C_{25} + C_{15} C_{12}C_{25} - C_{15}C_{22} + C_{25} C_{23}C_{35} - C_{25}C_{33} \quad (3.26)$$

$$g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23} \quad (3.27)$$

$$\Omega = 2 \left[ \begin{array}{c} C_{15}C_{25} C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23} + C_{15}C_{35} C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23} \\ + C_{25}C_{35} C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} C_{15}^2 C_{22}C_{33} - C_{23}^2 + C_{25}^2 C_{11}C_{33} - C_{13}^2 + \\ C_{35}^2 C_{11}C_{22} - C_{12}^2 \end{array} \right] + gC_{55} \quad (3.28)$$

$$B_R = \frac{\Omega}{\left[ \begin{array}{c} a C_{11} + C_{22} - C_{12} + b 2C_{12} - 2C_{11} - C_{23} + c C_{15} - 2C_{25} \\ + d 2C_{12} + 2C_{23} - C_{13} - 2C_{22} + 2e C_{25} - C_{15} + f \end{array} \right]} \quad (3.29)$$

$$G_R = 15 \left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{a(C_{11} + C_{22} + C_{12}) + b(C_{11} - C_{12} - C_{23}) + c(C_{15} + C_{25})}{\Omega} \right. \\ \left. + a \frac{d(C_{22} - C_{12} - C_{23} - C_{13}) + e(C_{15} - C_{25}) + f}{\Omega} \right] \\ + 3 \left[ \frac{g}{\Omega} + \frac{C_{44} + C_{66}}{C_{44}C_{66} - C_{46}^2} \right] \end{array} \right\}^{-1} \quad (3.30)$$

Voigt ve Reuss sınır değerlerinin aritmetik ortalaması polikristal elastik modüllerinin tahmininde yaygın olarak kullanılmaktadır. Voigt-Reuss-Hill (VRH) [127] yaklaşımından elde edilen polikristal bulk modülü ve izotropik kayma modüllerinden diğer polikristal elastik özellikler (Young modülü, Poisson oranı, ortamdaki ses hızları, Debye sıcaklığı) hesaplanabilir. Bu tez çalışmasında, polikristal elastik modülleri VRH yaklaşımındaki aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplandı.

*Bulk modülü (B)*, uygulanan basınç altında hacim değişimine karşı gösterilen direncin bir ölçüsüdür. Katıların sertliğini ifade eden önemli bir parametredir [129]:

$$B = \frac{B_v + B_R}{2} \quad (3.31)$$

*Kayma modülü (Shear Modülü, G)*, makaslama zorlanmasına karşı malzemenin tepkisidir ve tersinir deformasyonlara direncinin bir ölçüsüdür. Bu yüzden izotropik kayma modülü, bulk modülüne göre sertliği daha iyi tahmin eder.

$$G = \frac{G_v + G_R}{2} \quad (3.32)$$

*Young modülü (E)*, gerilme zoruna (tensile stres) karşılık gelen gerilme zorlanmasının (tensile strain) oranı olarak ifade edilir ve katıların sertliğinin bir ölçüsüdür. Young modülünün değeri yüksek ise malzeme daha serttir.

$$E = \frac{9GB}{G+3B} \quad (3.33)$$

*Poisson oranı* ( $\nu$ ), kovalent bağlanmanın derecesinin bir göstergesidir [140]. Poisson oranı'nın değeri kovalent malzemeler için 0,1'e yakın, iyonik malzemeler için ise 0,25'e yakındır. Merkezi kuvvetler için alt ve üst limit değerleri sırasıyla 0,25 ve 0,5'dir.

$$\nu = \frac{1}{2} \left[ \frac{(B - \frac{2}{3}G)}{(B + \frac{1}{3}G)} \right] \quad (3.34)$$

*Katı içindeki enine* ( $v_l$ ), *boyuna* ( $v_t$ ) ve *ortalama* ( $v_m$ ) *ses hızları*:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}}, \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (3.35)$$

*Debye Sıcaklığı* ( $\theta_D$ ), öz ısı ve erime sıcaklığı ve elastik sabitler ile ilişkili olan temel bir fiziksel özelliktir. Debye sıcaklığı düşük sıcaklıklarda aşağıda verildiği gibi elastik sabitlerinden de hesaplanabilir:

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (3.36)$$

Burada  $\hbar$  Planck sabiti,  $k$  Boltzmann sabiti,  $N_A$  Avagadro sayısı,  $n$  formül başına atom sayısı,  $M$  formül başına molekül kütlesi,  $\rho$  yoğunluk ve  $v_m$  ortalama ses hızıdır.

*Kristallerin elastik anizotropisi*, katıların çeşitli yönlerdeki fiziksel özelliklerini etkiler; örneğin çatlaklar ve çıkıklar (dislokasyonlar) elastik anizotropi tarafından etkilenen olaylardır [128]. Kayma anizotropik faktörleri, farklı yüzeylerde atomlar arasındaki bağlanma anizotropisinin bir ölçüsüdür. İzotropik kristal için  $A_1$ ,  $A_2$  ve  $A_3$  değerleri bire (1) eşittir ( $A_1=A_2=A_3=1$ ). Bu değerlerin 1'den küçük veya büyük olması kayma anizotropisinin derecesinin ölçüsüdür. Kayma anizotropi faktörleri,  $\langle 011 \rangle$  ve  $\langle 010 \rangle$  yönelimleri arasında  $\{100\}$  kayma düzlemleri için;

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (3.37)$$

$\langle 101 \rangle$  ve  $\langle 001 \rangle$  yönelimleri arasında  $\{010\}$  kayma düzlemleri için;

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (3.38)$$

$\langle 110 \rangle$  ve  $\langle 010 \rangle$  yönelimleri arasında  $\{001\}$  kayma düzlemleri için,

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (3.39)$$

şekinde verilmiştir. Simetriden dolayı kübik yapılar için  $A_1=A_2=A_3$  ve hekzagonal yapılar için  $A_1=A_2$ 'dir. Ayrıca, polikristal malzemeler için “yüzde elastik anizotropiler”, bulk modülü ve kayma modülü cinsinden de

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \text{ ve } A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (3.40)$$

eşitlikleri ile hesaplanabilir. Bu ifadeler de “% 0” elastik izotropiyi ve “% 100” değeri ise en büyük elastik anizotropiyi gösterir.

*Lineer sıkışabilirlikler*, bilinen elastik sabitlerinden yöneline bağlı olarak hesaplanabilir. Ana eksenler boyunca lineer sıkışabilirlik değerleri aşağıdaki eşitliklerle hesaplanır [129]:

$$\beta_x = S_{11} + S_{12} + S_{13} , \quad \beta_y = S_{12} + S_{22} + S_{23} , \quad \beta_z = S_{13} + S_{23} + S_{33} \quad (3.41)$$

Burada  $S_{ij}$ 'ler elastik compliyans (yumuşaklık) tensörüdür ve bilinen  $C_{ij}$  matrisi (6x6) kullanılarak hesaplanabilir. Bu tez çalışmasında  $S_{ij}$  değerleri ELAM programı [130] kullanılarak hesaplandı.

### 3.4. Titreşimsel Özelliklerin Hesaplanması

Örgü dinamiği, katı içindeki atom hareketleri ile ilgilenir; dolayısıyla birçok termodinamik özelliğin (ısı kapasitesi, ısıl genleşme, ısı iletkenliği, erime ve faz geçişi, vb...) açıklamasında da kullanılır. Örgüdeki atom hareketlerinin kuantize olması olarak tanımlanan fononların enerji ve momentumları arasında bir dağılım (dispersiyon) ilişkisi vardır. Fononlar, nötron, x-ışınları ve ışığın inelastik saçılması ile ölçülür. X-ışınlarında da olduğu gibi nötron dalga boyu atomlar arası boşluk ile karşılaştırılabilir ve x-ışınlarının aksine ~10 meV mertebesindeki fonon enerjileri ile termal nötron enerjisinin mertebesi aynı olduğundan, termal nötronlar özellikle fonon eğrilerinin ölçülmesinde daha kullanışlıdır [100].

Fonon dispersiyonunu ölçmek için malzemenin tek kristal olması gereklidir. Eğer dispersiyon birkaç farklı simetri yönleri boyunca ölçülür ise, dispersiyon eğrisi uygun bir model kullanılarak fit edilir ve atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplanır. Kuvvet sabitleri yardımı ile fonon durum yoğunluğunu (DOS) hesaplamak mümkün olur. Genelde polikristal ve toz malzemelerde doğrudan ölçülebilen DOS eğrilerine ihtiyaç duyulur. Katı malzemelerde ortaya çıkan ilginç davranışların sebebi, bir fonon dalının herhangi bir noktasında sıcaklık, basınç ve kompozisyon vs. değişimi sonucu oluşan değişikliklerdir. Bu durum katılarda meydana gelen

birçok olayın kaynağıdır. Bu yüzden fonon dispersiyonu bir katının en belirgin ayırt edici özelliklerinden biridir [100].

### 3.4.1. Örgü dinamiği

Burada kristallerin fonon dinamiği, bazı güncel kaynaklardan [131-133] derlenerek özetle verilmiştir. Bilindiği üzere, çok düşük sıcaklıkta bir kristal ve onun potansiyel enerjisi fonksiyonu çekirdeklerin denge konumları etrafında seriye açılabilir ve bu serinin ilk terimi basitçe  $E_{perf}$ ; iyonların denge konumlarında, iyonlarla birlikte hesaplanan sistemin enerjisidir. Kristalin enerjisi minimuma yakınsa, serinin lineer terimi sıfır olur ve ilk terim atomik yer değiştirmelere göre ikinci mertebeden bir terimdir:

$$U_{harm} = E_{perf} + \frac{1}{2} \sum_{ls\alpha, l't\beta} \Phi_{ls\alpha, l't\beta} u_{ls\alpha} u_{l't\beta} \quad (3.42)$$

Burada  $u_{ls}$ ,  $l$  birim hücresi içinde  $s$  atomunun yer değiştirmesi  $\alpha$  ve  $\beta$  kartezyen bileşenler ve  $\Phi_{ls\alpha, l't\beta}$  kuvvet sabiti matrisidir. Kuvvet sabiti matrisi,  $\mathbf{F}_{ls}$  ve yer değiştirme  $u_{l't}$  arasındaki ilişkiyi verir. Bu ilişki 3.42 denkleminin türevi alınarak ve üst mertebeden harmonik olmayan terimler ihmal edilerek elde edilebilir.

$$F_{ls\alpha} = -\partial U / \partial u_{ls\alpha} = -\sum_{l't\beta} \Phi_{ls\alpha, l't\beta} u_{l't\beta} \quad (3.43)$$

Yarı harmonik yaklaşımda  $U_{harm}$  potansiyel enerji fonksiyonu, tamamıyla sistemin fiziksel özelliklerini belirler. Helmholtz serbest enerjisi

$$F(V, T) = E_{perf}(V) + F_{harm}(V, T) \quad (3.44)$$

olarak verilir. Burada yarı harmonik serbest enerji bileşeni ( $F_{harm}$ ),  $\omega_n$  kristalin n. titreşim modunun frekansı cinsinden

$$F_{harm} = k_B T \sum_n \ln 2 \sinh \hbar \omega_n / 2k_B T \quad (3.45)$$

eşitliği ile verilir. Periyodik bir kristalde titreşim modları  $\mathbf{q}$  sembolü ile gösterilen bir dalga vektörü ile tanımlanır ve böyle her dalga vektörü için birim hücrede her atom için ikisi enine birisi boyuna olmak üzere üç tane titreşim modu vardır.  $\mathbf{q}$  dalga vektöründe s. modun frekansı  $\omega_{qs}$  sembolü ile gösterilirse, titreşimsel serbest enerji

$$F_{harm} = k_B T \sum_{qs} \ln 2 \sinh \hbar \omega_{qs} / 2k_B T \quad (3.46)$$

eşitliği ile verilir. Sonsuz bir kristalde birim hücre başına serbest enerji aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$F_{harm} = \frac{k_B T}{\Omega} \int_{BZ} d\mathbf{q} \sum_s \ln 2 \sinh \hbar \omega_{qs} / 2k_B T \quad (3.47)$$

$\Omega = 2\pi^3 / V$  Brillouin bölgesinin hacmidir. Burada sadece kristaller incelendiği için  $F_{harm}$  sembolü sadece bir kristalin birim hücre başına Helmholtz serbest enerjisini belirtir. Formül 3.47 deki integral bir başka yolla,  $g(\omega)$  durumlarının (states) fonon yoğunluğu üzerinden alınarak hesaplanır:

$$F_{harm} = k_B T \int_0^\infty d\omega g(\omega) \ln 2 \sinh \hbar \omega / 2k_B T \quad (3.48)$$

Burada  $g(\omega)d\omega$ ,  $\omega$  ile  $\omega+d\omega$  frekansları arasında fononların sayısı ile orantılıdır ve  $g(\omega)$  öyle normalize edilir ki sıfırdan  $+\infty$ 'a integral fonon dallarının (birim

hücrede atomların sayısının üç katı) sayısına eşit olur.  $\omega_{qs}$  titreşim frekansları, kristali oluşturan atomların hareket denklemlerinin çözümü kullanılarak elde edilen aşağıdaki dinamik matris yardımıyla hesaplanır:

$$D_{s\alpha,t\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \sum_{l'} \Phi_{ls\alpha,l't\beta} \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{l'} + \boldsymbol{\tau}_t - \mathbf{R}_l - \boldsymbol{\tau}_s)] \quad (3.49)$$

Burada  $\mathbf{R}_{l'+\boldsymbol{\tau}_t}$ ,  $l$  birim hücrede  $t$  atomunun denge konumunu, toplam ise prensip olarak kristalde birim hücrelerin sonsuz sayısı üzerinden toplamını belirtir. Kuvvet sabiti matrisinin tamamı biliniirse,  $D_{s\alpha,t\beta}$  ve dolayısıyla  $\omega_{qs}$  frekansları herhangi bir  $\mathbf{q}$  değeri için hesaplanabilir.

### 3.4.2. Fonon frekanslarının hesaplanması

Fonon frekanslarının hesaplanmasında anahtar terim kuvvet sabiti matrisidir. Yer değiştirmeler yeterince küçükse bu ilişki lineerdir. İlke olarak,  $l'$  hücrede bulunan tek bir  $t$  atomunun, diğer bütün atomları denge durumunda sabit tutarak, yer değiştirmesine izin verilir. Böylece atomlar üzerindeki  $F_{ls\alpha}$  kuvvetleri direkt olarak, verilen  $(l't\beta)$  için  $\varphi_{ls\alpha,l't\beta}$  kuvvet sabiti matrisinin elemanlarını verir. Bu işlem diğer  $(l't\beta)$ 'ler için tekrar edilirse, kuvvet sabiti matrisinin bütün elemanları elde edilmiş olur. Bu matrisinin bütün elemanlarının hesaplanabilmesi için birim hücredeki atom sayısının üç katı, ayrı ayrı hesaplama yapılması gerekir. Fakat incelenilen malzemelerin çoğu için simetri bağıntıları kullanılarak bu hesaplamaların sayısı oldukça azaltılabilir. Bu yöntem, bazen küçük yer değiştirmeler metodu olarak adlandırılır [116, 134-137] ve oldukça hassas sonuçlar verir. Özellikle iyonik kristallerde elektriksel alanın etkisiyle Gamma noktasında LO-TO (boyuna optik-enine optik) yarılması gözlenir ve dinamik matris aşağıdaki ifadeye dönüşür [137]:

$$D_{s\alpha,t\beta}^{na} = M_s M_t^{-1/2} \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}_s^* \alpha \mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}_t^* \beta}{\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}^\infty \cdot \mathbf{q}} \quad (3.50)$$

Burada  $\mathbf{Z}_s^*$ ,  $s$  atomunun Born etkin yük tensörü,  $\epsilon^\infty$  yüksek frekans dielektrik tensörü ve  $M_s, M_t$  atomların kütleleridir.  $\mathbf{Z}_s^*$  ve  $\epsilon^\infty$ , bazen lineer tepki metodunda yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi (DFPT) kullanılarak da hesaplanabilir [133, 138, 139].

Bu tez çalışmasında titreşimsel özellikler,  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{Re}_2\text{C}$  bileşikleri için küçük yer değiştirmeler metodu ve FONON yazılımı, Lantanit sesquioksit ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) bileşikleri için ise DFPT ve PHONOPY yazılımı kullanılarak hesaplandı.

### 3.4.3. Termodinamik özelliklerin hesaplanması

Bilindiği gibi, ab initio fonon hesapları  $T=0$  K ile sınırlıdır ve kristallerinin termodinamik özellikleri fonon yardımıyla ayrıntılı olarak belirlenebilir. Yarı-harmonik (quasi-harmonic) yaklaşım bu özellikleri oldukça tatmin edici tanımlayabilir. Gibbs serbest enerji ifadesinde  $G(T, P) = F(T, V) + PV$ , kristalin serbest enerji  $F(T, V)$  kristal temel durum enerjisi  $E(V)$  ile fonon serbest ( $F_{phon}(T, V)$ ) enerjilerinin toplamıdır. Burada sıcaklık ( $T$ ), fonon serbest enerji ifadesinde hesaplamalara girer. Her bir ilkel birim hücre için fononlardan, harmonik yaklaşımda sıcaklığa bağlı iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi ifadeleri aşağıdaki eşitlikler yoluyla hesaplanabilir [137].

$$E_{\text{total}}(T) = E_{\text{static}}(V) + F_{\text{phon}}(T, V) \quad (3.51)$$

$$G(T, P) = E_{\text{total}}(T) + PV \quad (3.52)$$

$$S(T) = -k_B \ln \Omega(T) \quad (3.53)$$

$$C_v = rk_B \int_0^{\infty} g(\omega) \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} d\omega \quad (3.54)$$

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

Bu tez çalışmasında,  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{Re}_2\text{C}$  ve  $\text{La-Bi}$  bileşiklerinin termodinamik özellikleri PHONON yazılımı kullanılarak hesaplandı.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. GeI<sub>2</sub> Bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri

Elektronik, elastik ve örgü dinamiği ve termodinamik özellikler katılar için önemli özelliklerdir. Şimdiye kadar bu bileşik için bu özellikler teorik olarak dikkate alınmamıştır, deneysel olarakda çok az sayıda çalışma vardır [1-5]. Bu tez çalışmasında amacımız, GeI<sub>2</sub> bileşiğininin de bu özelliklerini ayrıntılı olarak incelemektir.

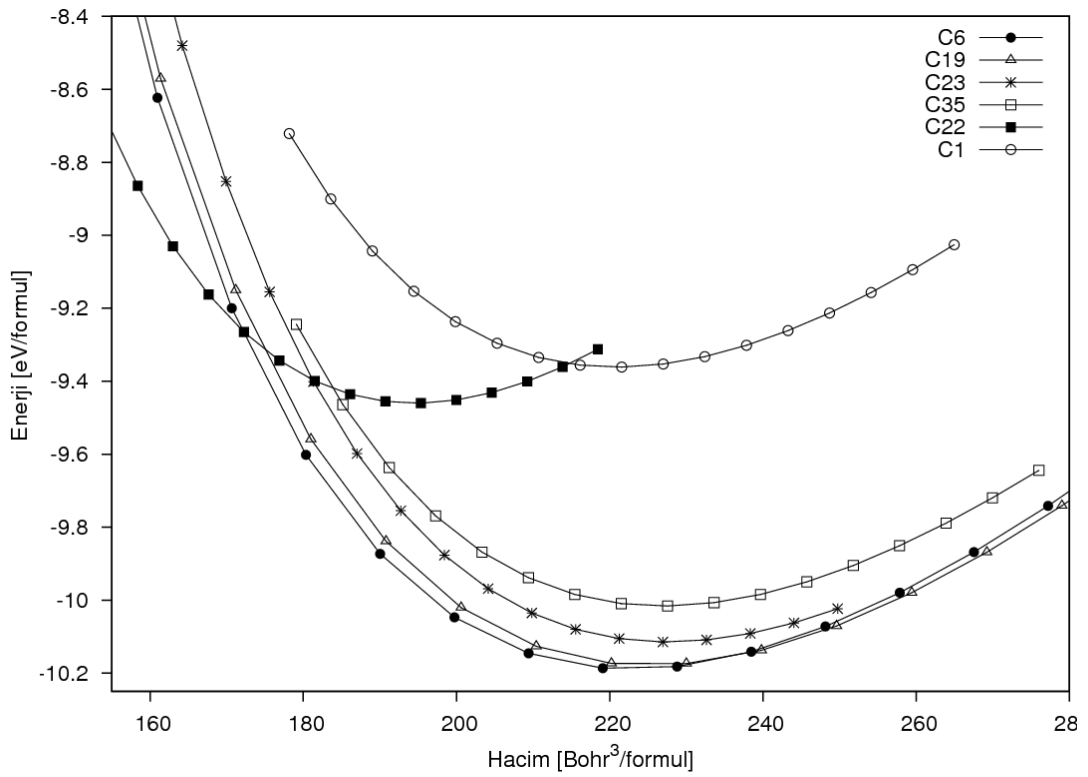
Çizelge 4.1 GeI<sub>2</sub> bileşiğinin muhtemel fazlarının temel kristalografik bilgileri ve hesaplanan atomik koordinatları.

Yapı Adı	Prototip	Uzay Grubu (No'su)	Atom Sayısı	Atom	LDA
C6	CdI <sub>2</sub> Trigonal	$P\bar{3}m1$ (164)	3	Ge I	1a (0; 0; 0) 2d (1/3; 2/3; 0,261)
C19	CdCl <sub>2</sub> Trigonal	$R\bar{3}m$ (166)	3	Ge I	1a (0; 0; 0) 2c (0,247; 0,247; 0,247)
C35	CaCl <sub>2</sub> Ortorombik	$Pnmm$ (58)	6	Ge I	2a (0; 0; 0) 4g (0,247; 0,341; 0)
C22	Fe <sub>2</sub> P Hekzagonal	$P\bar{6}2m$ (189)	9	Ge Ge I I	1b (0; 0; 1/2) 2c (1/3; 2/3; 0) 3f (0,254; 0; 0) 3g (0,591; 0; 0)
C23	PbCl <sub>2</sub> Ortorombik	$Pnma$ (62)	12	Ge I I	4c (0,627; 1/4; 0,929) 4c (0,242; 1/4; 0,926) 4c (0,000; 1/4; 0,250)
C1	CaF <sub>2</sub> Kübik	$Fm\bar{3}m$ (225)	3	Ge I	4a (0; 0; 0) 8c (1/4; 1/4; 1/4)

AB<sub>2</sub> stiyokrometrisindeki kristallerin basıç altında az yoğun yapılardan daha yoğun yapılara geçişlerinde bulunmaları muhtemel altı fazda (C6, C19, C35, C22, C23 ve C1) [8] GeI<sub>2</sub> bileşiğinin örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülünün birinci türevleri, elastik sabitler, kayma modülü, Young modülü ve Poisson oranı gibi bazı temel fiziksel parametreler hesaplandı. Enerjistik olarak en kararlı faz (C6) için elektronik band yapıları, fonon dağınım eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunluğu hesaplandı. Ayrıca, entropi, ısı kapasitesi, iç enerji ve serbest enerji gibi termodinamik özellikleri sıcaklığa bağlı olarak temel durum için hesaplandı.

#### 4.1.1. Yapısal özellikler

GeI<sub>2</sub> bileşiği için dikkate alınan yapıların (C6, C22, C19, C35, C1 ve C22) temel kristolografik bilgileri (uzay grupları, atomik konumları ve prototip vb...) Çizelge 4.1'de listelendi. Bölüm 3.2'de anlatılan metotla elde edilen Enerji-Hacim eğrileri Şekil 4.1'de verildi. GeI<sub>2</sub> bileşiği için hesaplanan  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $B$  ve  $B'$  değerleri Çizelge 4.2'de diğer teorik ve deneysel çalışmalarla birlikte sunuldu.



Şekil 4.1. GeI<sub>2</sub> bileşiği için hesaplanan enerji-hacim eğrileri.

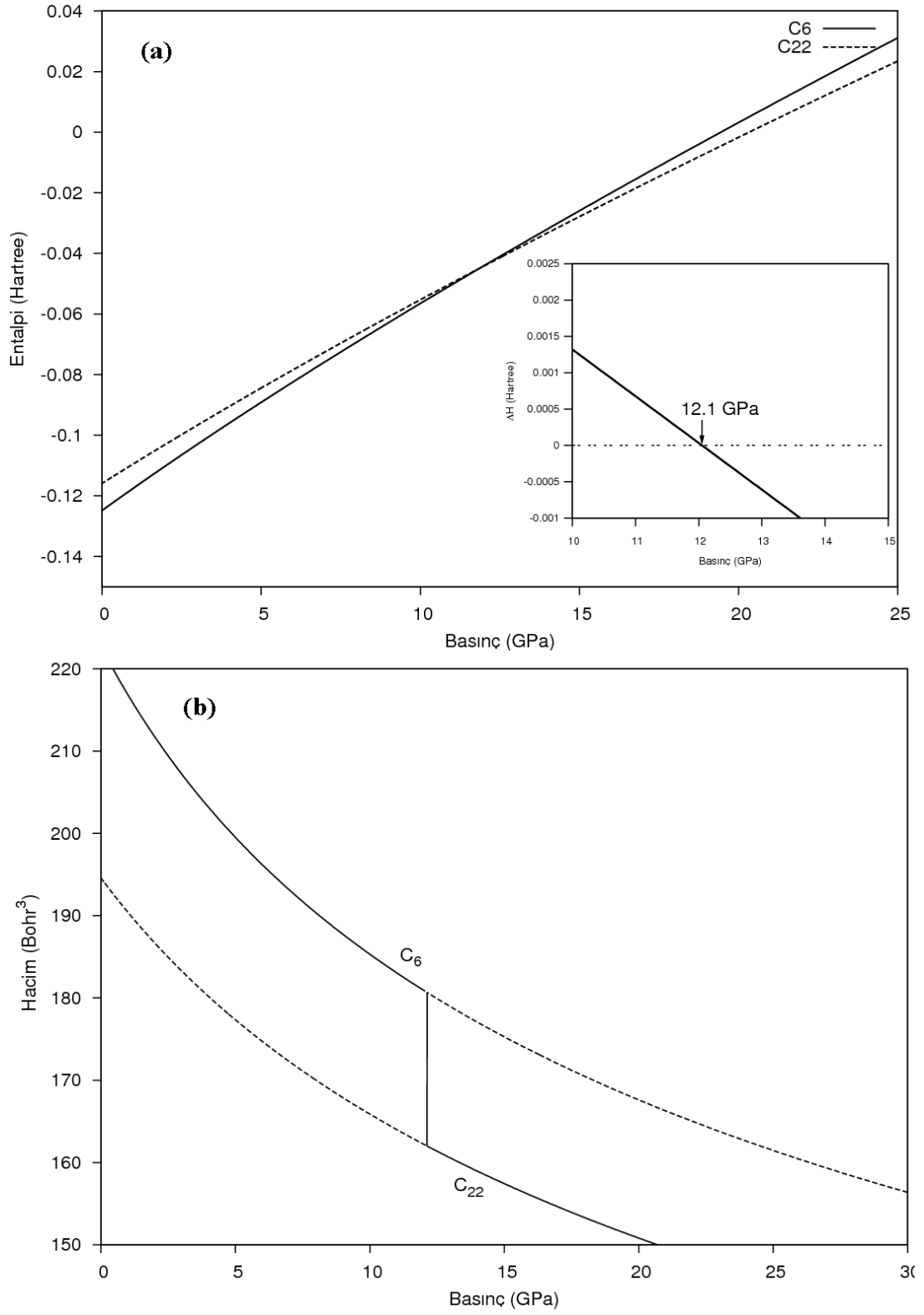
LDA yaklaşımında örgü sabitleri deneysel değerlerden yaklaşık olarak %1-2 daha küçük bulunur. En kararlı fazda GeI<sub>2</sub> bileşiğinin örgü sabitleri  $a$  ve  $c$  sırasıyla 4,148 ve 6,628 Å olarak bulundu. Bu değerler deneysel [8-13] değerler ile uyum içindedir. Hesaplanan bulk modülleri C22 fazı hariç birbirine yakın değerler olduğu görüldü. Kararlı faz C6 için bulk modülü (35,3 GPa) değeri, GeI<sub>2</sub>'nin yumuşak bir malzeme olduğunu gösterir.

Çizelge 4.2. GeI<sub>2</sub> bileşiğinin hesaplanan yapı parametreleri  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å), bulk modülü  $B$  (GPa) ve birinci türevi  $B'$ , kohesif  $E_{coh}$  (eV/formül) ve oluşum enerjileri  $\Delta H_f$  (eV/formül) ve C22 fazına geçiş basınçları  $P_t$  (GPa).

Yapı	$a_0$	$b_0$	$c_0$	$B$	$B'$	$E_{coh}$	$\Delta H_f$	$P_t$	Kaynak
C6	4,148		6,628	35,3	4,388	-9,974	-1,0875	12,05	Bu çalışma
	4,251		6,828				-0,9131		Deney [8, 11]
	4,13		6,79				-0,8395		Deney [9, 13]
	4,17		6,665						Deney [10]
	4,249		6,833						Deney [12]
C19	7,160			34,9	4,164	-9,950	-1,0630	10,80	Bu çalışma
C23	13,422	4,139	7,270	35,7	4,394	-9,896	-1,0093	8,51	Bu çalışma
C35	6,720	7,145	4,180	35,4	4,339	-9,783	-0,8965	7,37	Bu çalışma
C22	7,949		4,494	44,2	4,145	-9,243	-0,3558		Bu çalışma
C1	7,318			37,5	4,328	-9,144	-0,2567		Bu çalışma

Hesaplanan kohesif ve oluşum enerjileri Çizelge 4.2’de verildi. Bu değerler enerji-hacim eğrileri ile uyumludur. Oluşum enerjilerinin negatif çıkması bu yapıların sentezlenebilir olduğunu gösterir.

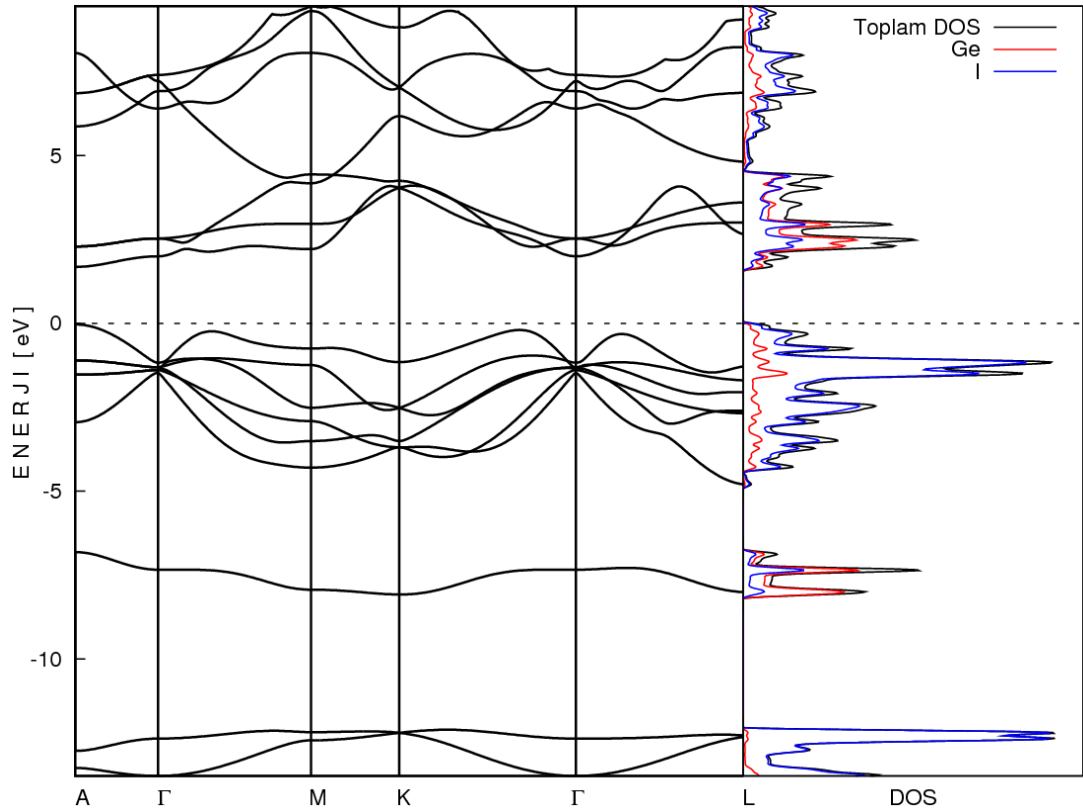
Enerji-hacim eğrilerinden (Şekil 4.1) de anlaşılacağı gibi basınç altında C6, C19, C23 ve C35 fazlarından C22 fazına yapısal faz dönüşümü oluşmaktadır. Hal denkleminde fit işleminde elde edilen Enerji-Hacim, Basınç-Hacim ve Entalpi-Basınç eğrileri kullanılarak geçiş basınçları hesaplandı. Yapısal faz geçiş basınçları Çizelge 4.2’de verildi. Faz geçiş basınçları, entalpilerin eşit olduğu kesim noktaları bulunarak belirlendi. Geçiş basıncındaki hacim çöküşü (azalması, daralması) hacim-basınç eğrileri çizilerek elde edildi. C6, C19, C23 ve C35 fazından C22 fazına geçişlerde hacim çöküşü 10,3%, 10,9%, 12,6%, 12,4% olarak hesaplandı.



Şekil 4.2. GeI<sub>2</sub> bileşiğinin C6 yapıdan C22 yapıya faz dönüşümünde a) Entalpi-basınç ve b) Hacim-basınç eğrileri.

#### 4.1.2. Elektronik özellikler

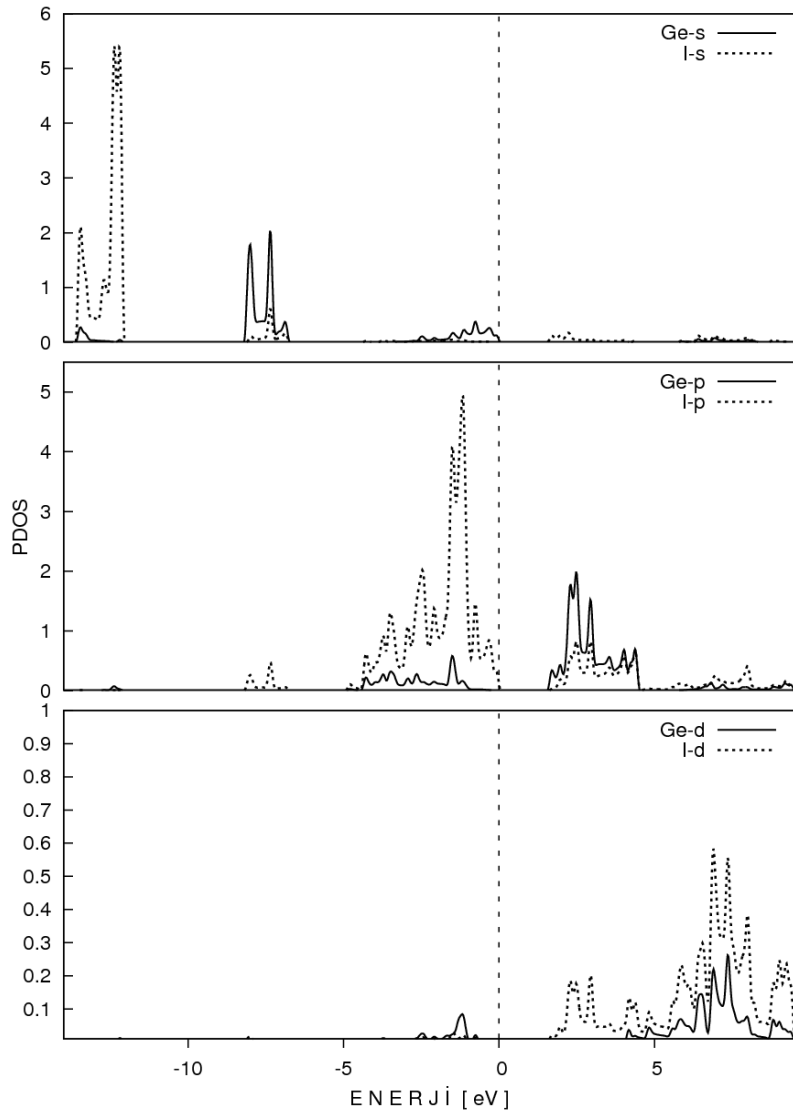
GeI<sub>2</sub> bileşiğinin C6 fazında denge konumunda hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak hesaplanan, yüksek simetri yönlerine karşılık gelen elektronik bant yapıları Şekil 4.3’de verildir. Fermi seviyesi sıfır olarak alındı. GeI<sub>2</sub> bileşiği C6 fazda A noktasında 1,72 eV direkt band aralığına sahip yarı iletken özellik sergilediği görüldü. Bu enerji aralığı görünür bölgeye düştüğünden GeI<sub>2</sub> bileşiği görünür bölge ışık algıyacı uygulamalarında kullanılabilir.



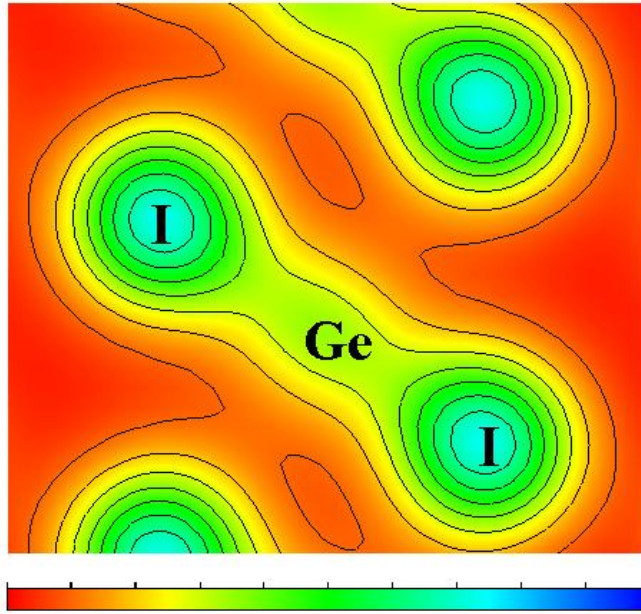
Şekil 4.3. C6 yapıdaki GeI<sub>2</sub> için bant yapısı ve durum yoğunluğu.

Durum yoğunluğuna atomların katkısı Şekil 4.3’de verildi. GeI<sub>2</sub>'nin C6 fazda atomik orbitallerin durum yoğunluğu da Şekil 4.4’de verildi. Bu şekilden de anlaşılacağı gibi en alt valans bandına çok az Ge-s katkısı olmakla birlikte I-s orbitaller daha baskındır. Orta seviye valans bandlarında Ge-s baskın ve az I-s katkısı vardır. En üst valans bandlarda ise I-p baskındır. Ge-p ve Ge-s orbitalleri de

bu bandlara katkı yapmasına rağmen durum yoğunluğu I-p'ye göre daha azdır. İletkenlik bandları ise ağırlıklı olarak Ge-p ile doldurulmuştur. Azda olsa I-p ve I-d orbital yoğunlukları da gözlenmektedir. Ayrıca temel durumda,  $\text{GeI}_2$  bileşiğinin bağ yapısını analiz etmek için yük yoğunluğu Şekil 4.5'de çizildi ve iki komşu İyodür atomu arasında kuvvetli bir iyonik bağ olduğu gözlemlendi. İyodür atomları ve Germanyum-İyodür atomları arasında gözlenen elektron yoğunluğunun varlığı bağ yapısına bir miktar kovalent bağ katkısının olduğunu gösterir. İyonik bağlanma baskın olmakla birlikte  $\text{GeI}_2$  hem kovalent hem de iyonik bağ yapılarına sahip olduğu görüldü.



Şekil 4.4. C6 yapıdaki  $\text{GeI}_2$  için orbital bazda durum yoğunluğu.



Şekil 4.5. C6 yapıdaki GeI<sub>2</sub> için yük yoğunluğu.

#### 4.1.3. Elastik özellikler

GeI<sub>2</sub> bileşiği için “zor-zorlama” metodu ile hesaplanan elastik sabitleri Çizelge 4.3’de verildi ve tüm fazların sıfır sıcaklık ve sıfır basınç altında Bölüm 3.3’de verilen mekanik kararlılık şartlarını sağladığı görüldü. İncelenen fazlar arasında Young modülünün en yüksek değeri C22 fazdadır (60,2 GPa). Bu da C22 fazın diğer fazlardan daha sert olduğunu gösterir.

Çizelge 4.3. GeI<sub>2</sub> için hesaplanan elastik sabitleri  $C_{ij}$  (GPa).

<i>Yapı</i>	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{14}$	$C_{23}$
C6	69,5		57,0	37,4			18,1	30,1	18,8	
C19	67,3		57,5	36,2			17,3	28,6	16,3	
C35	53,1	60,2	62,3	22,8	35,3	34,5	32,4	31,8		20,3
C22	80,6		62,3	37,5			41,3	44,1		
C23	53,7	62,9	61,7	21,7	33,8	35,7	29,5	29,6		
C1	93,1			0,92			13,0			

Çizelge 4.4.  $\text{GeI}_2$  için elastik sabitlerinden hesaplanan Young modülü  $E$  (GPa), kayma modülü  $G$  (GPa), Poisson oranı  $\nu$ ,  $G/B$  oranı, Debye sıcaklığı  $\Theta_D$  (K) ve lineer sıkışabilirlik  $\beta_i$  ( $\text{TPa}^{-1}$ ) değerleri.

<i>Yapı</i>	<i>E</i>	<i>G</i>	$\nu$	<i>G/B</i>	$\Theta_D$	$\beta_x$	$\beta_y$	$\beta_z$
C6	48,1	20,2	0,21	0,572	231	8,5	8,5	8,6
C19	50,1	21,4	0,21	0,613	229	8,9	8,9	8,4
C35	56,0	22,3	0,26	0,582	212	7,6	9,4	9,1
C22	60,2	22,9	0,31	0,431	207	4,9	4,9	9,1
C23	57,4	23,2	0,24	0,634	206	7,8	9,7	9,8
C1	25,2	9,0	0,39	0,227	134	8,4	8,4	8,4

Temel durum için hesaplanan Poisson oranından (0,21) atomik bağlanmada iyonik karakterin baskın olduğunu söylenebilir. İyonik karakterin baskın olduğu  $G/B=0,57$  oranından da görülebilir ( $G/B \approx 1,1$  ise kovalent,  $G/B \approx 0,6$  ise iyonik) [140]. Bu aynı zamanda yük yoğunluğu dağılımından ulaştığımız sonucu da destekler. Tüm fazlar için hesaplanan kayma modülü değerlerinden (en yüksek 23,2 GPa)  $\text{GeI}_2$ 'nin yüksek sıkıştırılabilir bir malzeme olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.5.  $\text{GeI}_2$  bileşiği için hesaplanan elastik anizotropi değerleri.

<i>Yapı</i>	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_B$ (%)	$A_G$ (%)
C6	2,26	2,26	1	-0,1	6,8
C19	2,14	2,14	1	0,0	5,8
C35	1,76	1,72	2,85	0,1	10,6
C22	2,74	2,74	1	0,7	9,9
C23	1,56	1,49	2,57	0,1	9,2
C1	0,02	0,02	0,02	0	84,4

Bilinen elastik sabitlerinden yönetime bağlı lineer sıkışabilirlikler kolaylıkla hesaplanabilir. Ana eksenler boyunca  $\text{GeI}_2$  için ilgilenilen tüm fazlarda lineer sıkışabilirlik hesaplanarak Çizelge 4.4'te sunuldu. En az lineer sıkışabilirlik C22 fazında (x- ve y-eksenleri boyunca) ve en fazla lineer sıkışabilirlik ise C23 fazın (y-

ve z-eksenleri boyunca) da olduğu gözlemlendi. C22 faz hariç lineer sıkışabilirlik tüm fazlar için birbirine yakın değerler olduğu gözlemlendi. Bu da izotropik basınç altında malzemenin sertliğinin bir ölçüsü olan bulk modüllerinin birbirine yakın olmasını destekler.

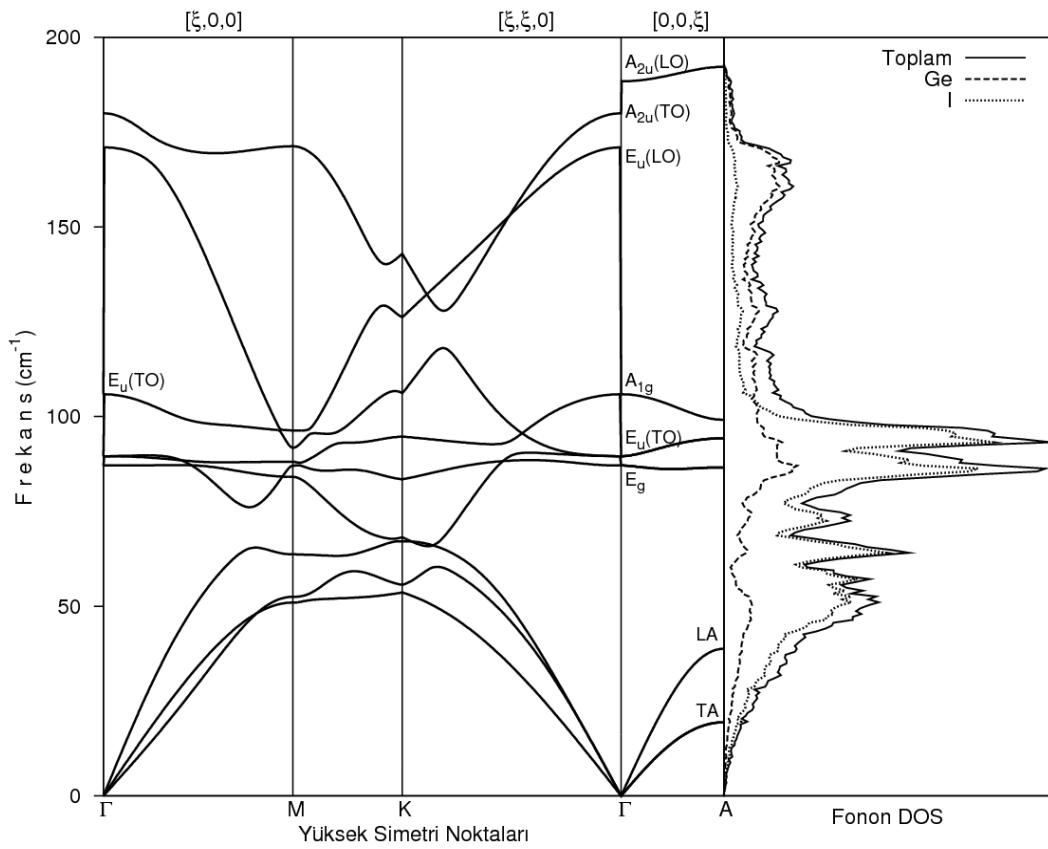
Tüm fazlar için hesaplanan elastik anizotropi değerleri Çizelge 4.5'te verildi. Tüm fazlar {001}, {010} ve {001} kayma düzlemlerinde elastik olarak anizotropik olduğu görüldü ({001} yüzeyi için C6, C19 ve C22 hariç). Tüm yapıların bulk izotropi yüzdesi sıfır veya sıfıra çok yakındır. Dolayısıyla GeI<sub>2</sub>'in bulk modülü bu yapılarda izotropiktir. Kayma modülü C1 faz hariç birbirine yakındır; yani GeI<sub>2</sub>'nin kayma modülü bu yapılarda düşük anizotropi değerlerine sahiptir. C1 yapının kayma modülü ise yüksek anizotropiye sahiptir.

#### 4.1.4. Titreşimsel özellikler

GeI<sub>2</sub> bileşiğinin temel durum C6 yapısı için, fonon dispersiyon eğrileri, VASP program paketinden elde edilen kuvvetler ile “direk-metot” kullanarak PHONON [137] programı yardımıyla hesaplandı. İlgili fonon programında 2x2x2'lik kubik süper hücre (24 atom) kurularak ve 0,03 Å'luk yer değiştirmelere izin verildi. Birim hücrede 3 atom bulunduğundan toplam 9 fonon dalı gözlenmesi beklenmektedir. LO-TO yarılmasında dikkate alındığı fonon dağılım eğrileri yüksek simetri yönlerinde Şekil 4.6'da verildi.

Lockwood [16] D<sub>3d</sub> örgüler için  $\mathbf{q}=0$  noktasında iki raman aktif ( $E_g$  ve  $A_{1g}$ ) ve iki de kızılötesi aktif ( $E_u$  ve  $A_{2u}$ ) titreşim modunun olacağını gösterdi. GeI<sub>2</sub> için [001] yönelimindeki akustik mod frekanslarının sınır değerleri 19,4 (TA) ve 38,8 (LA) cm<sup>-1</sup> olarak bulundu. Bu değerlerin küçük olmasının sebebi GeI<sub>2</sub>'nin yumuşak karakterde olması ve bu yönelimdeki zayıf bağ yapısından kaynaklanmaktadır. Gamma ( $\Gamma$ ) noktasındaki optik mod değerleri küçükten büyüğe doğru 87,1 ( $E_g$ ), 89,6 ( $E_u$  (TO)), 105,9 ( $A_{1g}$ ), 171,0 ( $E_u$  (LO)), 180,0 ( $A_{2u}$  (TO)) ve 188,4 ( $A_{2u}$  (LO)) cm<sup>-1</sup> olarak bulundu.

GeI<sub>2</sub> için hesaplanan optik anizotropi  $\nu_{TO}(A_{2u})-\nu_{TO}(E_u)$  değeri 90,4 cm<sup>-1</sup> olarak bulundu. Bu değer yüksek çıkmasının sebebi CdI<sub>2</sub> (C6) yapıdaki atomik düzenleme ve atomik bağ yapısından kaynaklanabilir.  $\Gamma$  noktasında bulunan frekans değerleri literatürde [17] CdI<sub>2</sub> bileşiği için verilen değerlere yakındır ( $E_g$  modu hariç). Daha önce bu bileşiğin herhangi bir deneysel veya teorik örgü dinamiği hesaplaması yapılmadığından-sonuçlar makul olmasına rağmen, başka çalışmalarla kıyaslanamadı.



Şekil 4.6. GeI<sub>2</sub> için C6 yapıda, fonon dağıtım ve durumlar yoğunluğu eğrileri.

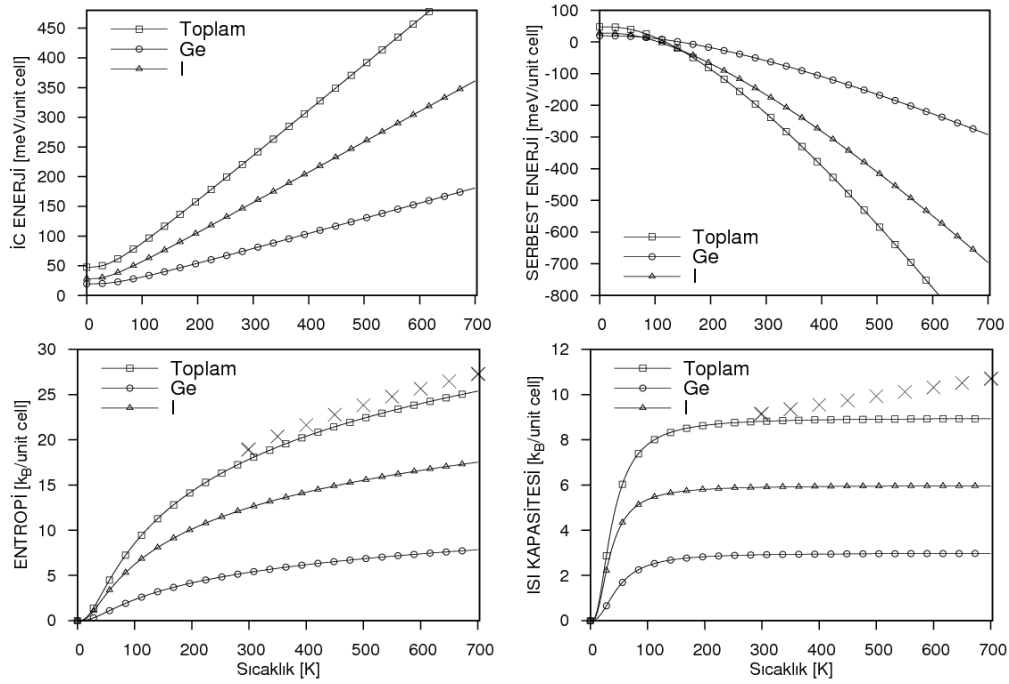
Fonon dispersiyon eğrisinin sağ tarafında toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu gösterildi (Şekil 4.6). Akustik ve alt optik dallara Iyodür atomunun katkısı fazla iken üst optik dallara ise Germanyum atomunun katkısı daha fazladır.

C6 faz için hesaplanan Debye sıcaklığı ( $\theta_D$ ) 231 K olarak bulundu. Diğer fazlar için bulunan değerler Çizelge 4.4'te verildi ve büyüklükçe C6 > C19 > C35 > C22

> C23 > C1 sırada olduğu görüldü. Debye sıcaklığının düşük olması  $\text{GeI}_2$ 'nin yumuşak bir malzeme olduğunu destekler.

#### 4.1.5. Termodinamik özellikler

Kristallerin termodinamik özellikleri fononlar yardımıyla yarı-harmonik (quasi-harmonik) yaklaşım kullanılarak deneylere yakın ölçüde hesaplanabilir.  $\text{GeI}_2$  bileşiğinin termodinamik özellikleri (iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi) yarı-harmonik modelle PHONON yazılımı kullanılarak hesaplandı; sonuçlar mevcut deneysel verilerle [15] beraber Şekil 4.7'de sunuldu.



Şekil 4.7.  $\text{GeI}_2$  bileşiğinin C6 fazda hesaplanan sıcaklığa bağlı a) İç enerji, b) Serbest enerji, c) Entropi ve d) Isı kapasitesi eğrileri (Deneysel değerler [15] + ile gösterildi.).

Şekil 4.7.a'dan görüldüğü gibi 150-200 K ve üstü sıcaklıklarda toplam ve kısmi iç enerji değişimi lineerdir. İç enerjiye İyodür atomlarının katkısı Germanyuma göre daha fazladır. Şekil 4.4.b'de fonon serbest enerjisinin sıcaklıkla hızlı arttığı

gözlendi. Bu artışta İyodür atomunun payı Gernamyuma göre daha fazladır. Şekil 4.7.c ve Şekil 4.7.d’de Entropi ve Isı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi deneysel değerlerle [15] birlikte verildi. Hesaplanan sonuçlar (özellikle entropi değerleri) deneysel verilerle oldukça uyumludur. Hesaplanan ısı kapasitesi eğrisinden Dulong-Petit limitine 300 K’da ulaşıldığı ve düşük sıcaklıklarda ( $T < 50$  K)  $\approx T^3$  davranışı sergilediği gözlendi.

#### 4.1.6. Özet

Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- ✓ Enerji olarak en kararlı fazın C6 olduğu belirlendi.
- ✓ C6 faz için hesaplanan örgü parametreleri ve oluşum enerjisi deneysel değerlerle uyumlu olduğu görüldü.
- ✓ C6, C19, C23 ve C35 fazlarından C22 fazına geçiş basınçları (hacim çöküşleri) Murnaghan hal denkleminde elde edilen verilerle sırasıyla 12,05 (10,3%), 10,80 (10,9%), 8,51 (12,6%) ve 7,37 (12,4%) GPa olarak tahmin edildi.
- ✓ C6 faz için hesaplanan elektronik band yapısından,  $\text{GeI}_2$  bileşiğinin bu fazda 1,72 eV direk band aralığına sahip yarı iletken olduğu görüldü.
- ✓ Yük-yoğunluğu dağılımından C6 fazda iyonik bağlanma baskın olmakla birlikte  $\text{GeI}_2$  hem kovalent hemde iyonik bağ yapılarına sahip olduğu belirlendi.
- ✓ Elastik sabitleri zor-zorlanma yöntemleri ile hesaplandı. İncelenen tüm fazların mekanik kararlılık koşullarını sağladığı görüldü.
- ✓ C6 faz için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri ilk olarak bu çalışmada yapıldı ve yorumlandı.
- ✓ Sıcaklıkla termodinamik özelliklerin (iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi) değişimi fononlar yardımıyla hesaplanarak yorumlandı.
- ✓ Isı kapasitesi yaklaşık  $T < 300$  K değerleride çok hızlı artmasına rağmen,  $T > 300$  K değerlerinde çok yavaş artıp Dulong–Petit limitine ulaştığı, düşük sıcaklıklarda ( $T < 50$  K)  $\sim T^3$  yaklaşımı sergilediği görüldü.

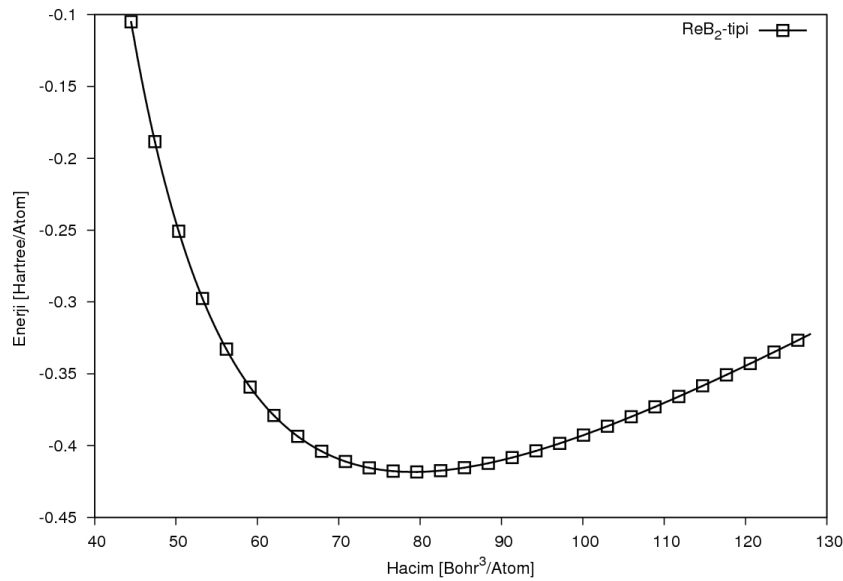
Bu çalışmanın literatüre çeşitli katkılarının yanında, asıl olarak detaylı incelenen elektronik yapısı, fonon dispersiyon eğrileri ilk kez bu tezde rapor edilmiştir. Bu çalışmanın büyük bir kısmı *Computational Materials Science* dergisinde yayınlandı [18].

## 4.2. Re<sub>2</sub>C Bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri

Tezin bu bölümünde amacımız, Re<sub>2</sub>C bileşiğinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özelliklerini ayrıntılı olarak incelemek ve önemli sonuçları yorumlamaktır.

### 4.2.1. Yapısal özellikler

Bu bileşik (Re<sub>2</sub>C) hekzagonal ReB<sub>2</sub>-tipi yapısındadır (Uzay grubu:194, iki karbon atomu 2c ( $\frac{1}{3}$ ;  $\frac{2}{3}$ ;  $\frac{1}{4}$ ) ve dört Renyum atomu ise 4f ( $\frac{1}{3}$ ;  $\frac{2}{3}$ ; z) koordinatlarında bulunur). Re<sub>2</sub>C bileşiğinin örgü sabitleri ( $a$ ,  $c$ ) ve atomik koordinatları ( $z$ ) ReB<sub>2</sub>-tipi yapıda Bölüm 3.2’de verilen yöntemlerle hesaplandı. Bu bileşik için elde edilen Enerji-Hacim eğrisi Şekil 4.8’de çizildi.



Şekil 4.8. Re<sub>2</sub>C bileşiği için hesaplanan enerji-hacim eğrisi.

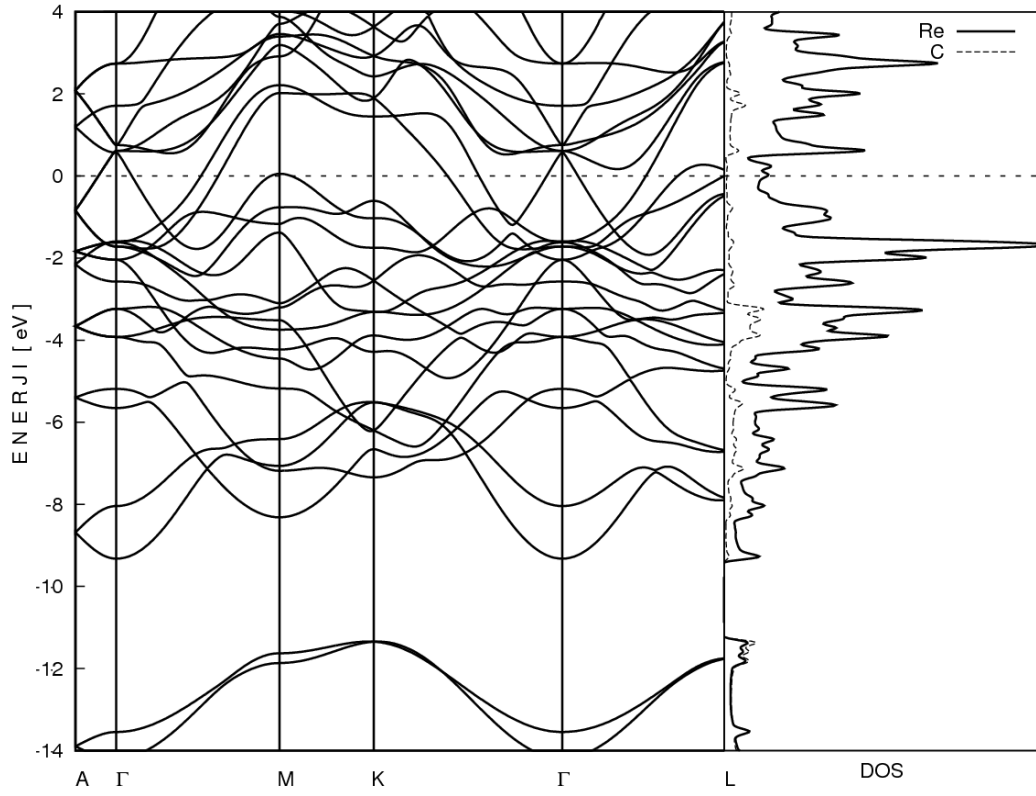
Re<sub>2</sub>C bileşiğinin hesaplanan örgü parametreleri, bulk modülü, bulk modülünün basınca göre birinci türevi ve bağ uzunluğu, mevcut deneysel ve teorik değerler ile birlikte Çizelge 4.6’da sunuldu. Örgü parametrelerinin ve bulk modülünün teorik ve deneysel değerler ile uyum içinde olduğu görüldü. Re<sub>2</sub>C’nin hesaplanan bulk modülü (400,4 GPa) ile TaC (390 GPa), WC (414 GPa) ve VC (421 GPa) bileşiklerinin [27] bulk modülünü ile kıyaslanabilir mertebededir.

Çizelge 4.6. Re<sub>2</sub>C bileşiğinin hesaplanman yapı parametreleri  $a$ ,  $c$  (Å), bulk modülü  $B$  (GPa) ve birinci türevi  $B'$  ve atomlar arası bağ uzunlukları  $r_{Re-Re}$ ,  $r_{Re-C}$  (Å).

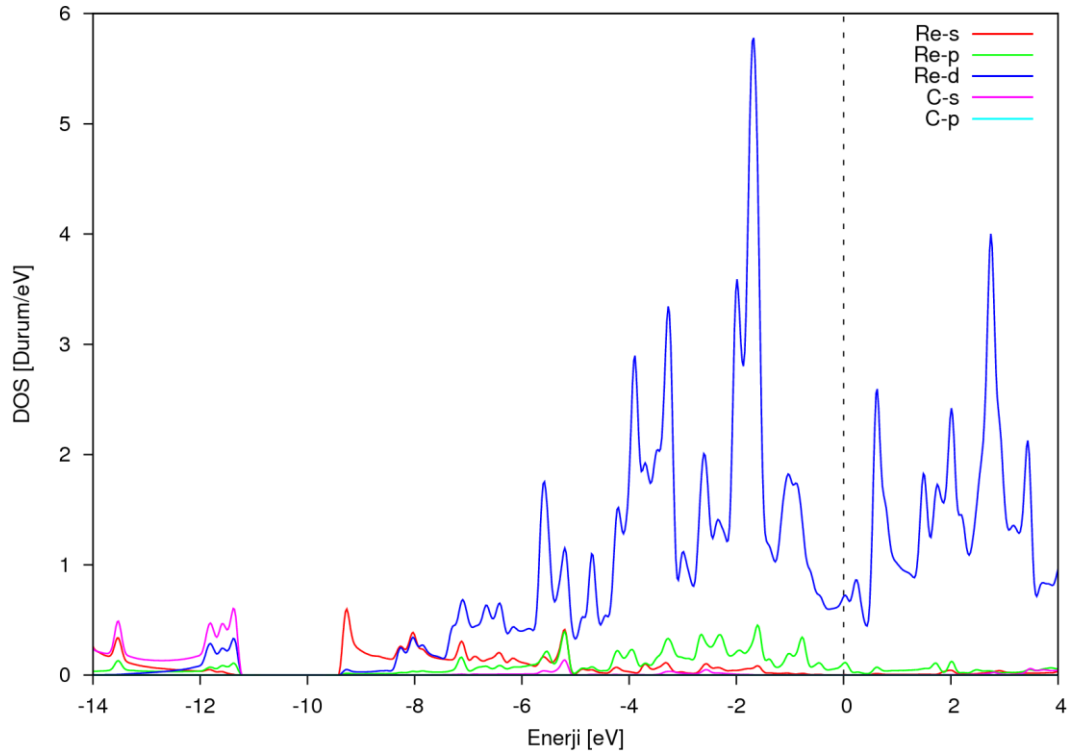
$a$	$c$	$B$	$B'$	$r_{Re-Re}$	$r_{Re-B}$	<i>Kaynaklar</i>
2,862	9,903	400,4	3,7	2,7068	2,1677	Bu çalışma
2,859	9,907	405				Teorik [24]
2,845	9,877					Deney [24]
2,842	9,858					Deney [25]
2,843	9,858					Deney [26]

#### 4.2.2. Elektronik özellikler

Re<sub>2</sub>C bileşiğinin ReB<sub>2</sub>-tipi yapıda hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak, yüksek simetri yönlerine karşılık gelen elektronik bant yapısı elde edildi ve Şekil 4.9’da sunuldu. Fermi seviyesi sıfır olarak alındı. Bu bileşiğin Fermi enerjisi bandlar arasına düştüğünden metalik özellik sergilediği görüldü. Bu bileşik için hesaplanan kısmi durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.10’da verildi. Bu eğrilerinden bandların ağırlıklı olarak Renyum atomunun elektronları tarafından doldurulduğu söylenebilir. Fermi seviyesindeki durum yoğunluğundan iletimin Renyum elektronlarınca sağlandığı görüldü. En alt valans bandlarda Re-C atomları arasında güçlü bir hibritleşme (kovalent bağ yapısı) görülmekle birlikte diğer bandlarda hibridleşme çok az olup kuvvetli iyonik bağ görülmektedir. Ayrıca bu durum Renyum atomundan karbon atomuna yük transferinin olduğu anlamına gelir. Fermi enerji düzeyinde pseudo-gap (yalancı enerji vadisi) benzeri bir oluşum gözlemlendi.

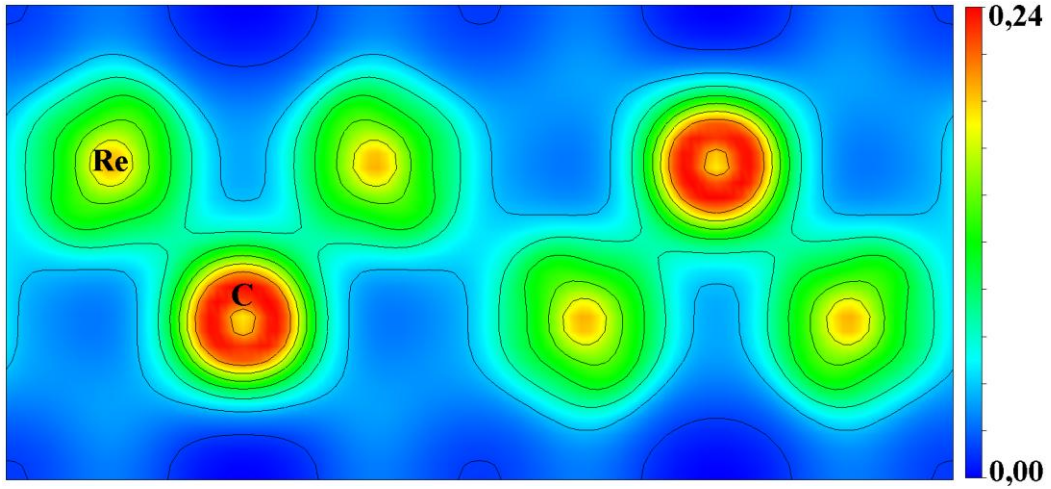


Şekil 4.9.  $\text{Re}_2\text{C}$  bileşiğinin bant yapısı ve kısmi durum yoğunluğu.



Şekil 4.10.  $\text{Re}_2\text{C}$  için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.

Ayrıca temel durumda,  $\text{Re}_2\text{C}$  bileşiğinin bağ yapısını analiz etmek için yük yoğunluğu Şekil 4.11’de çizildi ve iki komşu Renyum atomu arasında kuvvetli bir iyonik bağ olduğu gözlemlendi. Renyum-Karbon atomları arasında gözlenen elektron yoğunluğunun varlığı bağ yapısına bir miktar kovalent bağ katkısının olduğunu gösterir. İyonik bağlanma baskın olmakla birlikte  $\text{Re}_2\text{C}$  bileşiğinin, hem kovalent hemde iyonik bağ yapılarına sahip olduğu görüldü.



Şekil 4.11.  $\text{Re}_2\text{C}$  bileşiğinin  $\text{ReB}_2$ -tipi yapıda (110) yüzeyi için yük yoğunluğu.

#### 4.2.3. Elastik özellikler

$\text{Re}_2\text{C}$  bileşiği için “zor-zorlama” metoduyla hesaplanan elastik sabitleri Çizelge 4.7’de verildi ve sıfır sıcaklık-sıfır basınç altında Bölüm 3.3’de verilen mekanik kararlılık şartlarını sağladığı görüldü.

Temel durum için hesaplanan Poisson oranından (0,23) atomik bağlanmada iyonik karakterin baskın olduğunu söylenebilir. İyonik karakterin baskın olduğunu  $G/B=0,67$  oranından da görülebilir ( $G/B \approx 1,1$  ise kovalent,  $G/B \approx 0,6$  ise iyonik). Bu aynı zamanda yük yoğunluğu dağılımından ulaştığımız sonucu da destekler. Hesaplanan kayma modülü değeri (273,8 GPa)  $\text{Re}_2\text{C}$ ’nin düşük sıkışabilirlikte bir malzeme olduğunu gösterir. Young modülü ( $E$ ), sertliğin ölçüsüdür ve  $E$  değeri büyükse, malzeme serttir.  $\text{Re}_2\text{C}$  için hesaplanan Young modülü (671,9 GPa)

yüksektir ve bu malzemenin sert olması beklenir. B/G oranı 1,75'den daha az (yüksek) ise malzeme kırılğan (sünek)'dir [140]. Buna göre B/G=1,50 değerine sahip olan Re<sub>2</sub>C bileşiği kırılğan karakterdedir.

Çizelge 4.7. Re<sub>2</sub>C için hesaplanan elastik sabitleri ( $C_{ij}$ , GPa), bulk modulu ( $B$ , GPa), izotropik shear modulu ( $G$ , GPa), Young's modulu ( $E$ , GPa), Poisson oranı ( $\nu$ ), sertlik ( $H$ , GPa), Debye Sıcaklığı ( $\theta_D$ , K), ses hızları ( $v_l, v_t, v_m$ , m/s), elastik anizotropi ( $A_i$ ) ve lineer sıkışabilirlik ( $\beta_i$ , TPa<sup>-1</sup>) değerleri.

$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$G/B$
748,9	201,6	219,3	939,6	252,0	273,6	410,5	273,8	671,9	0,23	0,67
$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\theta_D$	$A_1$	$A_3$	$A_B$	$A_G$	$\beta_x$	$\beta_z$	
6532	3381	4297	563,4	0,8	1,0	0,6	0,5	0,85	0,65	

Re<sub>2</sub>C için lineer sıkışabilirlikleri hesaplanarak Çizelge 4.7'de sunuldu (Hekzagonal yapı için  $\beta_x = \beta_y, \beta_z$ ). Bu değerlerden Re<sub>2</sub>C'nin ReB<sub>2</sub>-tipi yapıda sıkışabilirliği az, sert bir malzeme olduğu söylenebilir. z- eksenini boyunca sıkışabilirlik x- ve y- eksenlerine göre daha az olduğu gözlemlendi. z-ekseni lineer sıkışabilirlik değeri (0,65 TPa<sup>-1</sup>) kübik elmas yapının ki (~0,45 TPa<sup>-1</sup>) ile kıyaslanabilir düzeydedir.

Re<sub>2</sub>C bileşiği için hesaplanan elastik anizotropi ve elastik anizotropi yüzde değerleri Çizelge 4.7'de verildi. Hesaplanan  $A_1$  ve  $A_3$  değerlerinden Re<sub>2</sub>C'nin {001} kayma düzleminde izotropik, {100} ve {010} kayma düzlemlerinde ise azda olsa anizotropik olduğu görüldü. Hesaplanan  $A_B$  ve  $A_G$  değerlerinden (%0,6 ve %0,5), bu malzemenin bulk ve kayma modülünün hemen hemen izotropik olduğu söylenebilir.

Re<sub>2</sub>C bileşiğinin sertliği Simunek ve Vackar [21] tarafından geliştirilen, atomik özelliklere ve atomik bağ kuvvetine dayanan yarı-deneysel bir yöntem kullanılarak hesaplandı. Bizim bulduğumuz değer (18,1 GPa) deneysel değer (17,8 GPa) [24] ile uyumlu ve bazı geçiş metal karbürler ile kıyaslanabilir mertebede olduğu gözlemlendi [21].

#### 4.2.4. Titreşimsel özellikler

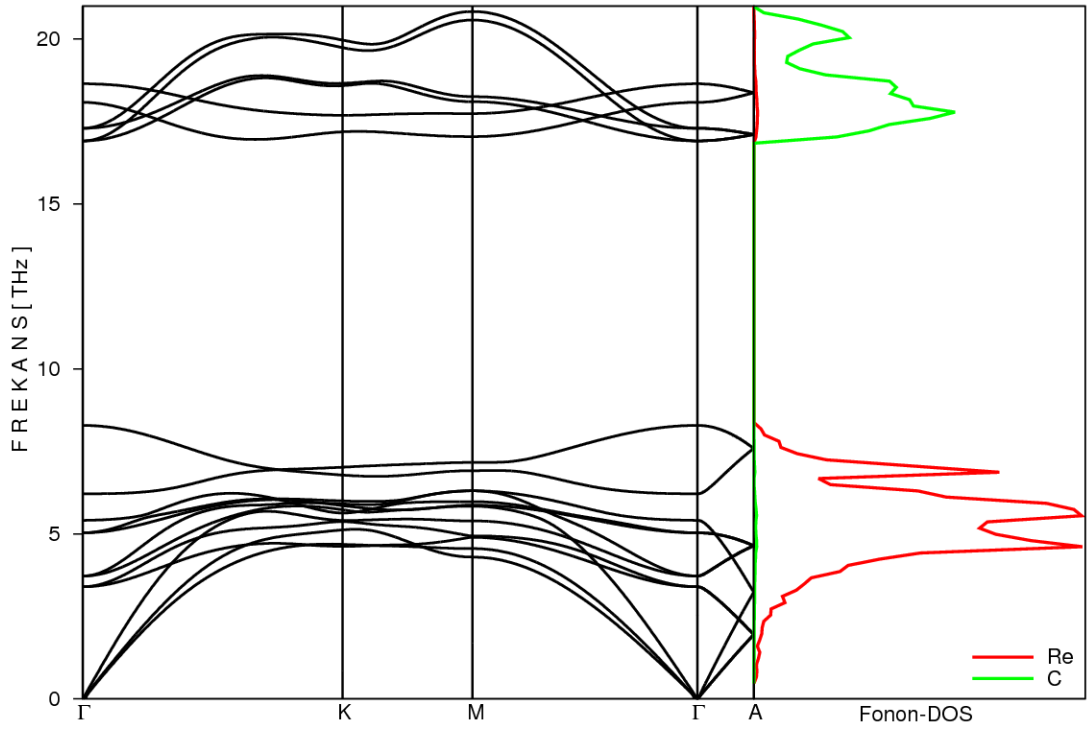
$\text{Re}_2\text{C}$  bileşiğinin fonon dispersiyon erileri ve fonon durum yoğunluğu eğrileri, VASP program paketinden elde edilen kuvvetleri “direk-metot” kullanarak PHONON [Parlinsky] programı yardımıyla elde edildi. İlgili fonon programında  $2 \times 2 \times 2$ 'lik kubik süper hücre (48 atom) kurulmuş ve  $0,03 \text{ \AA}$ 'luk yer değiştirmelere izin verilmiştir. Birim hücrede 6 atom bulunduğundan toplam 18 fonon dalı gözlenmesi beklenmektedir. Hesaplanan fonon dağılım eğrileri yüksek simetri yönlerinde Şekil 4.12'de verildi. Eğrilerde negatif frekans değerleri olmaması  $\text{Re}_2\text{C}$ 'nin dinamik olarak kararlı olduğunu gösterir.  $\text{Re}_2\text{C}$ 'nin  $\Gamma$  noktasında hesaplanan fonon titreşim frekansları Çizelge 4.8'de verilen deneysel ve kuramsal çalışmalar ile uyumludur.

Akustik ve optik fonon dalların birbirine çok yaklaşması, hatta optik dalların akustik içine girmesi ısı-taşıyıcı akustik modların saçılmasına ve termal iletkenliğin azalmasına sebep olur [141]. Buna göre, en alt optik fonon dallarının termal iletkenlikte önemli rol oynadıkları söylenebilir.  $\text{Re}_2\text{C}$  bileşiğinin fonon dağılımında açıkça görüldüğü gibi, en alt optik dallar ile akustik dalların etkileşmesi termal iletkenliği azaltabilir.

Çizelge 4.8.  $\text{Re}_2\text{C}$ 'nin  $\Gamma$  noktasında hesaplanan fonon titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$E_{2g}$	$E_{1g}$	$A_{1g}$	$E_{2g}$	
126,4	178,8	279,4	586,5	Bu çalışma
123	174	275	581	Teorik [24]
124	178	281	589	Deney [24]

Kısmi durum yoğunluğu, Şekil 4.12'nin sağ tarafında verildi. Akustik ve alt optik dallara Renyum atomunun katkısı baskın iken üst optik dallara Karbondan gelen katkı daha fazladır. Bu da Karbon atomu ile Renyum atomları arasındaki yüksek kütle farkından kaynaklanır.

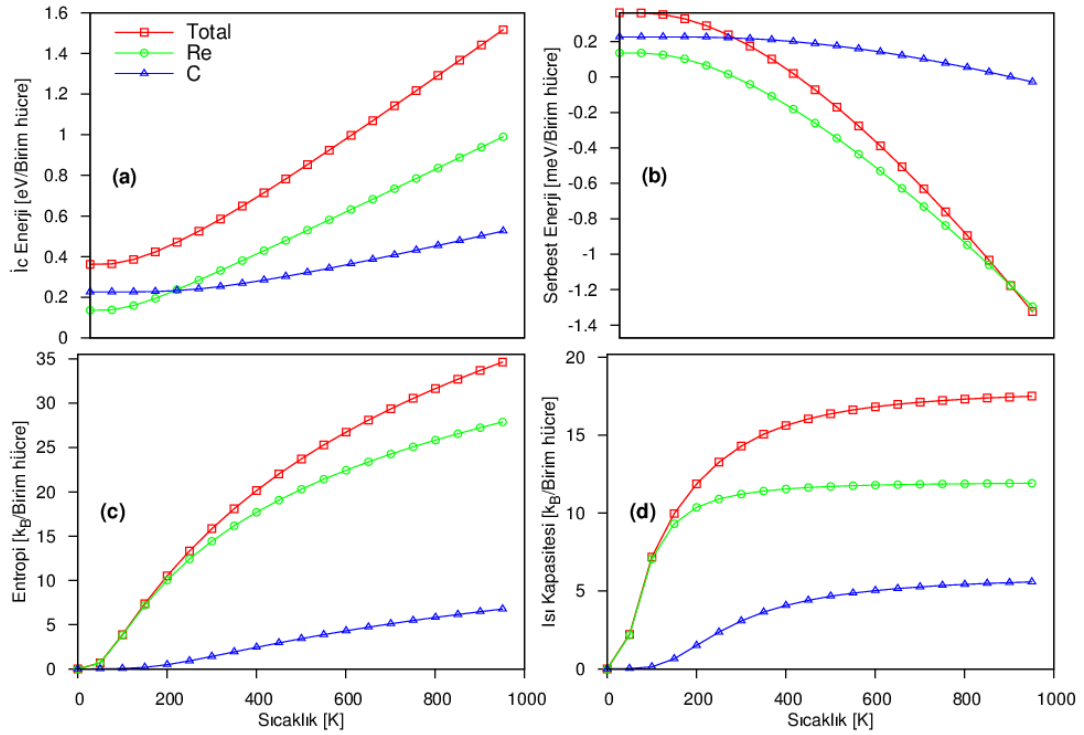


Şekil 4.12.  $\text{Re}_2\text{C}$  için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.

#### 4.2.5. Termodinamik özellikler

$\text{Re}_2\text{C}$  bileşiğinin termodinamik özellikleri (iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi) yarı-harmonik modelle PHONON yazılımı kullanılarak hesaplandı ve elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.13'de verildi.

Şekil 4.13.a'dan görüldüğü gibi 350-400 K ve üstü sıcaklıklarda toplam ve kısmi iç enerji değişimi lineerdir. İç enerjiye Renyum atomlarının katkısı Karbona göre daha fazladır. Şekil 4.13.b'de fonon serbest enerjisinin sıcaklıkla hızlı arttığı gözlemlendi. Serbest enerjiye Renyum atomundan gelen katkı sıcaklıkla artarken Karbon atomunun katkısı azalmaktadır. Şekil Şekil 4.13.c-d'de entropi ve ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi verildi. Hesaplanan ısı kapasitesi eğrisinden, beklendiği gibi Dulong-Petit sınırına 300 K'da ulaşıldığı ve düşük sıcaklıklarda ( $T < 150 \text{ K}$ )  $\approx T^3$  davranışı sergilediği görüldü.



Şekil 4.13.  $Re_2C$  bileşiğinin sıcaklığa bağlı hesaplanan a) İç enerji, b) Serbest enerji, c) Entropi ve d) Isı kapasitesi eğrileri.

#### 4.2.6. Özet

Tezin bu bölümünde varılan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- ✓ Hesaplanan yapı parametreleri mevcut deneysel ve kuramsal değerlerle uyumludur.
- ✓ Bant yapısı metalik karakter sergiler.
- ✓ Renyum atomlarının iletkenlik olaylarında baskındır.
- ✓ s orbitalleri kuvvetli Re-C hibritleşmesi (kovalent bağ) sergiler.
- ✓ Diğer orbitaller (p, d) kuvvetli iyonik bağlanma özellikleri gösterir.
- ✓ Hesaplanan elastik sabitleri mekanik kararlılık koşullarını sağlar, buna göre  $Re_2C$  mekanik olarak kararlı bir malzemedir.
- ✓ Ayrıca, hesaplanan mekanik özellikler (elastik sabitler, Poisson oranı, kayma modülü, Young modülü vb.) bu malzemenin iyonik karakterde, sert,

kırılgan, az sıkışabilir, hemen hemen elastik olarak izotropik bir bileşik olduğunu gösterir.

- ✓ Fonon dağıtım eğrilerine göre bu malzeme dinamik olarak kararlı ve titreşim modları deneysel ve kuramsal sonuçlarla uyumludur.

Çalışmanın bu bölümünde elde edilen sonuçların büyük bir kısmı “*physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*” dergisinde yayımlanmıştır [28].

### 4.3. La-Bi Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik ve Elastik Özellikleri

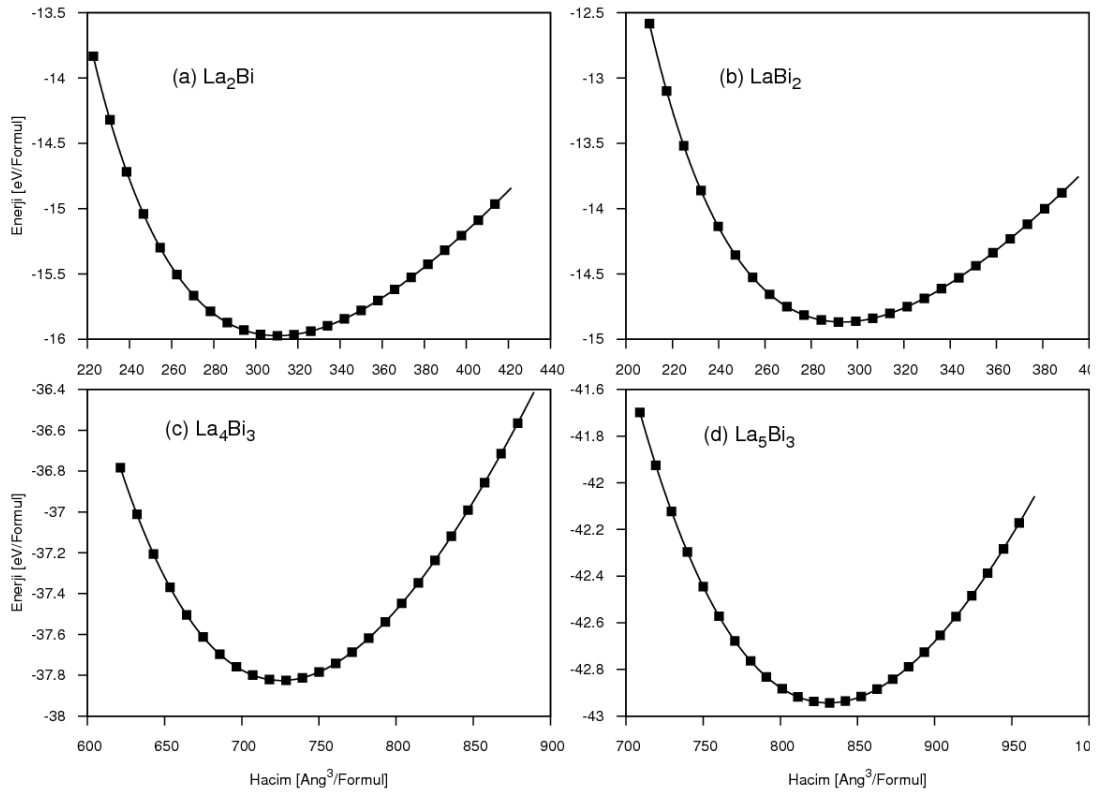
Tez çalışmasının bu bölümünde amacımız, La-Bi bileşiklerinin farklı stikiyometrilere sahip bileşiklerinin ( $\text{La}_2\text{Bi}$ ,  $\text{LaBi}_2$ ,  $\text{La}_4\text{Bi}_3$ ,  $\text{La}_5\text{Bi}_3$ ) yapısal, elektronik ve elastik özelliklerini ayrıntılı olarak inceleyerek yorumlamaktır. La-Bi bileşiklerinin faz diagramları Nomura ve arkadaşları ile Yoshihara ve arkadaşları tarafından x-ray metodu ile sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir [37, 38]. Bu stikiyometrilere, La-Bi faz diagramında bulunan (monobismut hariç) yapılardan seçilmiştir. İncelenen yapılarla ilgili temel kristalografik bilgileri Çizelge 4.9’da verildi.

Çizelge 4.9. La-Bi bileşiklerinin ilgililenen fazlarının temel kristalografik bilgileri.

Yapı	$\text{La}_2\text{Sb}$	$\text{HfGa}_2$	<i>anti-<math>\text{Th}_3\text{P}_4</math></i>	$\text{Mn}_5\text{Si}_3$
Bravais Örgü	Cisim merkezli tetragonal	Cisim merkezli tetragonal	Cisim merkezli kübik	Hekzagonal
Bileşik	$\text{La}_2\text{Bi}$	$\text{LaBi}_2$	$\text{La}_3\text{Bi}_4$	$\text{La}_5\text{Bi}_3$
Uzay Grubu	I4/mmm	I4 <sub>1</sub> /amd	I-43d	P6 <sub>3</sub> /mcm
U.G. No’su	139	141	220	193
Atomik Koordinatlar	La: 4c (0, 1/2, 0) La: 4e (0, 0, z <sub>La</sub> ) Bi: 4e (0, 0, z <sub>Bi</sub> )	La: 8e (0, 1/4, z <sub>La</sub> ) Bi: 8e (0, 1/4, z <sub>Bi1</sub> ) Bi: 8e (0, 1/4, z <sub>Bi2</sub> )	La: 12a (3/8, 0, 1/4) Bi: 16c (x <sub>La</sub> , x <sub>La</sub> , x <sub>La</sub> )	La: 6g (x <sub>La</sub> , 0, 1/4) La: 4d (1/3, 2/3, 0) Bi: 6g (x <sub>Bi</sub> , 0, 1/4)
Atom Sayısı	6	12	14	16

### 4.3.1. Yapısal özellikler

La-Bi bileşiklerinin örgü sabitleri ve atomik koordinatları Bölüm 3.2’de verilen yöntemle hesaplandı. Elde edilen enerji-hacim eğrileri Şekil 4.14’te sunuldu. La-Bi bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri ( $a$ ,  $c$ ), bulk modülü ve basınca göre birinci türevi ( $B$  ve  $B'$ ) değerleri Çizelge 4.10’da diğer kuramsal ve deneysel bulgularla birlikte verildi. Hesaplanan örgü sabitleri deneysel değerler ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Hesaplanan bulk modülü değerleri  $\text{La}_2\text{Bi}$  hariç birbirine çok yakındır ( $\sim 50$  GPa), bu düşük değerler malzemelerin yumuşak karakterde olduğunu gösterir. Tüm bileşikler için  $B'$ , 4’e çok yakındır. Hesaplanan oluşum enerjileri negatiftir ve mevcut deneysel değerlerden yaklaşık olarak %14-73 kadar daha büyük bulundu. Bu farklılığın sebebi, deneylerin oda sıcaklığında yapılması ve muhtemel safsızlıkların varlığı olabilir. Oluşum enerjilerinin negatif çıkması bu yapıların sentezlenebilir olduğunu gösterir.



Şekil 4.14. a)  $\text{La}_2\text{Bi}$ , b)  $\text{LaBi}_2$ , c)  $\text{La}_4\text{Bi}_3$ , d)  $\text{La}_5\text{Bi}_3$  bileşiklerinin enerji-hacim eğrileri.

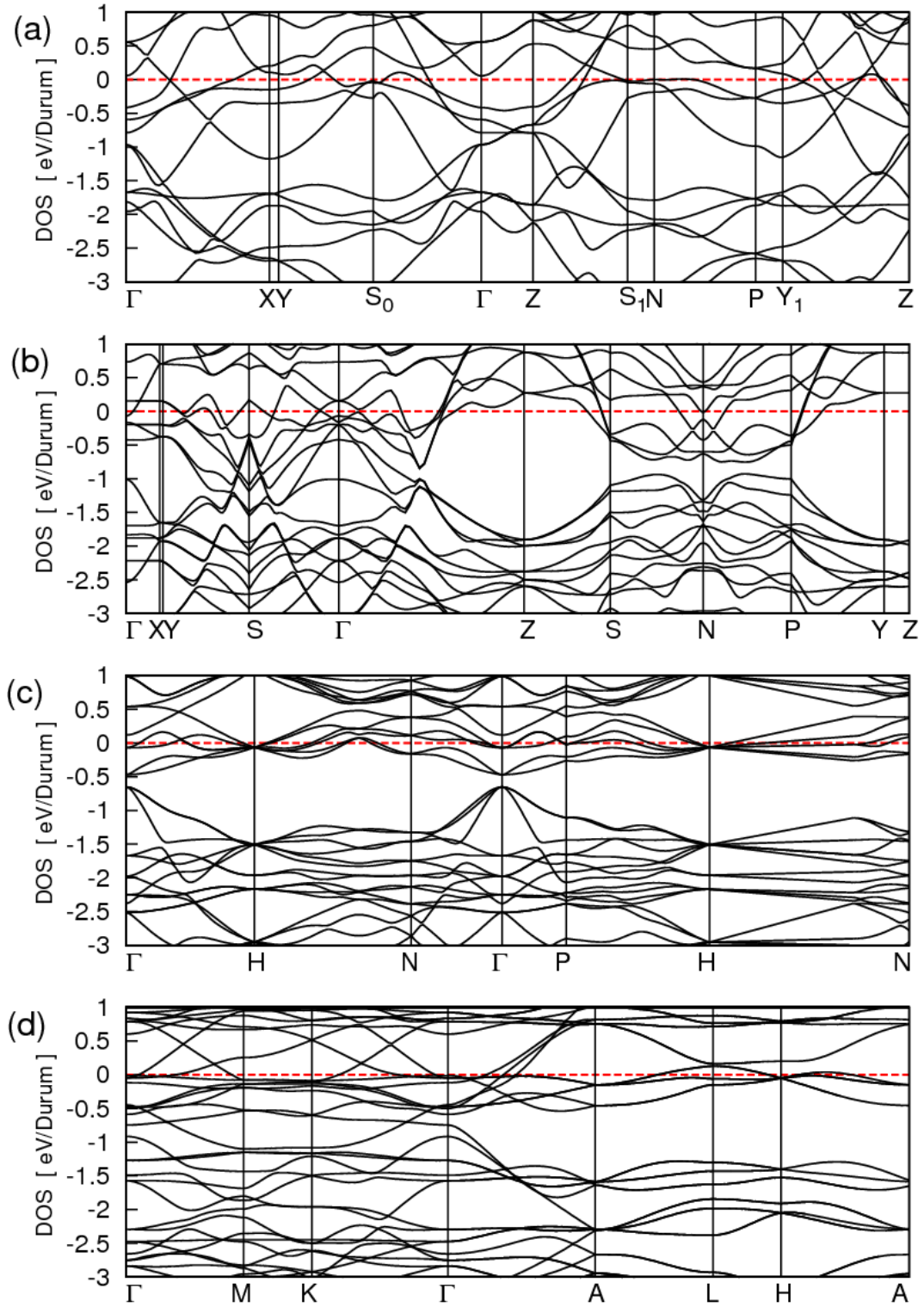
Çizelge 4.10. La-Bi bileşikleri için hesaplanan yapı parametreleri  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å), bulk modülü  $B$  (GPa) ve bulk modülünün birinci türevi  $B'$ , kohesif  $E_{coh}$  (eV/formül) ve oluşum enerjileri  $\Delta H_f$  (eV/formül).

Bileşik	$a$	$c$	$B$	$B'$	$E_{coh}$	$\Delta H_f$	<i>Kaynak</i>
La <sub>2</sub> Bi	4,717	18,57	45,2	4,2	-15,98	-4,50	Bu çalışma
	4,6737	18,3952				-3,96	Deney [32, 37]
	4,674	18,390					Deney [38]
LaBi <sub>2</sub>	4,755	34,552	50,8	4,1	-14,87	-8,78	Bu çalışma
La <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	9,89		50,9	4,1	-37,82	-12,99	Bu çalışma
	9,786					-7,50	Deney [33, 36]
	9,759					-8,23	Deney [32, 34]
	9,7868						Deney [37]
	9,790						Deney [39]
	9,774						Deney [38]
La <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	9,739	6,738	50,1	4,3	-42,93	-13,34	Bu çalışma
	9,6585	6,6970				-10,04	Deney [32, 37]
	9,614	6,694					Deney [38]

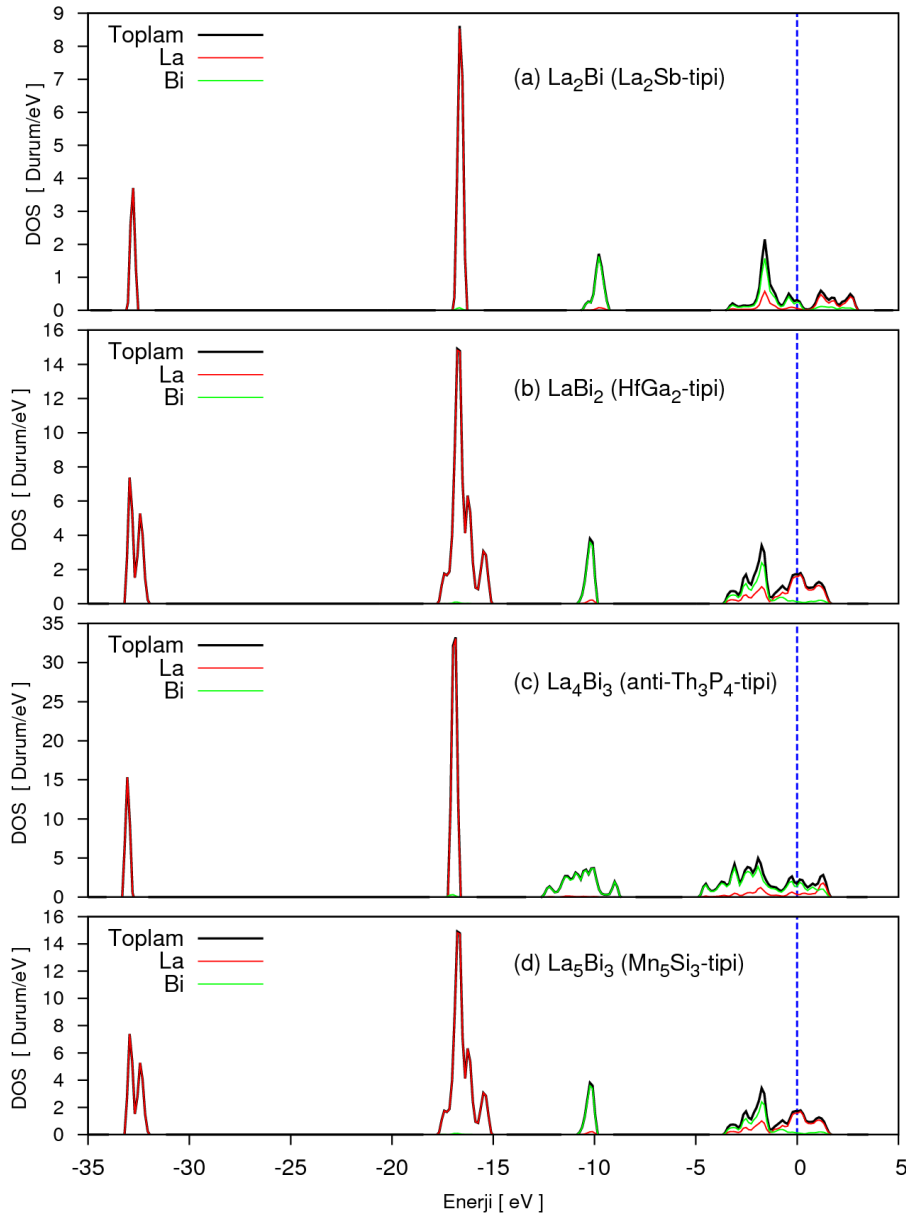
#### 4.3.2. Elektronik özellikler

La-Bi bileşiklerinin yüksek simetri yönlerindeki elektronik bant yapıları Şekil 4.15'de verildi. Fermi seviyesi sıfır alındı. İncelenen bileşiklerin tamamının metalik karakter sergilediği görüldü.

La-Bi bileşikleri için hesaplanan toplam ve kısmi durumlar yoğunluğu eğrileri Şekil 4.16'da verildi. Tüm bileşikler için alt ve orta seviye valans bandlarında Lantanyum elementinin baskın olduğu görüldü. Fermi seviyesine yakın olan valans bandlarında ise Bizmut elementi daha baskındır. Fermi seviyesinde ise La<sub>2</sub>Bi, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> bileşikleri için Bizmut, LaBi<sub>2</sub> ve La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> bileşikleri için Lantanyum elementinin daha baskın olduğu görüldü. Bu seviyede çok zayıf da olsa iki element arasında hibritleşme (kovalentlik) mevcuttur. Durum yoğunluklarından da anlaşılacağı gibi bu bileşiklerde metalik bağ yapısı baskındır.

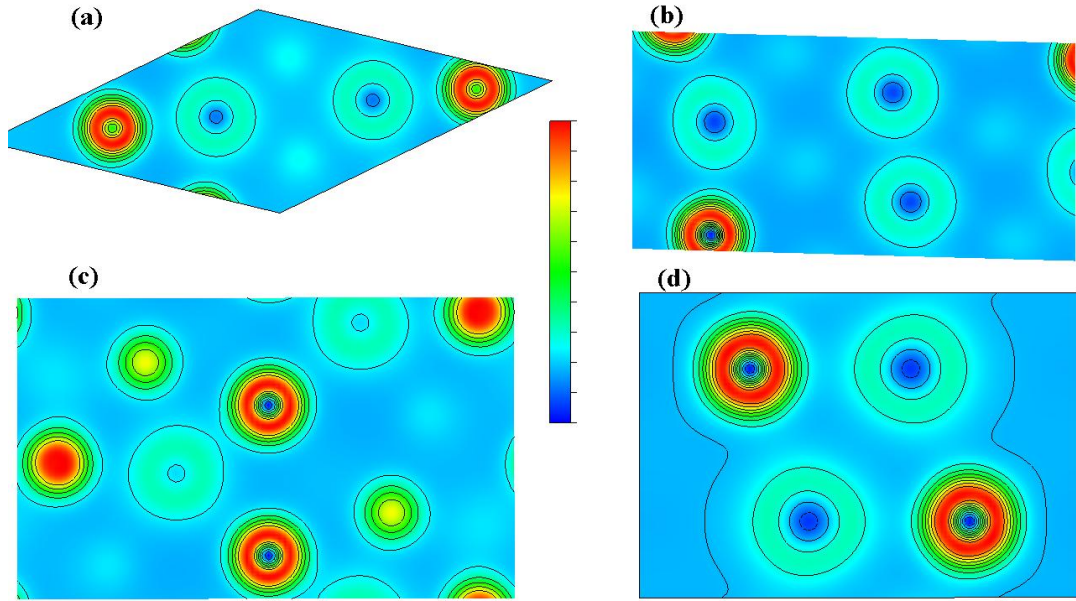


Şekil 4.15. La-Bi bileşiklerinin hesaplanan elektronik bant yapıları a)  $La_2Bi$ , b)  $LaBi_2$ , c)  $La_4Bi_3$  ve d)  $La_5Bi_3$ .



Şekil 4.16. La-Bi bileşikleri için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.

Ayrıca, La-Bi bileşikleri için elde edilen yük yoğunlukları belirli yüzeyler için Şekil 4.17’de sunuldu. Tüm bileşiklerde görülen kuvvetli metalik bağ yapısı, elektronik band yapısından ve durum yoğunluğundan vardığımız sonuçları desteklemektedir.



Şekil 4.17. La-Bi bileşiklerinin yük yoğunlukları: a)  $\text{La}_2\text{Bi}$  ( $\{001\}$  yüzeyi), b)  $\text{LaBi}_2$  ( $\{1-10\}$  yüzeyi), c)  $\text{La}_4\text{Bi}_3$  ( $\{1-10\}$  yüzeyi) ve d)  $\text{La}_5\text{Bi}_3$  ( $\{1-10\}$  yüzeyi).

### 4.3.3. Elastik özellikler

La-Bi bileşikleri için “zor-zorlama” metodu ile tek kristal (mikro yapı) için hesaplanan elastik sabitleri Çizelge 4.11’de verildi ve tüm yapıların sıfır sıcaklık ve sıfır basınç altında Bölüm 3.3’de verilen mekanik kararlılık şartlarını sağladığı görüldü. Tek kristal elastik sabitlerinden elde edilen polikristal (makro yapı) elastik modülleri Çizelge 4.12’de sunuldu. Ayrıca ilgilenilen malzemelerin elastik anizotropileri ve lineer sıkışabilirlik değerleri de hesaplanarak Çizelge 4.13’de listelendi.

La-Bi bileşiklerinin temel durumları için hesaplanan Poisson oranlarından (0,24-0,33) atomik bağlanmada iyonik karakterin baskın olduğu söylenebilir. İyonik karakterin baskın olduğu G/B oranından da (0,39-0,62) görülebilir (G/B $\approx$ 1,1 ise kovalent, G/B $\approx$ 0,6 ise iyonik). Bu aynı zamanda yük yoğunluğu dağılımından ulaştığımız sonuçları da destekler. Tüm bileşikler için hesaplanan kayma modülünden (G: 19,8-29,5 GPa) bu bileşiklerin oldukça sıkışabilir malzemeler olduğu söylenebilir. Young modülü ( $E$ ), sertliğin ölçüsüdür ve  $E$  değeri büyükse,

malzeme serttir. Bu malzemelerin sertlik sıralaması  $La_2Bi > La_5Bi_3 > La_4Bi_3 > LaBi_2$  şeklindedir. B/G oranı 1,75'den daha az (yüksek) ise malzeme kırılımandır (sünekdir) [140]. Bu değerlere bakıldığında,  $La_2Bi$  bileşiğinin (B/G= 1,62) kırılğan, diğer bileşiklerin ise sünek olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.11. La-Bi bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri  $C_{ij}$  (GPa).

Bileşik	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
$La_2Bi$	75,3	34,2	27,8	100,4	29,5	38
$LaBi_2$	74,9	43	41,3	61	19,5	39,1
$La_4Bi_3$	102,9	24,8			20,8	
$La_5Bi_3$	99,2	38,9	25,6	79,7	25,7	30,2

Çizelge 4.12. La-Bi bileşiklerinin hesaplanan Bulk modülü  $B$  (GPa), Young modülü  $E$  (GPa), kayma modülü  $G$  (GPa), Poisson oranı  $\nu$ ,  $G/B$  ve  $B/G$  oranları, Debye sıcaklığı  $\Theta_D$  (K) ve enine, boyune ve ortalama ses hızları.

Bileşik	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$G/B$	$B/G$	$\Theta_D$	$v_l$	$v_t$	$v_m$
$La_2Bi$	47,6	29,5	73,4	0,24	0,62	1,62	197,1	3334	1942	2154
$LaBi_2$	51,0	19,8	52,7	0,33	0,39	2,57	151,3	2860	1447	1622
$La_4Bi_3$	50,8	26,8	68,3	0,28	0,53	1,90	184,8	3264	1816	2022
$La_5Bi_3$	50,2	28,6	72,1	0,26	0,57	1,76	192,9	3338	1899	2111

Çizelge 4.13. La-Bi bileşiklerinin hesaplanan elastik anizotropi ( $A_1$ ,  $A_3$ ), bulk moduli ve kayma modülünün elastik anizotropi yüzdeleri ( $A_B$ ,  $A_G$ ) ve lineer sıkışabilirlik ( $\beta_i$ ,  $TPa^{-1}$ ) değerleri.

Bileşik	$A_1$	$A_3$	$A_B$ (%)	$A_G$ (%)	$\beta_x$	$\beta_z$
$La_2Bi$	0,98	1,85	0,4	2,2	7,7	5,7
$LaBi_2$	1,46	2,45	0,7	7,4	5,2	9,3
$La_4Bi_3$	0,53	0,53	0	4,9	6,6	
$La_5Bi_3$	0,81	1,00	0,2	0,7	5,6	9

Bilinen elastik sabitlerinden yönelime bağlı lineer sıkışabilirlikler kolaylıkla hesaplanabilir. Ana eksenler boyunca La-Bi bileşikleri için lineer sıkışabilirlik hesaplanarak Çizelge 4.14'de sunuldu. Toplam sıkışabilirlik değerleri ( $\beta_K = \beta_x + \beta_y + \beta_z$ ) birbirine çok yakın iken, yönelime bağlı sıkışabilirlikler farklılık arz etmektedir

(kübik  $\text{La}_4\text{Bi}_3$  hariç). Bu da hesaplanan bulk modüllerinin birbirine yakın olmasını destekleyen bir sonuçtur.  $\text{LaBi}_2$  ve  $\text{La}_5\text{Bi}_3$  bileşiklerinin  $x$ - ve  $y$ -eksenleri için lineer sıkışabilirlikler,  $z$ -eksenine göre  $\sim 1,5$  kat daha azdır.  $\text{La}_2\text{Bi}$  bileşiğinde ise tam tersine  $x$ - ve  $y$ -eksenine göre hesaplananlar  $z$ -eksenine göre daha düşüktür.

Elastik anizotropi en fazla  $\text{LaBi}_2$  ve  $\text{La}_4\text{Bi}_3$  bileşiklerinde görüldü.  $\text{La}_5\text{Bi}_3$  bileşiği  $\{001\}$  kayma yüzeyi için izotropik iken,  $\{100\}$  ve  $\{010\}$  kayma yüzeyleri için hemen hemen izotropiktir. Bulk modülünün elastik anizotropi yüzdesi tüm bileşikler için sıfıra oldukça yakındır. Dolayısıyla La-Bi bileşiklerinin bulk modülünün izotropik olduğu söylenebilir. Çizelge 4.13'ten  $\text{La}_2\text{Bi}$  ve  $\text{La}_5\text{Bi}_3$  bileşiklerinin kayma modülü için hemen hemen izotropik,  $\text{LaBi}_2$  ve  $\text{La}_4\text{Bi}_3$  bileşiklerinin ki ise kısmen anizotropik olduğu söylenebilir.

#### 4.3.4. Özet

Tezin bu bölümünde varılan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- ✓ Hesaplanan örgü sabitleri deneysel değerler ile uyumludur.
- ✓  $\text{La}_2\text{Bi}$  hariç, bulk modülleri 50 GPa civarındadır.
- ✓ Oluşum enerjileri deneyden %14-73 kadar yüksektir.
- ✓ Tüm bileşikler metalik karakterde ve iyonik bağ yapısı baskındır.
- ✓ Hesaplanan elastik sabitleri mekanik kararlılık koşullarını sağlar.
- ✓ Ayrıca, hesaplanan mekanik özellikler (elastik sabitler, Poisson oranı, kayma modülü, Young modülü vb.) bu malzemelerin iyonik karakterde,  $\text{La}_2\text{Bi}$  kırılğan,  $\text{LaBi}_2$ ,  $\text{La}_4\text{Bi}_3$  ve  $\text{La}_5\text{Bi}_3$  sünek, sıkışabilirlikleri yönelimle değişen, hemen hemen elastik olarak izotropik bileşiklerdir.

Bu çalışmanın literatüre çeşitli katkılarının yanında, asıl olarak detaylı incelenen bileşiklerin elektronik yapısı, elastik özellikleri bu tez çalışmasında ilk kez rapor edilmiş olmasıdır. Bu bileşiklerle ilgili bulguların bir kısmı *Türk Fizik Derneği 27. Uluslararası Fizik Kongresi*'nde bildiri olarak sunuldu [51].

#### 4.4. $\text{Ln}_2\text{O}_3$ (Ln=Sc, Y, La-Lu,) Bileşiklerinin Yapısal, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri

Lantanit sesquioksitlerin 2300 K'nın altında bilinen üç farklı kristal yapısı vardır. Bunlar, hekzagonal A-tipi (Uzay grubu  $P-3m1$ ), monoklinik B-tipi (Uzay grubu  $C2/m$ ) ve kübik C-tipi (Uzay grubu  $Ia-3$ ) yapılarıdır. Bu yapılarla ilgili ayrıntılı kristalografik bilgiler Çizelge 4.14'de verildi. Lantanit grubu elementler, bileşiklerde +2 ve +3 değerlik alırlar. Sesquioksitleri oluştururken +3 değerliğe sahip olurlar. Yiterbiyum (atom no:70, Yb) elementli sesquioksit, +3 değerlikli pseudo potansiyel kullanılan PAW kütüphanesinde bulunmadığından bu çalışmada kapsam dışında tutuldu.

Çizelge 4.14. Lantanit sesquioksitlerin ilgilenilen fazlarının temel kristalografik bilgileri.

Yapı	A-tipi	B-tipi	C-tipi
Uzay Grubu	$P-3m1$	$C2/m$	$Ia-3$
Uzay Grubu Nosu	164	12	206
Bravais Örgüsü	Hekzagonal	Monoklinik	Kübik
Atomik Koordinatlar	2d ( $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$ ) 2d ( $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$ ) 1a (0, 0, 0)	4i (x, $\frac{1}{2}, z$ ) 4i (x, $\frac{1}{2}, z$ ) 4i (x, $\frac{1}{2}, z$ ) 4i (x, $\frac{1}{2}, z$ ) 4i (x, $\frac{1}{2}, z$ ) 4i (x, $\frac{1}{2}, z$ ) 4i (x, $\frac{1}{2}, z$ ) 2b (0, $\frac{1}{2}, 0$ )	8b ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ) 24d (x, 0, $\frac{1}{4}$ ) 48e (x, y, z)
Atom Sayısı	5	15	40

Tez çalışmamızın bu bölümünde amacımız, A-tipi, B-tipi ve C-tipi yapılarıdaki Lantanit sesquioksit  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy,



Çizelge 4.15. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln=Sc, Y, La-Lu) bileşikleri için hesaplanan yapı parametreleri  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å),  $\beta$ (°), bulk modülü  $B$  (GPa) ve bulk modülünün birinci türevi  $B'$ , kohesif  $E_{coh}$  (eV/formül) ve oluşum enerjileri  $\Delta H_f$  (eV/formül).

<i>Tipi-Ln</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>	<i>E<sub>coh</sub></i>	<i>ΔH<sub>f</sub></i>	<i>Kaynak</i>
A-Y	3.687		5,922	151,6	4,2	-45,209	-17,804	Bu çalışma
	3.658		5,916			-45,230		GGA [70]
	3.540		5,342					LDA [76]
B-Y	14.118	3,518	8,691	150,6	4,2	-45,325	-17,919	Bu çalışma
	14.119	3,517	8,696			-45,329		GGA [70]
	13.651	3,447	8,477					LDA [76]
C-Y	10.7			139,3	4,2	-45,58	-18,175	Bu çalışma
	10.456							LDA [76]
	10.604							Deney [57]
	10.602							Deney [65]
A-La	3.939		6,175	127,8	4,3	-41,9	-17,552	Bu çalışma
	3.938		6,173			-41,908		GGA [70]
	3.936		6,166					GGA [71]
	3.938		6,1361					Deney [61]
	3.94		6,13					Deney [77]
	3.937		6,1295					Deney [73]
B-La	14.718	3,813	9,211	124,7	4,3	-41,871	-17,523	Bu çalışma
	14.754	3,803	9,222			-41,858		GGA [70]
C-La	11.398			114,1	4,3	-42,02	-17,671	Bu çalışma
	11.392							GGA [71]
	11.36							Deney [73]
A-Ce	3.944		6,198	128,9	4,3	-40,631	-16,59	Bu çalışma
	3.944		6,191			-40,638		GGA [70]
	3.941		6,182					GGA [71]
	3.891		6,059					Deney [78]
	3.89		6,07					Deney [73]
B-Ce	14.812	3,794	9,237	126,5	4,4	-40,612	-16,571	Bu çalışma
	14.785	3,795	9,231			-40,603		GGA [70]
C-Ce	11.416			115,9	4,3	-40,741	-16,7	Bu çalışma
	11.410							GGA [71]
	11.16							Deney [73]
A-Pr	3.9		6,137	133,8	4,3	-40,888	-16,851	Bu çalışma
	3.899		6,135			-40,895		GGA [70]
	3.895		6,126					GGA [71]
	3.857		6,016					Deney [73]
	3.8589		6,013					Deney [79]
	3.8577		6,012					Deney [80]



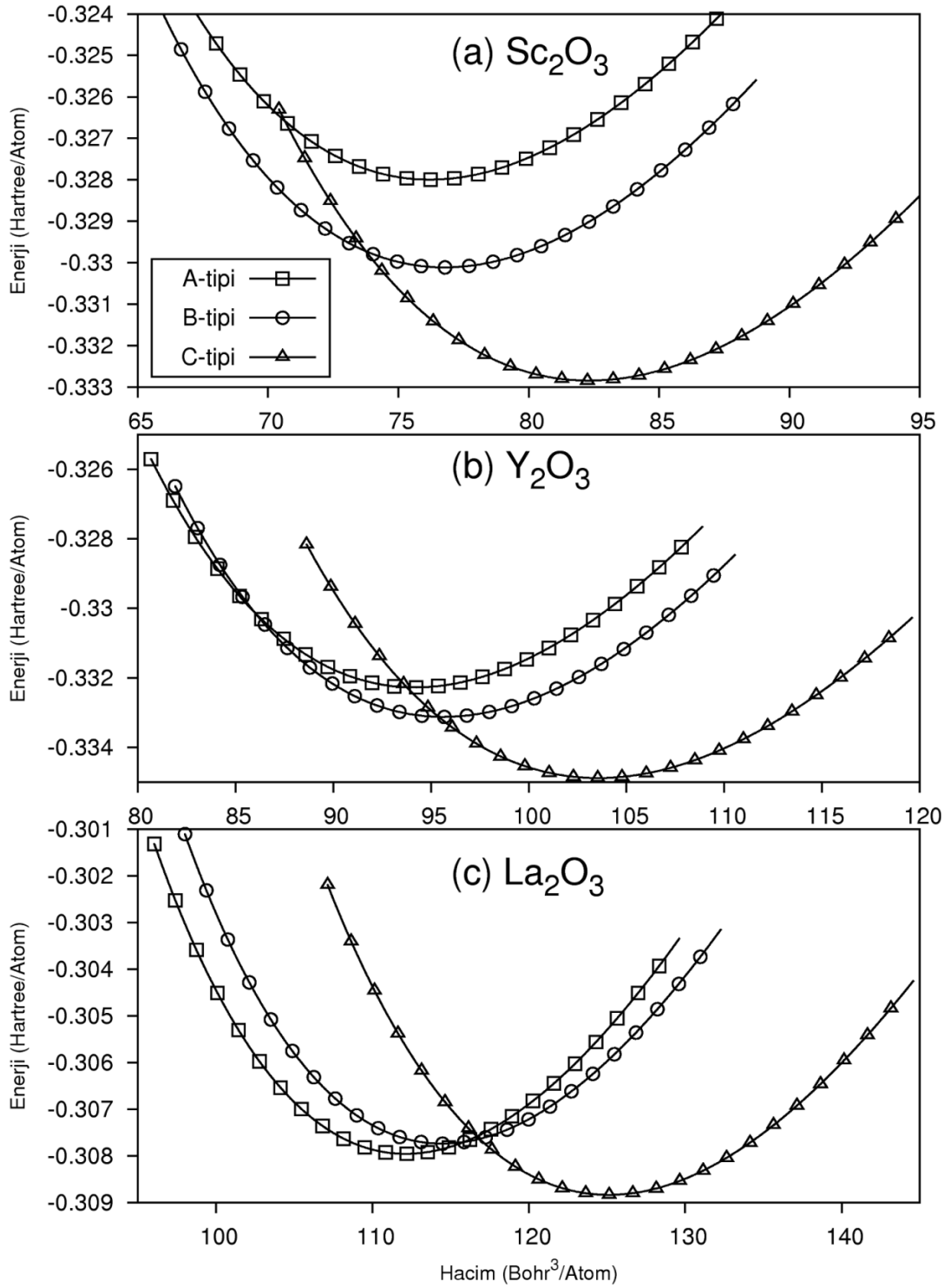
Çizelge 4.15. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln=Sc, Y, La-Lu) bileşikleri için hesaplanan yapı parametreleri  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å),  $\beta$  (°), bulk modülü  $B$  (GPa) ve bulk modülünün birinci türevi  $B'$ , kohesif  $E_{coh}$  (eV/formül) ve oluşum enerjileri  $\Delta H_f$  (eV/formül).

<i>Tipi-Ln</i>	<i>A</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>	<i>E<sub>coh</sub></i>	<i>ΔH<sub>f</sub></i>	<i>Kaynak</i>
	10,932							Deney [73]
A-Eu	3,759		5,971	149,1	4,2	-41,366	-17,646	Bu çalışma
B-Eu	14,274	3,597	8,833	148,8	4,1	-41,408	-17,688	Bu çalışma
	14,1105	3,6021	8,808					Deney [87]
	14,110	3,603	8,805					Deney [73]
C-Eu	10,898			135,7	4,2	-41,588	-17,868	Bu çalışma
	10,866							Deney [73]
A-Gd	3,73		5,938	151,5	4,3	-41,61	-17,814	Bu çalışma
	3,731		5,939			-41,617		GGA [70]
				174	4			XRD [54]
				160	4			Deney [87]
B-Gd	14,195	3,567	8,77	149,9	4,3	-41,668	-17,871	Bu çalışma
	14,195	3,566	8,770			-41,672		GGA [70]
	14,061	3,566	8,76	147	4			Deney [54, 73]
C-Gd	10,817			138,3	4,3	-41,861	-18,065	Bu çalışma
	10,812							GGA [71]
				134	4			XRD [54]
	10,813			188	4			Deney [73, 87]
A-Tb	3,704		5,911	154,2	4,3	-41,686	-17,941	Bu çalışma
	3,715		5,858			-41,705		GGA [70]
B-Tb	14,125	3,539	8,714	152,7	4,3	-41,76	-18,015	Bu çalışma
	14,130	3,537	8,716			-41,766		GGA [70]
	14,04	3,541	8,725					Deney [73]
	14,03	3,536	8,717					Deney [87]
C-Tb	10,744			141,1	4,3	-41,965	-18,22	Bu çalışma
	10,73							Deney [73]
A-Dy	3,679		5,884	156,5	4,3	-41,732	-18,045	Bu çalışma
	3,679		5,877			-41,740		GGA [70]
B-Dy	14,06	3,512	8,661	155,3	4,3	-41,822	-18,135	Bu çalışma
	14,081	3,510	8,658			-41,828		GGA [70]
	13,97	3,519	8,661					Deney [73]
C-Dy	10,675			143,6	4,3	-42,041	-18,354	Bu çalışma
	10,67							GGA [71]
	10,667							Deney [73]
A-Ho	3,655		5,862	158,9	4,2	-41,775	-18,139	Bu çalışma

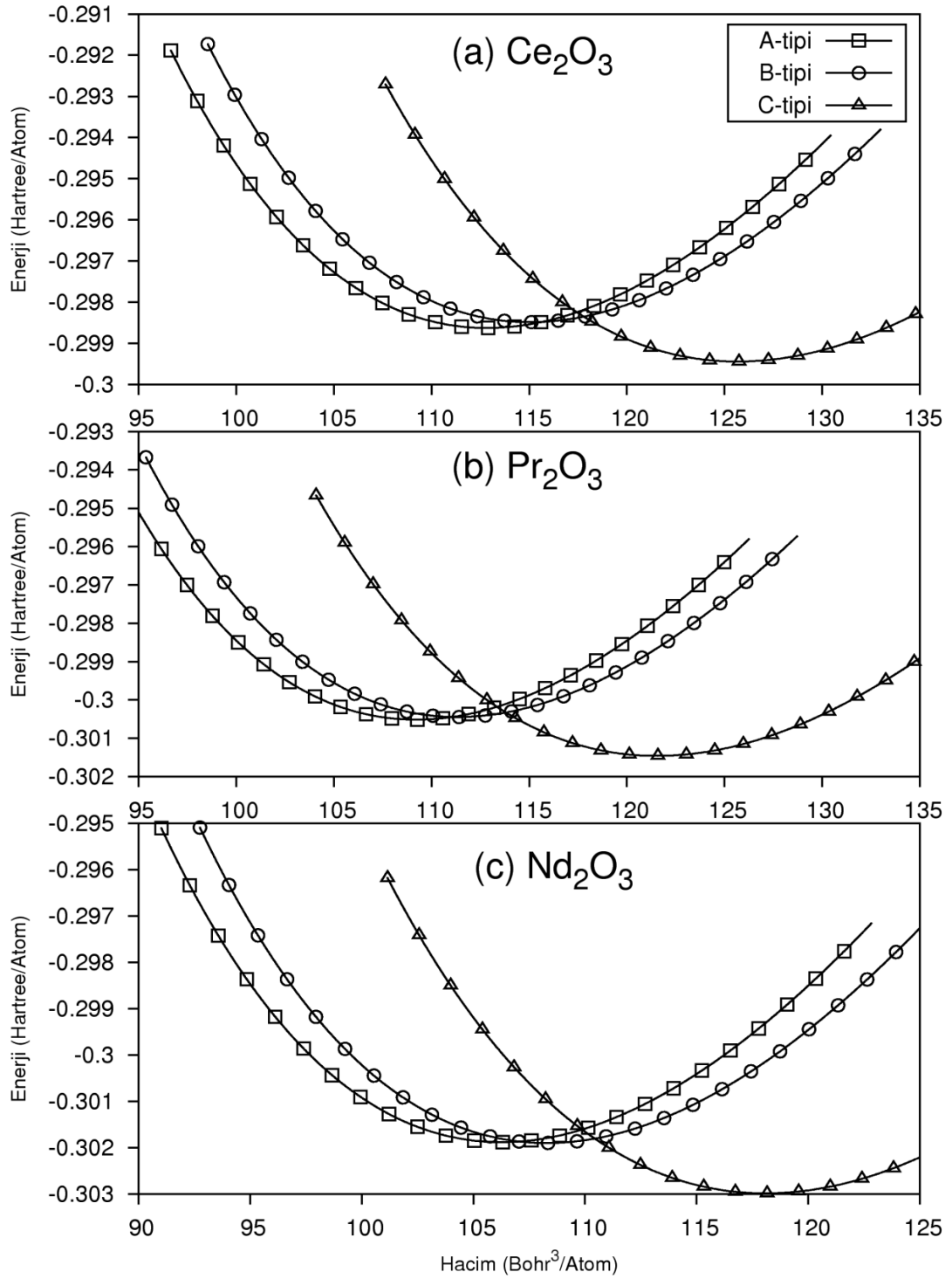


Çizelge 4.16. Lantanit sesquioksit bileşiklerin hesaplanan yapısal faz geçiş basınçları (GPa) (hacim çökmesi % değerleri parantez içinde verildi).

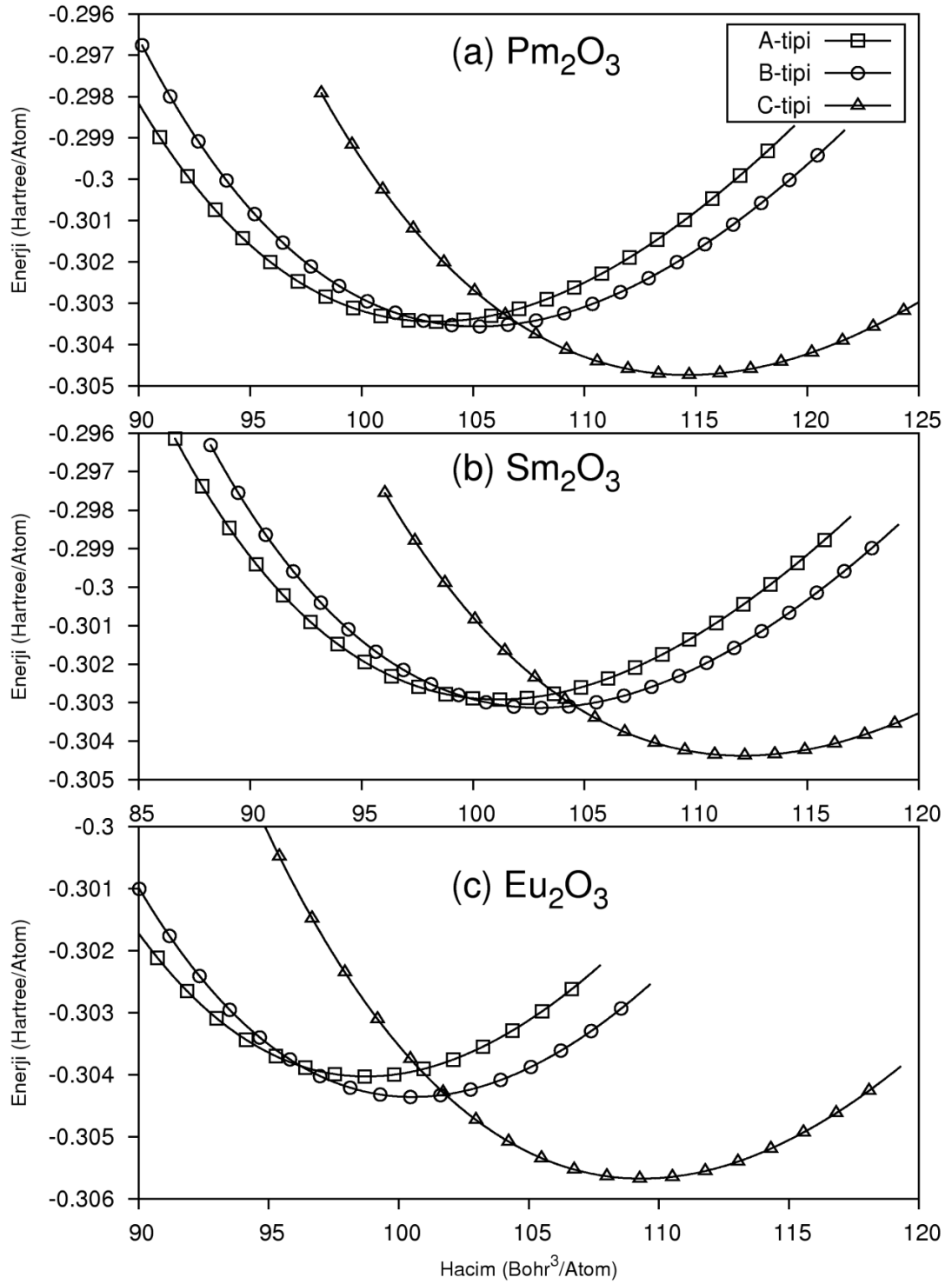
Bileşik	C→A ( $\Delta V\%$ )	C→B ( $\Delta V\%$ )	B→A( $\Delta V\%$ )	Kaynak
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,8 (7)	15,6 (6)	X	Bu çalışma
		36		Deney [53]
		10,1		Deney [59]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,6 (9)	6,8 (7)	18,5 (1)	Bu çalışma
	3,8	2,8		LDA [76]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 (10)		X	Bu çalışma
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0 (10)	2,8 (8)	X	Bu çalışma
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4 (10)	3,1 (8)	X	Bu çalışma
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9 (10)	3,4 (8)	X	Bu çalışma
Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5 (10)	3,8 (8)	1,7 (2)	Bu çalışma
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,1 (10)	4,2 (8)	3,5 (2)	Bu çalışma
	3,91	3,89	3,98	GGA [89]
			3,2-3,9	Deney [83]
			3,340	GGA [70]
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8 (9)	4,6 (8)	5,6 (2)	Bu çalışma
		2	4,7	Deney [54]
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5 (9)	5,2 (8)	7,5 (2)	Bu çalışma
	5,4	4,87	7,96	GGA [89]
	8,9-14,8		8,9	Deney [54]
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 (9)	6,2 (8)	13,2 (2)	Bu çalışma
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,3 (9)	6,8 (7)	16,6 (2)	Bu çalışma
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,4 (9)	7,3 (7)	20,4 (1)	Bu çalışma
	9,11	7,05	19,40	GGA [89]
		9,9		Deney [54]
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,7 (9)	8,1 (7)	25,6 (1)	Bu çalışma
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,1 (8)	9,4 (7)	35,6 (1)	Bu çalışma
		12,7-18,2		Deney [60]



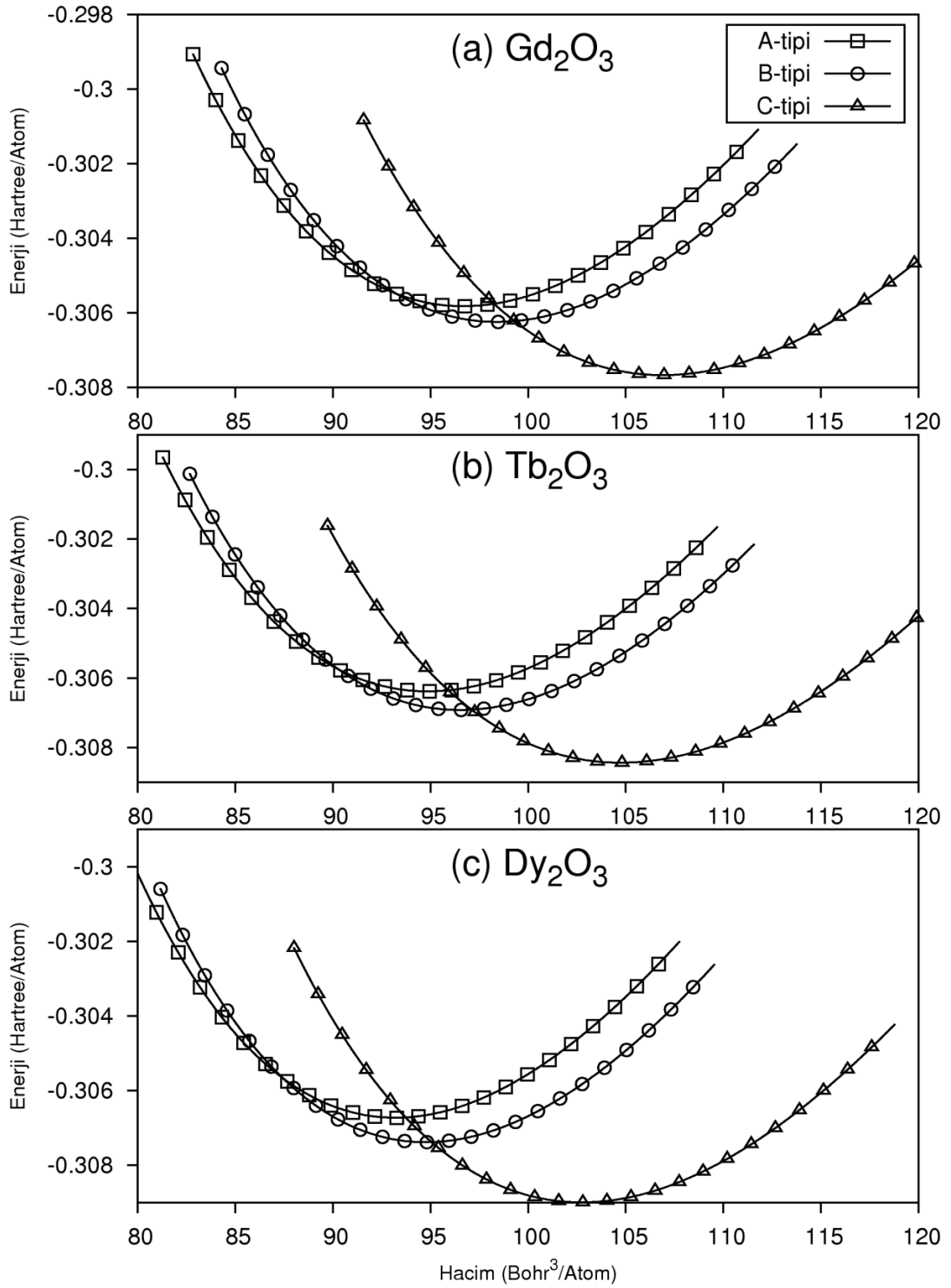
Şekil 4.18. a)  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{La}_2\text{O}_3$  bileşiklerinin enerji-hacim eğrileri.



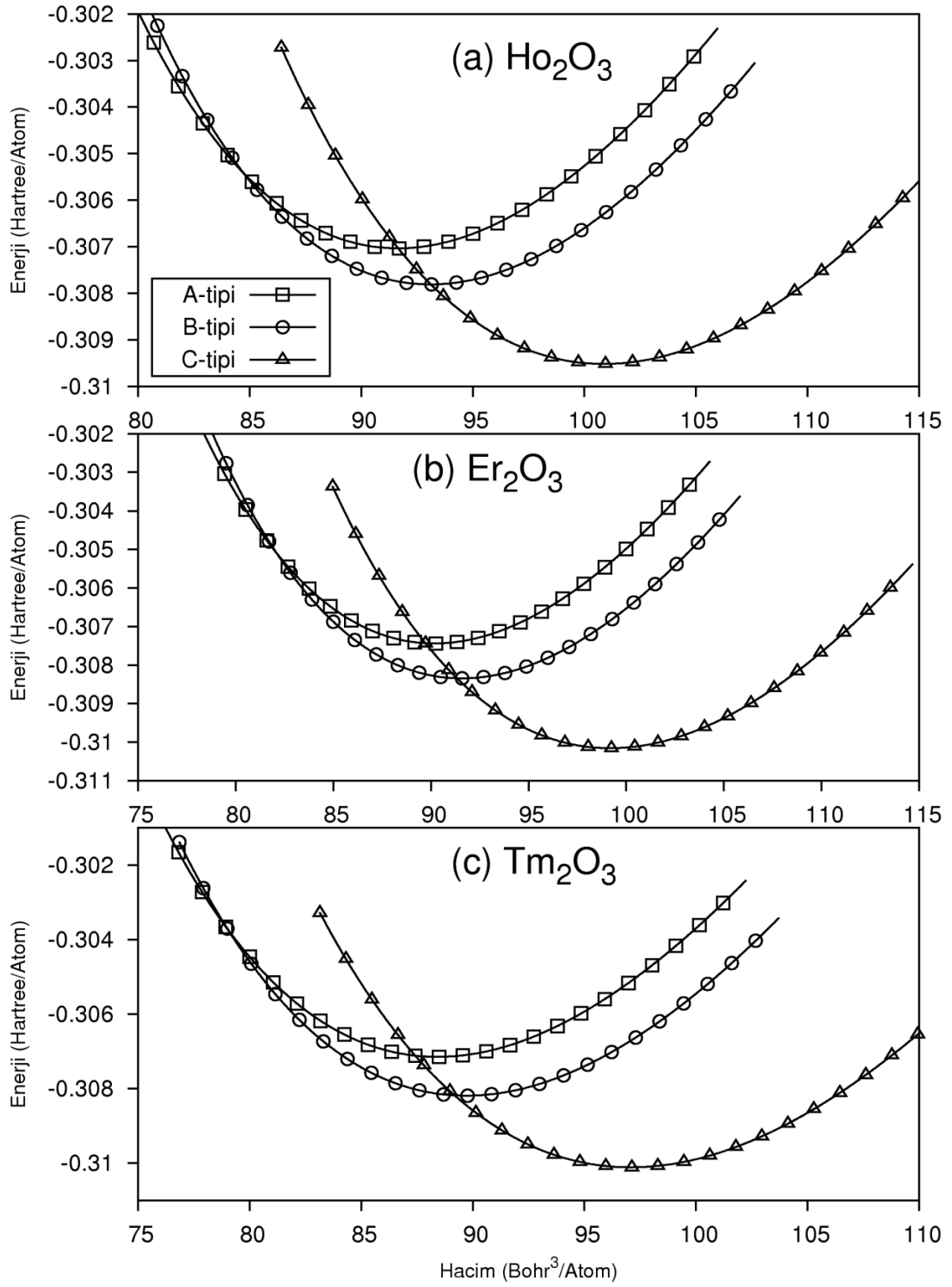
Şekil 4.19. a) Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiklerinin enerji-hacim eğrileri.



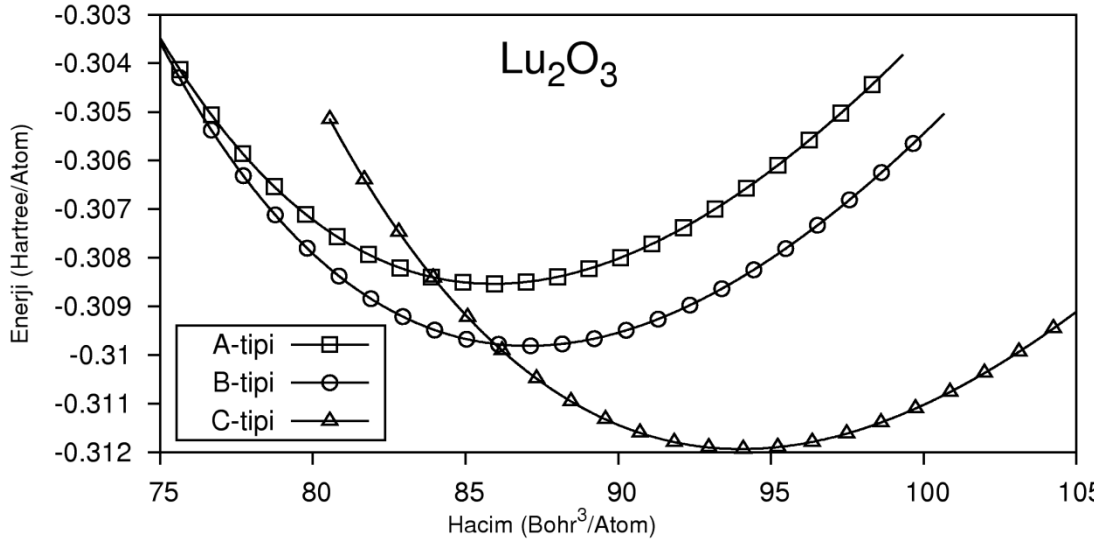
Şekil 4.20. a)  $\text{Pm}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  bileşiklerinin enerji-hacim eğrileri.



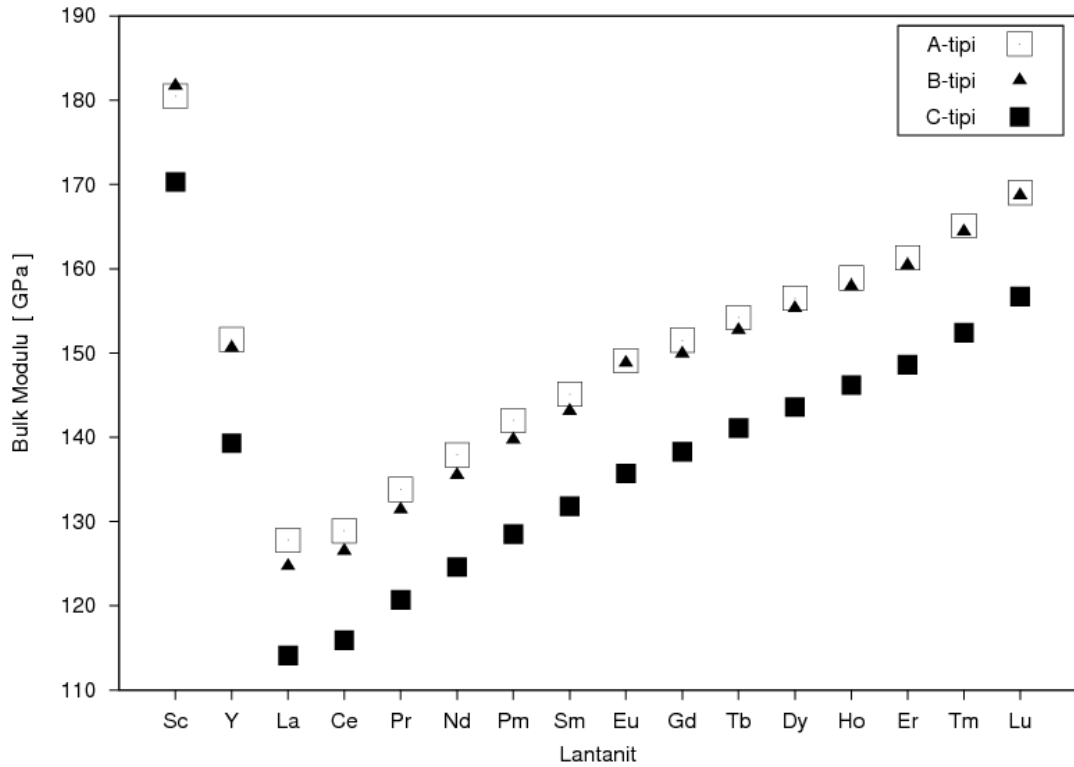
Şekil 4.21. a)  $Gd_2O_3$ , b)  $Tb_2O_3$ , c)  $Dy_2O_3$  bileşiklerinin enerji-hacim eğrileri.



Şekil 4.22. a)  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  bileşiklerinin enerji-hacim eğrileri.



Şekil 4.23.  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  bileşiğinin enerji-hacim eğrileri.

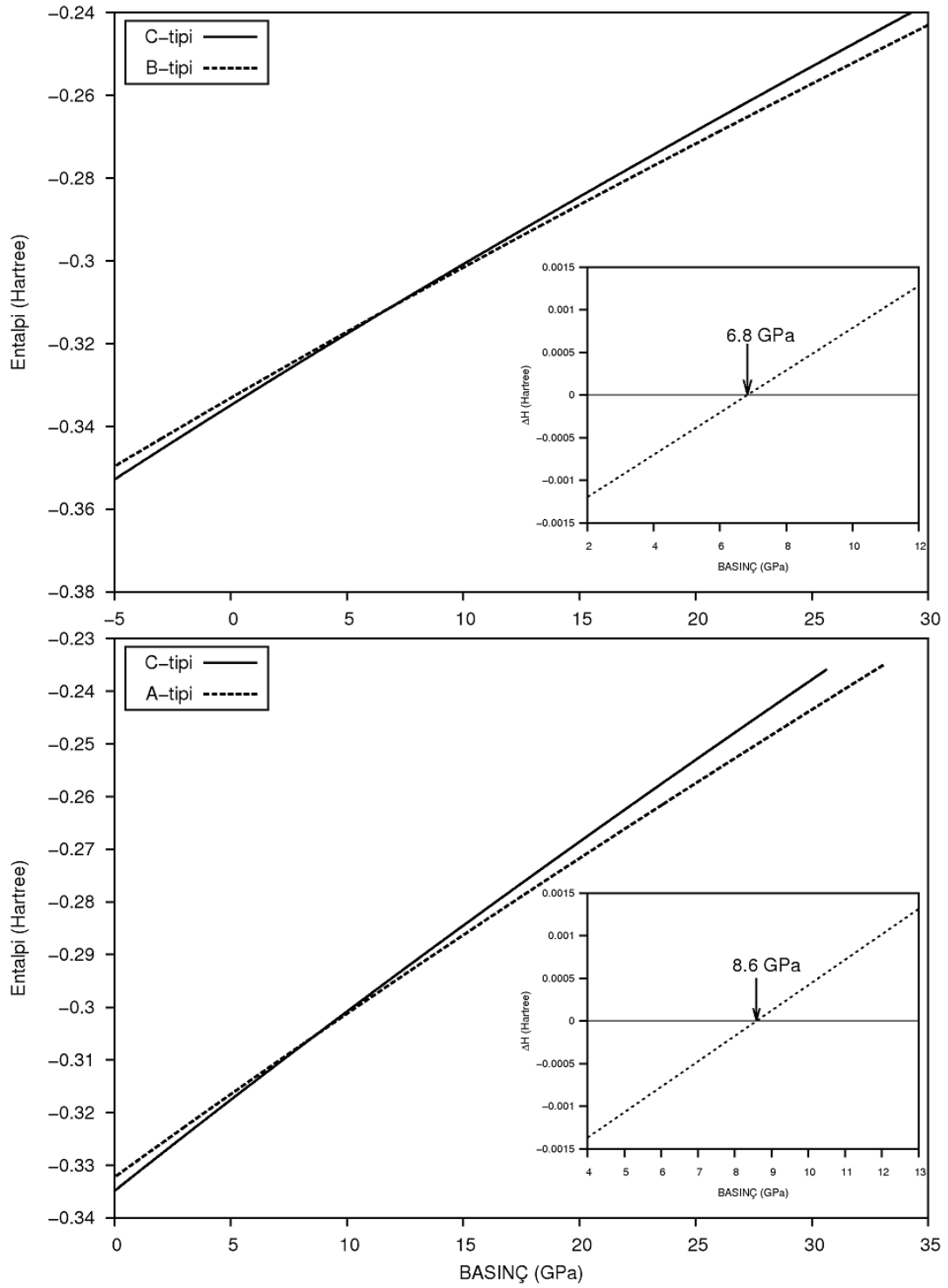


Şekil 4.24. Lantanik Sesquioksit bileşiklerinin A-tipi, B-tipi ve C-tipi yapıda hesaplanan bulk modülü değerleri.

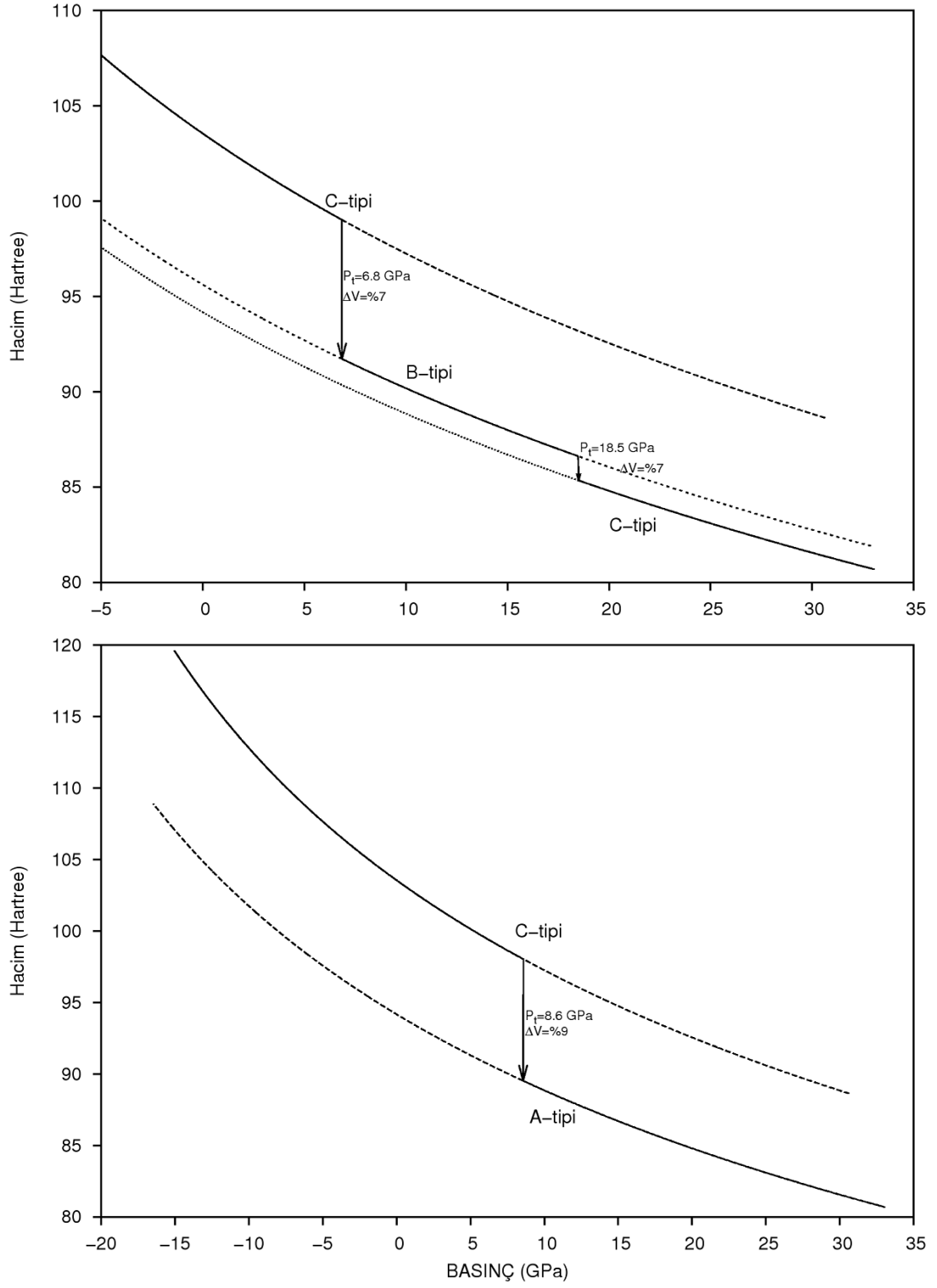
Murnaghan hal denkleminde fit işlemiyle hesaplanan Bulk modülü değerleri Çizelge 4.15'de listelendi ve Şekil 4.24'de grafiksel olarak sunuldu. Grafikten de

görüldüğü gibi tüm bileşikler için A ve B-tipi yapıdaki bileşiklerin bulk modülleri birbirine çok yakın ve C-tipi yapıya sahip olanlardan daha büyüktür. Lantanit serisinde (La-Lu) atom numarası arttıkça bulk modülü lineer olarak artmaktadır. Her üç yapı içinde artış eğilimi aynıdır. Yitriyum sesquoksit ( $Y_2O_3$ ) ile Gadolonyum sesquoksit ( $Gd_2O_3$ ) bileşikleri her üç yapıda fiziksel özellikleri (yapı parametreleri, bulk modülü) benzer olduğu görüldü. Hesaplanan bulk modülü değerleri (125-180 GPa), bu bileşiklerin sert malzemeler olduğunu gösterir.

Enerji-hacim eğrilerinden (Şekil 4.18-Şekil 4.23) de anlaşılacağı gibi basınç altında C-tipi yapıdan A-tipi ve B-tipine yapısal faz dönüşümü gözlenmektedir. La, Ce, Pr ve Nd sesquoksitler enerji olarak eşyapı olduklarından aynı ortamda hem A-tipi hemde B-tipi yapılarda kristalize olması beklenir. Bu bileşiklerde, çok küçük sıcaklık ve basınç değişimlerinde bile A-tipi ve B-tipi yapılar arasında geçişler görülebilir. Hal denklemine fit işleminde elde edilen Enerji-Hacim, Basınç-Hacim ve Entalpi-Basınç eğrileri kullanılarak geçiş basınçları hesaplandı. Faz geçiş basınçları, entalpilerin eşit olduğu kesim noktaları bulunarak belirlendi. Yapısal faz geçiş basınçları Çizelge 4.16'da verildi. Grafikselleştirime örnek olarak sadece Yitriyum sesquoksit ( $Y_2O_3$ ) Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verildi. Hesaplanan geçiş basınçları, var olan kuramsal sonuçlarla uyumlu bulundu. Bazı deneysel değerler [53, 76] ile uyumsuzluklar gözlemlendi. Bunun sebebi, basınç altında yapısal faz geçişinin yavaş yavaş olması olabilir. Entalpi-Basınç eğrilerinden (Şekil 4.25) de görüldüğü gibi geniş bir basınç aralığında entalpi farkları çok küçüktür. Bu durum deneylerde ölçümleri etkileyebilir.



Şekil 4.25. Yttriyum sesquioksit ( $Y_2O_3$ ) bileşiği için C-tipi yapıdan B-tipi ve A-tipi yapıya geçişte entalpi-basınç eğrileri.



Şekil 4.26. Yttriyum sesquoksit ( $Y_2O_3$ ) bileşiği için hacim-basınç eğrileri.

#### 4.4.2. Elastik özellikler

Lantanit sesquioksit bileşikleri için “zor-zorlama” metodu ile tek kristal (mikro yapı) için hesaplanan elastik sabitleri Çizelge 4.17’de verildi ve tüm yapıların sıfır sıcaklık ve sıfır basınç altında Bölüm 3.3’de verilen mekanik kararlılık şartlarını sağladığı görüldü. Tek kristal elastik sabitlerinden elde edilen polikristal (makro yapı) elastik modülleri Çizelge 4.18’te sunuldu. Ayrıca ilgilenilen malzemelerin elastik anizotropileri Çizelge 4.19’da listelendi.

Çizelge 4.17. Lantanit sesquioksit bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri  $C_{ij}$  (GPa).

Tipi-Ln	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{15}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{25}$	$C_{33}$	$C_{35}$	$C_{44}$	$C_{46}$	$C_{55}$	$C_{66}$
A-Sc	356,1	129,8	119,9					195,6		116,1			113,1
B-Sc	277	130,7	106,4	-14,1	355,8	90,6	17,8	371,9	14,6	89,5	11	100,3	118,8
C-Sc	296,7	112,1								107,5			
A-Y	299,4	107,5	97,3					183,7		96,2			96
A-Y	236	103,2	86,2	-17,8	292,6	84,6	13,2	295,5	7,3	80,5	8,3	81,9	93,2
A-Y	229,7	98,1								94,4			
	224 <sup>a</sup>	90 <sup>a</sup>											
	247 <sup>b</sup>	107 <sup>b</sup>											
A-La	232,5	101,4	87,9					148,7		69,1			65,6
B-La	174,8	97	71,6	-14,3	229	84,4	12,8	232,8	-2,1	49,6	6,8	55	69
C-La	172,5	86,2								62,7			
A-Ce	244,9	94,6	85,1					158,4		72,7			75,1
B-Ce	189,3	89,6	74	-16,5	240,1	81,9	10,4	237,7	1,1	64	6,2	63,4	71,2
C-Ce	179,1	86,4								73,6			
A-Pr	255,4	97,7	88,4					164,2		76,5			78,9
B-Pr	197,4	92,8	76,1	-17,1	250	84	10,5	248,1	2,1	67,6	6,2	66,1	75,2
C-Pr	188	89,5								77,5			
A-Nd	264,6	100,5	91					169,4		79,9			82
B-Nd	204,7	94,9	78,5	-17,5	258,6	85,4	11,1	255,9	2,3	70,6	6,4	69,7	77,8
C-Nd	195,1	91,5								81			
A-Pm	273,3	102,4	93,3					174,6		83,8			85,5
B-Pm	212,3	97,2	80,9	-17,8	266,4	86,9	11,5	265,4	2,9	73,6	6,7	72,9	81,2
C-Pm	202,6	93,1								84,8			
A-Sm	280,2	103,9	95					178,8		87			88,1
B-Sm	218	99,5	82,5	-18,3	275	88,3	11,6	274	3,6	76,5	6,7	74,9	83,9
C-Sm	210,7	94,8								87,6			
A-Eu	289,5	105,2	96,1					184,2		91			92,2

Çizelge 4.17. (Devam) Lantanit sesquioksit bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri  $C_{ij}$  (GPa).

Tipi-Ln	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{15}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{25}$	$C_{33}$	$C_{35}$	$C_{44}$	$C_{46}$	$C_{55}$	$C_{66}$
B-Eu	227,9	101,3	85,3	-18,3	284,2	89,1	11,4	283,4	4,6	79,6	7,3	78,7	86,6
C-Eu	217,5	97,5								91,6			
A-Gd	294,9	106,8	98,5					187,2		94,3			94,1
B-Gd	231,9	103,2	86,3	-18,4	290,4	89,6	12,3	290	5,4	81,8	7,3	80,4	90,1
C-Gd	223,5	98,8								93,6			
A-Tb	301,3	108,1	99,7					190,5		97,2			96,6
B-Tb	237,5	104,6	87,5	-18,6	296,7	89,9	12,6	296,9	6,1	84	7,5	82,7	93
C-Tb	229,5	100								96,2			
A-Dy	307,2	109,2	100,6					192,7		100,1			99
B-Dy	242,8	105,8	88,4	-18,6	302,5	89,6	12,8	303,1	7	85,9	7,8	84,8	95,6
C-Dy	235,5	101,3								98,6			
A-Ho	312,4	109,8	101,6					195,3		102,8			101,3
B-Ho	248,8	107,2	90	-18,8	308,5	89,9	13	310,6	7,7	87,8	8,1	87,2	98,4
C-Ho	241,1	102,2								100,9			
A-Er	318,6	110,4	102,7					198,5		105,8			104,1
B-Er	254,9	107,6	90,9	-19,2	314,7	89,7	13,2	317,7	8,3	91,2	8,4	89,8	101,5
C-Er	247,2	103,7								103,9			
A-Tm	328,9	112	104,5					202,4		109,7			108,4
B-Tm	262,7	109	92,3	-19,5	324,2	90,5	13,5	327,3	8,9	94,5	8,7	92,9	105,2
C-Tm	254	104,7								107,6			
A-Lu	339,1	114,4	107,1					205		114,3			112,4
B-Lu	270,3	111,7	94,5	-19,3	335,1	90,3	14,2	340,2	10,1	96,9	9,3	96,8	110,1
C-Lu	264,8	106,2								111,1			

<sup>a</sup> Deney [93].

<sup>b</sup> FP-LMTO [94].

Çizelge 4.18. Lantanit sesquioksit bileşiklerinin hesaplanan Bulk modülü  $B$  (GPa), kayma modülü  $G$  (GPa), Young modülü  $E$  (GPa), Poisson oranı  $\nu$ ,  $G/B$  ve  $B/G$  oranları, Debye sıcaklığı  $\Theta_D$  (K) ve enine, boyune ve ortalama ses hızları  $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

tipi-Ln	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$G/B$	$B/G$	$\Theta_D$	$v_l$	$v_t$	$v_m$	Kaynak
A-Sc	174,8	101	254	0,26	0,58	1,73	735,6	8730	4987	5542	Bu çalışma
B-Sc	183,6	103,5	261,4	0,26	0,56	1,77	746,2	8933	5068	5635	Bu çalışma
C-Sc	173,6	101,1	253,9	0,26	0,58	1,72	745,1	9051	5182	5757	Bu çalışma
A-Y	149,4	87,8	220,2	0,25	0,59	1,70	555,1	7039	4041	4488	Bu çalışma
B-Y	151,9	85,7	216,4	0,26	0,56	1,77	550,4	7089	4023	4473	Bu çalışma
C-Y	141,9	81,6	205,4	0,26	0,58	1,74	543,7	7155	4082	4536	Bu çalışma
	149,1	69,3	180,1					6920	3711		Deney [99]

Çizelge 4.18. (Devam) Lantanit sesquioksit bileşiklerinin hesaplanan Bulk modülü  $B$  (GPa), kayma modülü  $G$  (GPa), Young modülü  $E$  (GPa), Poisson oranı  $\nu$ ,  $G/B$  ve  $B/G$  oranları, Debye sıcaklığı  $\Theta_D$  (K) ve enine, boyune ve ortalama ses hızları  $v_b$ ,  $v_t$ ,  $v_m$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

<i>tipi-Ln</i>	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$G/B$	$B/G$	$\Theta_D$	$v_l$	$v_t$	$v_m$	<i>Kaynak</i>
		66,5	171,5	0,29							Deney [74]
A-La	125,9	62	159,7	0,29	0,49	2,03	401,4	5657	3084	3440	Bu çalışma
B-La	125,5	57,9	150,6	0,30	0,46	2,17	389,9	5634	3012	3364	Bu çalışma
C-La	114,9	53,9	139,8	0,30	0,47	2,13	381,6	5654	3037	3391	Bu çalışma
A-Ce	127,5	68,5	174,2	0,27	0,54	1,86	420	5791	3240	3607	Bu çalışma
B-Ce	127,7	66,1	169,2	0,28	0,52	1,93	414,4	5808	3215	3581	Bu çalışma
C-Ce	117,3	61,1	156,1	0,28	0,52	1,92	404	5824	3228	3596	Bu çalışma
A-Pr	132,5	71,8	182,4	0,27	0,54	1,85	419	5701	3197	3558	Bu çalışma
B-Pr	132,5	69,5	177,5	0,28	0,52	1,91	413,9	5717	3176	3538	Bu çalışma
C-Pr	122,3	64,6	164,7	0,28	0,53	1,89	404,7	5746	3199	3562	Bu çalışma
A-Nd	136,8	74,7	189,5	0,27	0,55	1,83	428,7	5769	3243	3608	Bu çalışma
B-Nd	136,5	72,6	184,9	0,27	0,53	1,88	424,2	5785	3228	3593	Bu çalışma
C-Nd	126	67,6	172	0,27	0,54	1,86	415,1	5814	3251	3619	Bu çalışma
A-Pm	140,6	78	197,4	0,27	0,55	1,80	432,4	5740	3241	3605	Bu çalışma
B-Pm	140,7	75,7	192,5	0,27	0,54	1,86	427,7	5759	3223	3588	Bu çalışma
C-Pm	129,6	71,1	180,3	0,27	0,55	1,82	420,1	5791	3259	3626	Bu çalışma
A-Sm	143,6	80,6	203,6	0,26	0,56	1,78	433,5	5696	3228	3588,9	Bu çalışma
B-Sm	144,4	78,4	199	0,27	0,54	1,84	429,2	5724	3212	3574	Bu çalışma
C-Sm	133,4	74,2	187,7	0,27	0,56	1,80	423,2	5770	3260	3626	Bu çalışma
		54,8	145,0	0,33							Deney [74]
A-Eu	147	84,3	212,3	0,27	0,57	1,74	439,4	5695	3247	3608	Bu çalışma
B-Eu	148,9	81,8	207,4	0,27	0,55	1,82	434,6	5731	3228	3590	Bu çalışma
C-Eu	137,5	77,2	195	0,26	0,56	1,78	427,8	5769	3269	3635	Bu çalışma
A-Gd	149,9	86,4	217,4	0,26	0,58	1,73	436,7	5614	3205	3562	Bu çalışma
B-Gd	151,5	84,2	213	0,27	0,56	1,8	432,6	5649	3191	3549	Bu çalışma
C-Gd	140,3	79,5	200,6	0,26	0,57	1,76	426	5689	3232	3593	Bu çalışma
		58,9	150,3	0,277							Deney [72]
A-Tb	152,3	88,8	223	0,26	0,58	1,72	439,2	5594	3204	3560	Bu çalışma
B-Tb	154,3	86,6	218,7	0,26	0,56	1,78	435,3	5632	3191	3548	Bu çalışma
C-Tb	143,1	82	206,5	0,26	0,57	1,75	429,1	5675	3234	3594	Bu çalışma
A-Dy	154,4	91	228,1	0,25	0,59	1,70	438,9	5542	3184	3536	Bu çalışma
B-Dy	156,6	88,9	224,2	0,26	0,57	1,76	435,3	5582	3172	3527	Bu çalışma
C-Dy	146	84,5	212,5	0,26	0,58	1,73	429,9	5635	3220	3578	Bu çalışma
		64,4	169,1	0,31							Deney [74]
A-Ho	156,3	93,2	233,2	0,25	0,60	1,68	439,9	5508	3174	3525	Bu çalışma
B-Ho	159,6	91,4	230,1	0,26	0,57	1,75	437,2	5560	3168	3521	Bu çalışma
C-Ho	148,5	86,8	217,9	0,26	0,58	1,71	431,5	5607	3213	3569	Bu çalışma

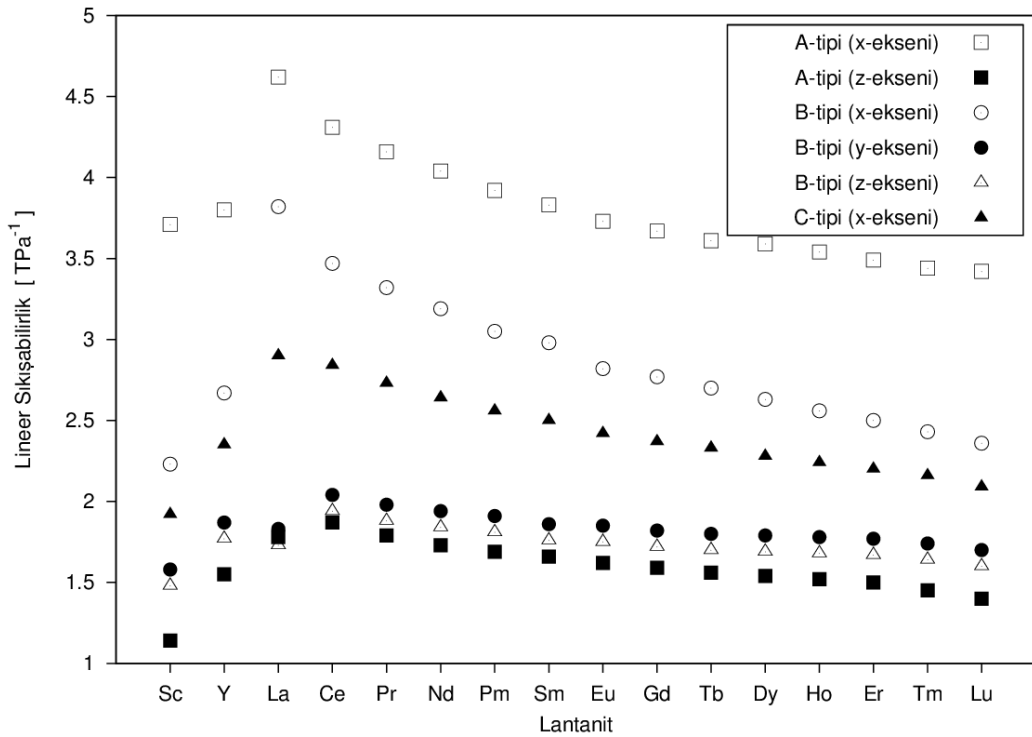
Çizelge 4.18. (Devam) Lantanit sesquioksit bileşiklerinin hesaplanan Bulk modülü  $B$  (GPa), kayma modülü  $G$  (GPa), Young modülü  $E$  (GPa), Poisson oranı  $\nu$ ,  $G/B$  ve  $B/G$  oranları, Debye sıcaklığı  $\Theta_D$  (K) ve enine, boyune ve ortalama ses hızları  $v_b$ ,  $v_t$ ,  $v_m$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

<i>tipi-Ln</i>	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$G/B$	$B/G$	$\Theta_D$	$v_b$	$v_t$	$v_m$	<i>Kaynak</i>
		65,6	169,4	0,29							Deney [74]
A-Er	158,6	95,7	239	0,25	0,60	1,66	441,7	5484	3171	3520	Bu çalışma
B-Er	162	94,4	237	0,26	0,58	1,72	440,1	5541	3173	3525	Bu çalışma
C-Er	151,5	89,5	224,3	0,25	0,59	1,69	434,3	5594	3216	3572	Bu çalışma
		67,8	175,2	0,29							Deney [74]
A-Tm	162,2	99,2	247,2	0,25	0,61	1,64	446,2	5485	3184	3533	Bu çalışma
B-Tm	165,8	98	245,5	0,26	0,59	1,69	444,9	5542	3186	3539	Bu çalışma
C-Tm	154,4	92,9	232,1	0,25	0,60	1,66	438,6	5585	3227	3582	Bu çalışma
A-Lu	166	102,6	255,2	0,24	0,62	1,62	444,6	5398	3142	3486	Bu çalışma
B-Lu	170,3	101,8	254,7	0,25	0,60	1,67	444,2	5464	3152	3499	Bu çalışma
C-Lu	159	97	241,8	0,25	0,61	1,64	439	5510	3196	3547	Bu çalışma
		75,7	192,7	0,27							Deney [72]

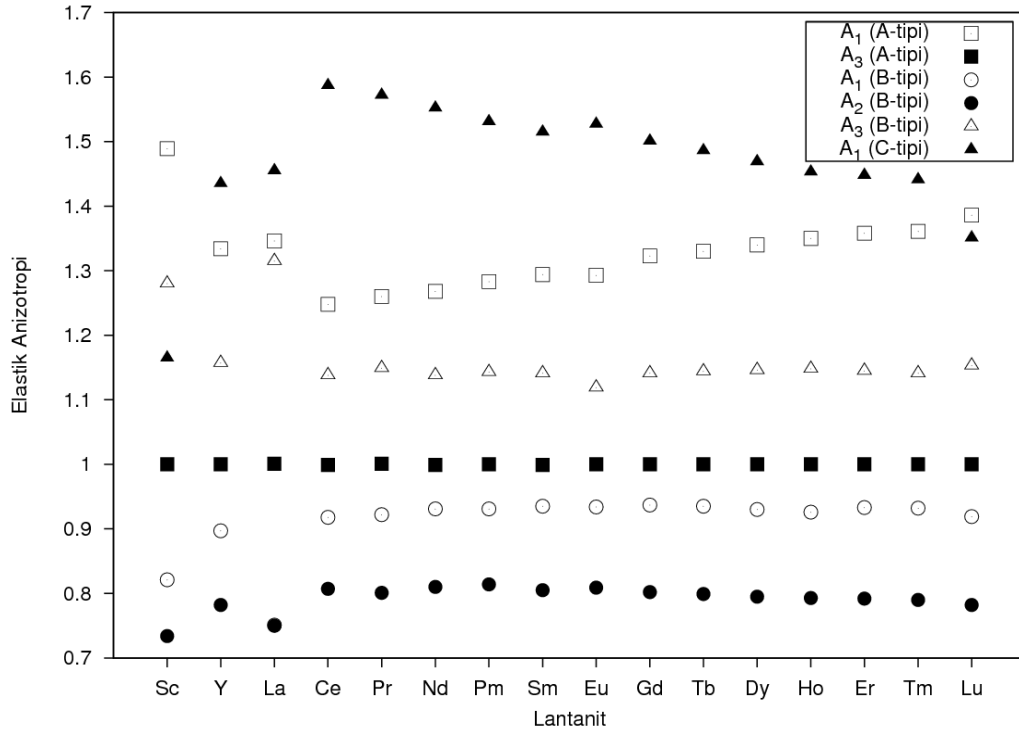
Lantanit sesquioksit bileşiklerinin her üç yapıda da (A-, B, C-tipi) hesaplanan Poisson oranlarından (0,24-0,30) atomik bağlanmada iyonik karakterin baskın olduğu söylenebilir. İyonik karakterin baskın olduğu  $G/B$  oranından da (0,46-0,62) görülebilir ( $G/B \approx 1,1$  ise kovalent,  $G/B \approx 0,6$  ise iyonik). Bu bileşikler için hesaplanan kayma modülünden ( $G$ : 53,7-102,6 GPa) az sıkışabilir malzemeler oldukları söylenebilir. Sıkışabilirliği en az ve en çok bileşikler, B-tipi  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  ( $G=103,5$  GPa) ve C-tipi  $\text{La}_2\text{O}_3$  olduğu belirlendi. Lantanit serisinde (La-Lu arası) atom numarası arttıkça kayma modülünün lineer olarak arttığı gözlemlendi. Genel olarak A- ve B-tipi yapılarda bu özelliğin birbirine yakın, C-tipli yapılardakinden daha yüksek değerlere sahip olduğu görüldü. Young modülü ( $E$ ), sertliğin ölçüsüdür ve  $E$  değeri büyükse, malzeme serttir. Hesaplanan Young modülü değerleri (139,8-255,2 GPa) bu bileşiklerin sertliklerinin La-Lu arasında atom numarası arttıkça büyüdüğünü gösterir. Sm-Lu arası ve Sc, Y'li sesquioksitlerin hesaplanan Young modülü değerleri çeliklere ait değerlerle (200 GPa) kıyaslanabilir mertebededir.

B/G oranı 1,75'den daha az (yüksek) ise malzeme kırılımandır (sünekdir) [140]. Bu değerlere bakıldığında genel olarak, La-Eu arası sesquioksitlerin sünek olduğu söylenebilir. Diğer bileşikler için B/G oranı sınır değerlere yakındır.

Bilinen elastik sabitlerinden yöneline bağlı lineer sıkışabilirlikler kolaylıkla hesaplanabilir. Ana eksenler boyunca, lantanit sesquioksit bileşikleri için lineer sıkışabilirlik hesaplanarak Şekil 4.27'de grafiksel olarak verildi. Genel olarak, en az sıkışabilirlik A-tipi yapıda z-ekseni boyuncaadır. La-Lu arasında her üç yapıda da atom numarası arttıkça sıkışabilirlik lineer olarak azalmaktadır.

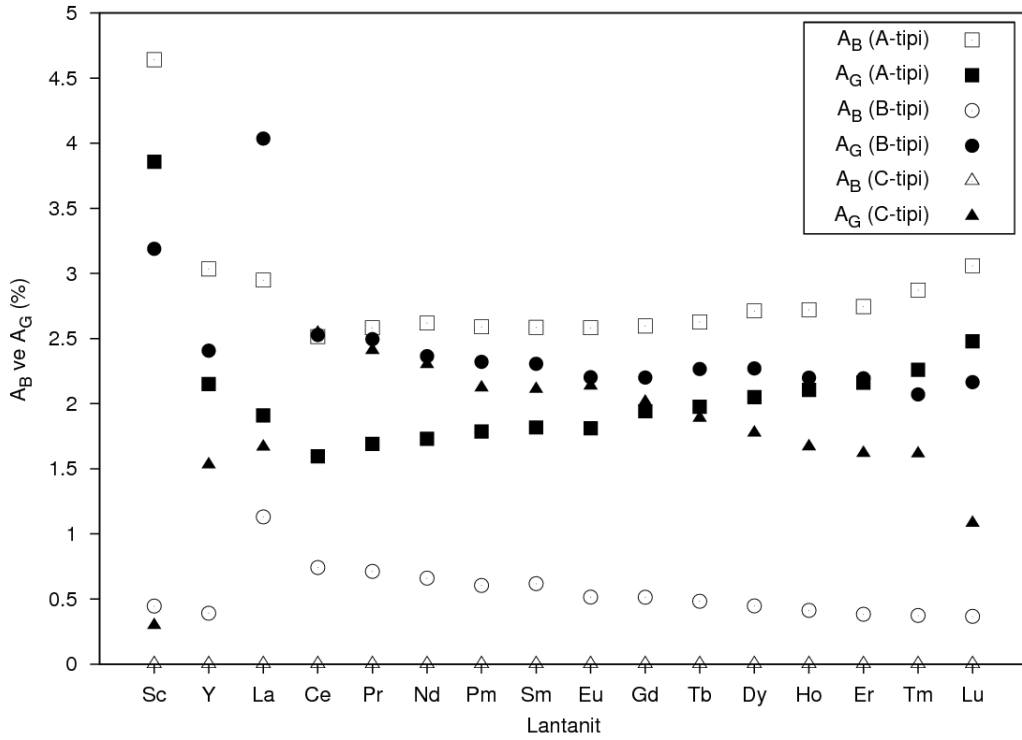


Şekil 4.27. Lantanit sesquioksitlerin hesaplanan yöneline bağlı lineer sıkışabilirlik değerleri.



Şekil 4.28. Lantanit sesquioksitlerin hesaplanan elastik anizotropi ( $A_1$ ,  $A_3$ ,  $A_3$ ) değerleri.

Lantanit sesquioksit bileşikleri için hesaplanan elastik anizotropiler ( $A_1$ ,  $A_3$ ,  $A_3$ ) ve bulk modülü ve kayma modülünün elastik anizotropi yüzdeleri ( $A_B$ ,  $A_G$ ) Şekil 4.28 ve Şekil 4.29’da grafiksel olarak verildi. En fazla elastik anizotropi C-tipi yapıda, en az ise B-tipi yapıda olanlarda görüldü. Ce-Lu arasında A-tipi yapıdakilerde elastik anizotropi atom numarası arttıkça arttığı, C-tipi yapıdakilerde ise azaldığı gözlemlendi. Bulk ve kayma modüllerinin elastik anizotropi yüzdesi tüm bileşikler için sıfıra oldukça yakındır (Sc, Y ve La için %0-5, Ce-Lu için %0-3). Dolayısıyla Lantanit sesquioksit bileşiklerinin bulk ve kayma modüllerinin izotropik olduğu söylenebilir.



Şekil 4.29. Lantanit sesquioksitlerin hesaplanan bulk modülü ve kayma modülünün elastik anizotropi yüzdeleri ( $A_B$ ,  $A_G$ ).

#### 4.4.3. Titreşimsel özellikler

Lantanit sesquioksit bileşiklerinin titreşimsel özelliklerini hesaplamak için PHONOPY programı kullanıldı. Bu programda A-, B- ve C-tipi yapılar için sırasıyla  $3 \times 3 \times 2$  (90 atom),  $1 \times 2 \times 1$  (30 atom) ve  $2 \times 1 \times 1$ 'lik (80 atom) süper hücreler kuruldu ve yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisine (DFPT) dayalı lineer tepki metodu ile kuvvet sabitleri hesaplandı. Bu kuvvet sabitleri kullanılarak fonon dispersiyon ve fonon durumlar yoğunluğu eğrileri yine aynı program yardımıyla hesaplandı. A-, B-, C-tipi yapıların ilkel birim hücrelerinde 5, 15 ve 40 atom bulunduğundan 15, 45 ve 120 fonon dalı gözlenmesi beklenmektedir.

Üç yapı tipi için hesaplanan fonon dağılım eğrileri yüksek simetri yönlerinde EK-1'de verildi. A-tipi  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  ve B-tipi  $\text{La}_2\text{O}_3$  bileşikleri hariç diğer bileşiklerde negatif frekans gözlenmedi, dolayısıyla bu bileşikler dinamik olarak da kararlıdır. A- $\text{Sc}_2\text{O}_3$  bileşiği ise dinamik olarak kararsızdır. B-tipi  $\text{La}_2\text{O}_3$  bileşiğinde  $\Gamma \rightarrow X$

doğrultusunda en alt akustik fonon dal anomoli göstermektedir. B-tipi ve C-tipi  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  için  $\Gamma$  noktasında hesaplanan fonon titreşim frekansları oda sıcaklığında Raman saçılmasından elde edilen değerler [60] ile uyumludur ( $F_g+E_g$  modu hariç). Ayrıca C-tipi  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  bileşiğinin  $\Gamma$  noktasında ölçülen fonon frekansları [53] en üst optik frekans hariç, hesaplamalarımız ile uyumludur.  $\Gamma$  noktasındaki bu küçük uyumsuzluğun sebebi hesaplamalara katmadığımız LO-TO yarılması olabilir.

Akustik ve optik fonon dallarının birbirine çok yaklaşması, hatta optik dalların akustik içine girmesi ısı-taşıyıcı akustik modların saçılmasına ve termal iletkenliğin azalmasına sebep olur [141]. Özellikle B-tipi ve C-tipi lantanit sesquoksitelerin fonon dağılım eğrilerinde açıkça görüldüğü gibi, en alt optik dallar ile akustik dalların kuvvetli etkileşmesi termal iletkenliği azaltabilir.

Kısmi durum yoğunluğu, EK-1'de şekillerin sağ tarafında verildi. Akustik ve alt optik dallara Lantanit atomunun (La-Lu) katkısı baskın iken üst optik dallara Oksijenden gelen katkı daha fazladır. Bu da lantanitler ile Oksijen arasındaki kütle farkından kaynaklanmaktadır.

#### 4.4.4. Özet

Tezin bu bölümünde varılan sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmiştir:

- ✓ Hesaplanan örgü sabitleri deneysel değerler ile uyumludur.
- ✓ Genel olarak A ve B-tipi yapılarıdakiler C-tipindekilere göre daha serttir.
- ✓ Oluşum enerjileri mevcut kuramsal sonuçlar ile uyumludur.
- ✓ Hesaplanan elastik sabitleri mekanik kararlılık koşullarını sağlar.
- ✓ Ayrıca, hesaplanan mekanik özellikler (elastik sabitler, Poisson oranı, kayma modulu, Young modülü vb.) bu malzemelerin iyonik karakterde, az sıkışabilir, sert, hemen hemen bulk ve kayma modülü olarak izotropik bileşikler olduğunu gösterir.

- ✓ A-tipi  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  bileşigi hariç, bu bileşikler dinamik olarak kararlıdır.
- ✓  $\Gamma$  noktasında hesaplanan fonon frekansları deneysel ölçümlerle uyumludur.

Bu çalışmanın literatüre çeşitli katkılarının yanında, lantanit sesquioksitlerin sistematik ve detaylı olarak üç farklı yapıda (A-tipi, B-tipi, C-tipi) incelenen elastik ve titreşimsel özellikleri bu tez çalışmasında ilk kez rapor edildi. Bu tez çalışmasının bu bölümünde elde edilen sonuçlar, bilimsel dergilere sunulmak üzere hazırlanmaktadır.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ab-initio metotlar kullanılarak  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{Re}_2\text{C}$ , La-Bi ve  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}$ , Y, La-Lu) bileşiklerinin çeşitli fiziksel özellikleri hesaplandı. Hesaplamalarda,  $\text{GeI}_2$  bileşiği DFT-LDA,  $\text{Re}_2\text{C}$ , La-Bi ve  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}$ , Y, La-Lu) bileşikleri ise DFT-GGA yaklaşıklığı kullanıldı. Elde edilen veriler, mevcut literatür değerlerle karşılaştırıldı ve kullanılan metodun uygun olduğu görüldü.

Elektronik yapı hesaplamalarından,  $\text{GeI}_2$  bileşiğinin C6 ( $\text{CdI}_2$ -tipi) yapıda 1,72 eV bant aralığına sahip yarıiletken,  $\text{Re}_2\text{C}$  ( $\text{ReB}_2$ -tipi) ve  $\text{La}_2\text{Bi}$  ( $\text{La}_2\text{Sb}$ -tipi),  $\text{LaBi}_2$  ( $\text{HfGa}_2$ -tipi),  $\text{La}_4\text{Bi}_3$  (anti- $\text{Th}_3\text{P}_4$ -tipi),  $\text{La}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -tipi) bileşiklerin ise metalik karakterde olduğu bulundu.  $\text{GeI}_2$  bileşiğinin gözlenen bant aralığının görünür bölge dedektör uygulamaları için uygundur. İncelenen bileşiklerde iyonik bağ yapısının baskın olmakla birlikte,  $\text{GeI}_2$  ve  $\text{Re}_2\text{C}$  bileşiklerinde zayıf kovalent bağ yapısı da gözlemlendi. Bu bileşiklerin termodinamik, mekanik ve dinamik olarak kararlı olduğu görüldü.  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{Re}_2\text{C}$  ve lantanit sesquioksitlerin fonon dağılım eğrileri ilgilenilen yapılarda hesaplanarak yorumlandı; A-tipi  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  hariç hiçbirinde negatif frekans gözlenmedi.

Bu çalışmanın literatüre çeşitli katkılarının yanında, asıl olarak detaylı incelenen  $\text{GeI}_2$  bileşiğinin elektronik yapısı, fonon dispersiyon eğrileri,  $\text{Re}_2\text{C}$  bileşiğinin elastik ve titreşimsel özellikleri, La-Bi bileşiklerinin yapısal, elektronik ve elastik özellikleri, lantanit sesquioksit  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  bileşiklerinin ise elastik ve titreşimsel özellikleri ilk kez bu tezde rapor edilmiştir. Bu çalışmalardan elde sonuçların bir kısmı *Computational Materials Science* [18], *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* [28] dergilerinde yayınlandı ve *Türk Fizik Derneği 27. Uluslararası Fizik Kongresi*'nde Sözlü olarak sunuldu [51].

## KAYNAKLAR

1. Newman, R.C., "A review of the growth and structure of thin films of germanium and silicon", *Microelectron. Reliab.*, 3: 121-128 (1964).
2. Lu, X., Korgel, B. A., Johnston, K. P., "High yield of germanium nanocrystals synthesized from germanium diiodide in solution", *Chem. Mater.*, 17: 6479-6485 (2005).
3. Stanley, A. E., "Laser-induced Chemical Vapor Deposition of Germanium and Doped-germanium Films", United States Patent No: 4681640 (1987).
4. Martindale, C. A., Karthikeyan, A., Böhmer, R., Kuchler, R. , Martin, S.W., "Synthesis and characterization of Ge and Sn(II) iodide-doped thioborate anhydrous proton conductors", *Solid State Ionics*, 177: 2865-2872 (2006).
5. Coleman, C. C., Goldwhite, H., Tikkanen, W., "A Review of Intercalation in Heavy Metal Iodides", *Chem. Mater.*, 10: 2794-2800 (1998).
6. Dugan, A. E., Henisch, H. K., "Fundamental optical absorption and photo-conduction in PbI<sub>2</sub> single crystals", *J. Phys. Chem. Solids*, 28: 1885-1890 (1967).
7. Beck, H. P., "Zur Hochdruckpolymorphie der Dihalogenide MX<sub>2</sub> (M: Ca, Sr, Eu; X: F, Cl, Br)", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 459: 72-80 (1979).
8. Hiue, M., Akahama, Y., Kobayashi, M., Kawamura, "Pressure-induced Structural Phase Transition of CdI<sub>2</sub>-type Compounds", H., *Rev. High Pressure Sci.Technol.*, 7: 344-346 (1998).
9. Urgiles, E., Melo, P., Coleman, C. C., "Vapor reaction growth of single crystal GeI<sub>2</sub>Vapor reaction growth of single crystal GeI<sub>2</sub>", *J. Cryst. Growth*, 165: 245-249 (1996).
10. Bridgman, P. W., "Polymorphic transitions of 35 substances to 50,000 kg/cm<sup>2</sup>", *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 72: 45-136 (1937).
11. Powell, H. M., Brewer, F. M., "The structure of germanous iodide", *J. Chem. Soc.*, 1: 197-198 (1938).
12. Avilov, A. S., Imamov, R. M., "Electron Diffraction Investigation of Germanium Di-Iodide", *Kristallografiya*, 13: 68-73 (1968).
13. Jolly, L. W., Latimer, M. W., "The heat of oxidation of germanous iodide to germanic acid", *J. Am. Chem. Soc.*, 74: 5752-5754 (1952).

14. Benedek, G., Frey, A., "Lattice dynamics of layered transition-metal dihalides", *Phys. Rev. B*, 21: 2482-2498 (1980).
15. Zelenina, L. N., Titov, V. A., Chusova, T. P., Stenin, Y.G., Titov, A. A., "On the thermodynamic properties of germanium-iodide compounds", *J. Chem. Thermodyn.*, 35: 1601-1612 (2003).
16. Lockwood, D. J., "Lattice vibrations of CdCl<sub>2</sub>, CdBr<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, and CoCl<sub>2</sub> : infrared and Raman spectra", *J. Opt. Soc. Am.*, 63: 374-382 (1973).
17. Campbell, J. A., Vickers, R. E. M., "Thin film spectra of the infrared-active lattice modes in CdCl<sub>2</sub> type crystals", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 16: 999-1008 (1983).
18. Ozisik, H., Colakoglu, K., Ozisik, H. B., Deligoz, E., "Structural, elastic, and lattice dynamical properties of Germanium diiodide (GeI<sub>2</sub>)", *Computational Materials Science*, 50: 349-355 (2010).
19. Feng-Zhu, R., Yuan-Xu, W., Guang-Biao, Z., "Pressure-Induced Phase Transition of Ruthenium Diboride", *Chin. Phys. Lett.*, 26: 016102 (2009).
20. Zhou, W., Wu, H., Yildirim, T., "Electronic, dynamical, and thermal properties of ultra-incompressible superhard rhenium diboride: A combined first-principles and neutron scattering study", *Phys. Rev. B*, 76: 184113 (2007).
21. Simunek, A., "Anisotropy of hardness from first principles: The cases of ReB<sub>2</sub> and OsB<sub>2</sub>", *Phys. Rev. B*, 80: 060103 (2009).
22. Kaner, R. B., Gilman, J. J., Tolbert, S. H., "Designing Superhard Materials", *Science*, 308: 1268 (2005).
23. Chung, H. Y., Weinberger, M. B., Yang, J. M., Tolbert, S. H., Kaner R. B., "Correlation between hardness and elastic moduli of the ultraincompressible transition metal diborides RuB<sub>2</sub>, OsB<sub>2</sub>, and ReB<sub>2</sub>", *Appl. Phys. Lett.*, 92: 261904 (2008).
24. Internet: Zhisheng, Z., Dongchun, L., Julong H., "Bulk Re<sub>2</sub>C: Crystal structure and hardness", *Sciencepaper Online*, [www.paper.edu.cn/index.php/default/en\\_releasepaper/content/36933](http://www.paper.edu.cn/index.php/default/en_releasepaper/content/36933) (2011).
25. Juarez-Arellano, E.A., Winkler, B., Friedrich, A., Bayarjargal, L., Milman, V., Yan, J., Clark, S.M, "Stability field of the high-(P,T) Re<sub>2</sub>C phase and properties of an analogous osmium carbide phase", *J. Alloys Compd.*, 481: 577-581 (2009).

26. Juarez-Arellano, E.A., Winkler, B., Friedrich, A., Wilson, D.J., Koch-Müller, M., Knorr, K., Vogel, S.C., Wall, J.J., Reiche, H., Crichton, W., Ortega-Aviles, M., Avalos-Borja, M., “Reaction of rhenium and carbon at high pressures and temperatures”, *Z. Kristallogr.*, 223: 492-501 (2008).
27. Pierson, H. O., “Handbook of Refractory Carbides&Nitrides”, *Noyes Publication*, Westwood (1996).
28. Ozisik, H., Deligoz, E., Colakoglu, K., Surucu, G., “Mechanical and lattice dynamical properties of the  $\text{Re}_2\text{C}$  compound”, *Phys. Status Solidi (RRL)*, 4: 347–349 (2010).
29. Duan, C.-G., Sabirianov, R. F., Mei, W. N., Dowben, P. A., Jaswal, S. S., Tsymbal, E.Y., “Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth mononitrides”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19: 315220 (2007).
30. Suski, W., Palewski, T.: 1.2.3.0 Introduction. Wijn, H.P.J. (ed.). SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, DOI: 10.1007/10709800\_1
31. Yang, J., Gao, F., Wang, H., Gou, H., Hao, X., Li, Z., “Elastic properties and hardness calculations of lanthanide nitrides in rocksalt structure”, *Materials Chemistry and Physics*, 119: 499–504 (2010).
32. Shoji, Y., Matsui, T., Nagasaki, T., Kurata, M., Inoue, T., “Vapor Pressure Measurements of Lanthanum–Bismuth Alloys by Mass-Spectrometric Method”, *International Journal of Thermophysics*, 21: 585-591 (2000).
33. Hohnke, D., Parthe, E., “The anti- $\text{Th}_3\text{P}_4$  structure type for rare earth germanides, antimonides and bismuthides”, *Acta Crystallogr.*, 21: 435-437 (1966).
34. Gambino, R. J., “Rare-earth-Sb and -Bi compounds with the  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3$  (anti- $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) structure”, *J. Less-Common Met.*, 12: 344–352 (1967).
35. Hohnke, D., Parthe, E., “Rare-earth bismuthides with D88 and  $\text{Hf}_5\text{Sn}_3\text{Cu}$ -type structures”, *J. Less-Common Met.*, 17: 291-296 (1969).
36. Borsese, A., Capelli, R., Delfino, S., Ferro, R., “Heat of formation of  $\text{La}_4\text{Bi}_3$  and  $\text{LaBi}$  compounds”, *Thermochimica Acta*, 9: 313-317 (1974).
37. Yoshihara, K., Taylor, J. B., Calvert, L. D., Despault, J. G., “Rare-earth bismuthides”, *J. Less-Common Met.*, 41: 329-337 (1975).
38. Nomura, K., Hayakava, H., Ono, S., “The lanthanum-bismuth alloy system”, *Journal of Less-Common Metals*, 52: 259-269 (1977).

39. Hulliger, F., Ott, H. R., “Superconductivity of lanthanum pnictides”, *Journal of the Less Common Metals*, 55: 103-113 (1977).
40. Takegahara, K., Harima, H., Kasuya, T., “Electronic band structure of  $\text{La}_4\text{Sb}_3$  and  $\text{La}_4\text{Bi}_3$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 52: 307-309 (1985).
41. Benedict, U., Dabos-Seignon, S., Dancausse, J. P., Gensini, M., Gering, G., Heathman, S., Luo, H., Olsen, J. S., Gerward, L., Haire, R. G., “Actinide compounds under pressure”, *J. Alloys Compounds*, 181: 1-12 (1992).
42. Abdusalyamova, M. N., Chuiko, A. G., Shishkin, E. J., Rachmatov, O. J., “Phase diagrams and thermodynamic properties of rare earth-bismuth systems”, *Journal of Alloys and Compounds*, 240: 272-277 (1996).
43. Shoji, Y., Matsui, T., Nagasaki, T., Kurata, M., Inoue, T., “Vapor Pressure Measurements of Lanthanum–Bismuth Alloys by Mass-Spectrometric Method”, *International Journal of Thermophysics*, 21: 585-591 (2000).
44. Sheng, J., Yamana, H., Moriyama, H., “Gibbs free energy of formation of liquid lanthanide-bismuth alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, 299: 264-266 (2001).
45. Vaitheeswaran, G., Kanchana, V., Rajagopalan, M., “Electronic and structural properties of  $\text{LaSb}$  and  $\text{LaBi}$ ”, *Physica B*, 315: 64–73 (2002).
46. Petrovic, C., Budko, S. L., Canfield, P. C., “Anisotropic properties of rare-earth dibismites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 247: 270–278 (2002).
47. Ciftci, Y. O., Colakoglu, K., Deligoz, E., “The structural, thermodynamical, elastic, and vibrational properties of  $\text{LaBi}$ ”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 20: 345202 (2008).
48. Gökoglu, G., Erkisi, A., “Lattice dynamics and elastic properties of lanthanum monopnictides”, *Solid State Communications*, 147: 221–225 (2008).
49. Charifi, Z., Reshak, A. H., Baaziz, H., “Phase transition of  $\text{LaX}$  ( $X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$  and  $\text{Bi}$ ) at high pressure: Theoretical investigation of the structural and electronic properties”, *Solid State Communications*, 148: 139–144 (2008).
50. Cui, S., Fenga, W., Hua, H., Fenga, Z., Liu H., “First-principles study of high-pressure phase transformations in  $\text{LaBi}$ ”, *Solid State Communications*, 149: 996-999 (2009).

51. Ozisik, H., Çolakoğlu, K., Deligöz, E., Ozisik, H. B., “Lanthanum-bismuth alaşımlarının yapısal, elektronik ve elastik özellikleri: ab initio çalışması”, **Türk Fizik Derneği 27. Uluslararası Fizik Kongresi**, 14-17 Eylül, İstanbul-Türkiye (2010).
52. Afanas'ev, V. V., Shamuilia, S., Badylevichi, M., Stesmans, A., Edge, L. F., Tian, W., Schlom, D. G., Lopes, J. M. J., Roeckerath, M., Schubert, J., “Electronic structure of silicon interfaces with amorphous and epitaxial insulating oxides:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaLuO}_3$ ”, **Microelectronic Engineering**, 84: 2278–2281 (2007).
53. Liu, D., Lei, W., Li, Y., Ma, Y., Hao, J., Chen, X., Jin, Y., Liu, D., Yu, S., Cui, Q., Zou, G., “High-Pressure Structural Transitions of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  by X-ray Diffraction, Raman Spectra, and Ab Initio Calculations”, **Inorg. Chem.**, 48: 8251–8256 (2009).
54. Bai, L., Liu, J., Li, X., Jiang, S., Xiao, W., Li, Y., Tang, L., Zhang, Y., Zhang, D., “Pressure-induced phase transformations in cubic  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ”, **Journal of Applied Physics**, 106: 073507 (2009).
55. Fukabori, A., Chani, V., Kamada, K., Yanagida, T., Yokota, Y., Moretti, F., Kawaguchi, N., Yoshikawa, A., “Growth of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  crystals by the micro-pulling-down method and their optical and scintillation characteristics”, **Journal of Crystal Growth**, 318: 823-827 (2011).
56. Pan, T.-M., Chang, W.-T., Chiu, F.-C., “Structural and electrical properties of thin  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  gate dielectrics”, **Thin Solid Films**, 519: 923–927 (2010).
57. Yeheskel, O., Tevet, O., “Elastic Moduli of Transparent Yttria”, **J. Am. Ceram. Soc.**, 82: 136–144 (1999).
58. Ubaldini, A., Carnasciali, M. M., “Raman characterisation of powder of cubic  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE = Nd, Gd, Dy, Tm, and Lu),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ”, **Journal of Alloys and Compounds**, 454: 374–378 (2008).
59. Yusa, H., Tsuchiya, T., Sata, N., Ohishi, Y., “High-Pressure Phase Transition to the  $\text{Gd}_2\text{S}_3$  Structure in  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ : A New Trend in Dense Structures in Sesquioxides”, **Inorg. Chem.**, 48: 7537–7543 (2009).
60. Jiang, S., Liu, J., Lin, C., Bai, L., Xiao, W., Zhang, Y., Zhang, D., Li, X., Li, Y., Tang, L., “Pressure-induced phase transition in cubic  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ”, **Journal of Applied Physics**, 108: 083541 (2010).
61. Aldeberta P., Traverse J.P., "Etude par diffraction neutronique des structures de haute temperature de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ", **Materials Research Bulletin**, 14: 303-323 (1979).

62. Sato, S., Takahashi, R., Kobune, M., Gotoh, H., “Basic properties of rare earth oxides”, *Applied Catalysis A: General*, 356: 57–63 (2009).
63. McMillen, C. D., Kolis, J. W., “Hydrothermal single crystal growth of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and lanthanide-doped  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ”, *Journal of Crystal Growth*, 310: 1939–1942 (2008).
64. Galceran, M., Pujol, M.C., Carvajal, J.J., Mateos, X., Zaldo, C., Aguilo, M., Diaz, F., “Structural characterization and ytterbium spectroscopy in  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  nanocrystals”, *Journal of Luminescence*, 130: 1437–1443 (2010).
65. Hu, C., Gao, Z., “Synthesis of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  with nestlike structures”, *J. Mater. Sci.*, 41: 6126–6129 (2006).
66. Liu, G., Jin, Y., He, H., Fan, Z., “Effect of substrate temperatures on the optical properties of evaporated  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  thin films”, *Thin Solid Films*, 518: 2920–2923 (2010).
67. Richard, D., Muñoz, E. L., Butz, T., Errico, L. A., Rentería, M., “Electronic and structural properties, and hyperfine interactions at Sc sites in the semiconductor  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ : TDPAC and ab initio study”, *Physical Review B*, 82: 035206 (2010).
68. Xue, D., Betzler, K., Hesse, H., “Dielectric constants of binary rare-earth compounds”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12: 3113–3118 (2000).
69. Ning, L., Zhang, Y., Cui, Z., “Structural and electronic properties of lutecia from first principles”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21: 455601 (2009).
70. Wu, B., Zinkevich, M., Aldinger, F., Wen, D., Chen, L., “Ab initio study on structure and phase transition of A- and B-type rare-earth sesquioxides  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}–\text{Lu}$ , Y, and Sc) based on density function theory”, *Journal of Solid State Chemistry*, 180: 3280–3287 (2007).
71. Hirosaki, N., Ogata, S., Kocer, C., “Ab initio calculation of the crystal structure of the lanthanide  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  Sesquioxides”, *Journal of Alloys and Compounds*, 351: 31–34 (2003).
72. Phani, K. K., Sanyal, D., “The relations between the shear modulus, the bulk modulus and Young’s modulus for porous isotropic ceramic materials”, *Materials Science and Engineering A*, 490: 305–312 (2008).
73. Adachi, G., Imanaka, N., “The Binary Rare Earth Oxides”, *Chem. Rev.*, 98: 1479–1514 (1998).

74. Manning, W.R., Hunter, Jr. O., Powell Jr. B. R., "Elastic Properties of Polycrystalline Yttrium Oxide, Dysprosium Oxide, Holmium Oxide, and Erbium Oxide: Room Temperature Measurements", *J. Am. Ceram. Soc.*, 52: 436–442 (1969).
75. Robertson, J., Xiong, K., Clark, S. J., "Band structure of functional oxides by screened exchange and the weighted density approximation", *Phys. Stat. Sol. B*, 243: 2054–2070 (2006).
76. Umemoto, K., Wentzcovitch, R. M., "Effect of the d electrons on phase transitions in transition-metal sesquioxides", *Physics and Chemistry of Minerals*, 38: 387-395 (2011).
77. Koehler, W. C., Wollan, E. O., "Neutron-diffraction study of the structure of the A-form of the rare earth sesquioxides", *Acta Cryst.*, 6: 741-742 (1953).
78. Baernighausen, H., Schiller, G., "The crystal structure of A-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Less Common Met.*, 110: 385–390 (1985).
79. Greis, O., Ziel, R., Breidenstein, B., Haase, A., Petzel, T., "The crystal structure of the low-temperature A-type modification of Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from X-ray powder and electron single crystal diffraction", *J. Alloys. Compd.*, 216: 255–258 (1994).
80. Wolf, H. C. R., Hoppe, R., "Eine Notiz zum A-Typ der Lanthanoidoxide: Über Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 529: 61–64 (1985).
81. Faucher, M., Pannetier, J., Charreire, Y., Caro, P., "Refinement of the Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S structures at 4 K", *Acta Cryst. B*, 38: 344-346 (1982).
82. Boucherle, J. X., Schweizer, J., "Refinement of the Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure and determination of the neutron scattering length of neodymium", *Acta Cryst. B*, 31: 2745-2746 (1975).
83. Atou, T., Kusaba, K., Tsuchida, Y., Utsumi, W., Yagi, T., Syono, Y., "Reversible B-type - A-type transition of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under high pressure", *Mater. Res. Bull.*, 24: 1171–1176 (1989).
84. Schleid, T., Meyer, G., "Single crystals of rare earth oxides from reducing halide melts", *J. Less Common Met.*, 149: 73–80 (1989).
85. Boulesteix, C., Pardo, B., Caro, P. E., Gasgnier, M., Blanchetais, C. H., "Etude de couches minces de sesquioxyde de samarium type B par microscopie et diffraction électroniques", *Acta Cryst. B*, 27: 216-219 (1971).
86. Cromer, D. T., "The Crystal Structure of Monoclinic Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *J. Phys. Chem.*, 61: 753-755 (1957).

87. Yakel, H. L., “A refinement of the crystal structure of monoclinic europium sesquioxide”, *Acta Cryst. B*, 35: 564-569 (1979).
88. Zhang, F. X., Lang, M., Wang, J. W., Becker, U., Ewing, R. C., “Structural phase transitions of cubic  $Gd_2O_3$  at high pressures”, *Phys.Rev. B*, 78: 064114 (2008).
89. Guo, Q., Zhao, Y., Jiang, C., Mao, W. L., Wang, Z., “Phase transformation in  $Sm_2O_3$  at high pressure: In situ synchrotron X-ray diffraction study and ab initio DFT calculation”, *Solid State Communications*, 145: 250–254 (2008).
90. Tomiki, T., Tamashiro, J., Tanahara, Y., Yamada, A., Fukutani, H., Miyahara, T., Kato, H., Shin, S., Ishigame, M., “Optical Spectra of  $Y_2O_3$  Single Crystals in VUV”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 55: 4543-4549 (1986).
91. Repelin, Y., Proust, C., Husson, E., Beny, J. M., “Vibrational Spectroscopy of the C-Form of Yttrium Sesquioxide”, *Journal of Solid State Chemistry*, 118: 163-169 (1995).
92. Zhang, X., Wang, W., Zeng, Q., Li, H., “First-principles study of the dielectric properties and infrared reflectance spectrum of  $Y_2O_3$ ”, *Solid State Communications*, 150: 360-363 (2010).
93. Proust, C., Vaills, Y., Luspin, Y., Husson, E., Brillouin scattering in cubic phase of yttrium sesquioxide, *Solid State Communications*, 93: 729-732 (1995).
94. Belonoshko, A. B., Gutierrez, G., Ahuja, R., Johansson, B., “Molecular dynamics simulation of the structure of yttria  $Y_2O_3$  phases using pairwise interactions”, *Physical Review B*, 64: 184103 (2001).
95. Kresse, G., Hafner, J., “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B.*, 47: 558-561 (1994).
96. Kresse, G., Furthmüller, J., “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, *Comp. Mat. Sci.*, 6: 15-50 (1996).
97. Kresse, G., Joubert, D., “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, 59: 1758-1775 (1999).
98. Kresse, G., Furthmüller, J., “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B*, 54: 11169-11186 (1996).
99. İnternet: Vasp Kullanım Klavuzu “2011 Vasp Manual”  
<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp> (2011).

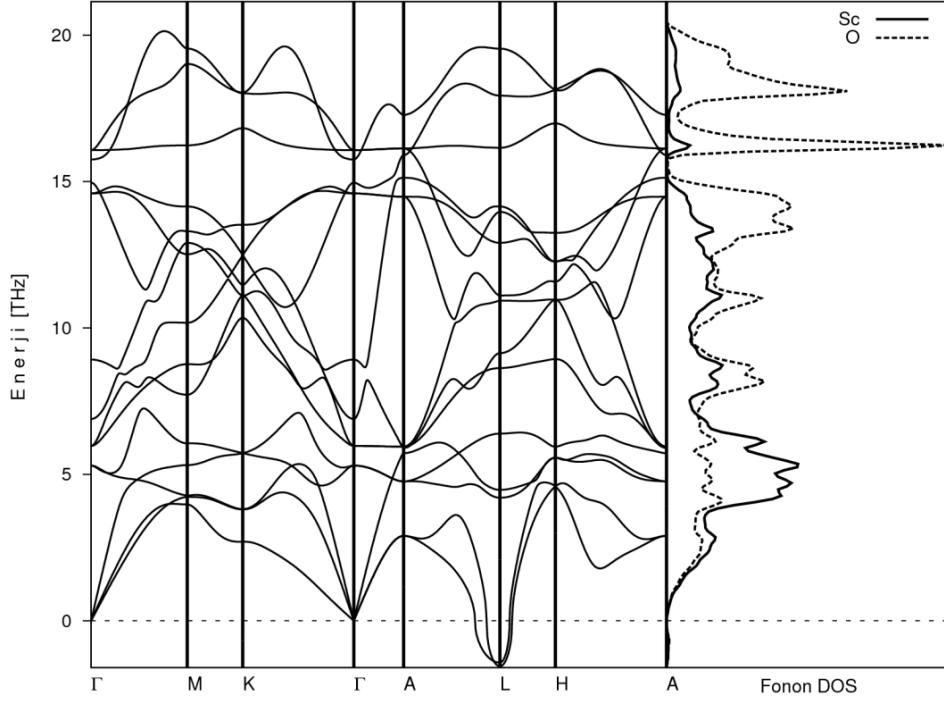
100. Shapiro, S. M., "Lattice dynamics and structural phase transitions", *Appl. Phys. A*, 99: 543–548 (2010).
101. İnternet: Kristal örgü yapıları "2011 Crystal Lattice-Structures"  
<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice> (2011).
102. İnternet: Bilbao Kristalografik Server, "2011 Bilbao Crystallographic Server",  
<http://www.cryst.ehu.es> (2011).
103. İnternet: Katıların Yapısı "2011 Structures of Solids"  
<http://www.chem.ox.ac.uk/icl/heyес/introsolids/sumsch.html> (2011).
104. Villars, P., Calvert, L.D., "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases", ASM International, *Metals Park, OH*, 8-61 (1985).
105. Tilley, R. J. D., "Crystals and Crystal Structures", Wiley, England, (2006).
106. Martin, R. M., "Electronic Structure", Cambridge Universty Press, Cambridge, (2004).
107. İnternet: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, "2011 Density Functional Theory"  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Density\\_functional\\_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory) (2011).
108. Kurth, S., Marques, M. A. L., Gross, E. K. U., Density-Functional Theory in Encyclopedia of Condensed Matter Physics, ed. by F. Bassani, J. Liedl, and P. Wyder (Elsevier), 395-402 (2005).
109. Hartree, D. R., "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods", *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24: 89 (1928).
110. Hohenberg, P., Kohn, W., "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, 136: B864-B871 (1964).
111. Vignale, G., Rasolt, M., "Density-functional theory in strong magnetic fields", *Physical Review Letters*, 59: 2360–2363 (1987).
112. Kohn, W., Sham, L. J., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Physical Review*, 140: A1133–A1138 (1965).
113. Ceperley, D. M., Alder, B. J., "Ground state of the electron gas by a stochastic method", *Phys. Rev. Lett.*, 5: 566–569 (1980).
114. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3865-3868 (1996).

115. Monkhorst, H., Pack, J., “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B*, 13: 5188-5192 (1976).
116. Togo, A., Oba, F., Tanaka, I., “First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub> at high pressures”, *Phys. Rev. B*, 78: 134106 (2008).
117. Internet: Aflow “2011 Aflow”,  
<http://materials.duke.edu/aflow.html> (2011)
118. Murnaghan, F. D., “The Compressibility of Media under Extreme Pressures”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 30: 244–247 (1944).
119. Shekar, N. V. C., Rajan, K. G., “Kinetics of pressure induced structural phase transitions—A review”, *Bull. Mater. Sci.*, 24: 1–21 (2001).
120. Mehl, M.J., Singh, D.J., Papaconstantopoulos, D.A., “Properties of ordered intermetallic alloys: first-principles and approximate methods”, *Materials Science and Engineering: A*, 170: 49-57 (1993).
121. Page, Y. L., Saxe, P., “Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations”, *Phys. Rev. B*, 63: 174103 (2001).
122. Page, Y. L., Saxe, P., “Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress”, *Phys. Rev. B*, 65: 104104 (2002).
123. Nielsen, O. H., Martin, R. C., “First-Principles Calculation of Stress”, *Phys. Rev. Lett.*, 50: 697–700 (1983).
124. Voigt, W., “Lehrbuch der Kristallphysik”, Teubner, Leipzig, 1928.
125. Reuss, A., “Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle”, *Z. Angew. Math. Mech.*, 9: 49-58 (1929).
126. Wu, Z., Zhao, E., Xiang, H., Hao, X., Liu, X., Meng, J., “Crystal structures and elastic properties of superhard IrN<sub>2</sub> and IrN<sub>3</sub> from first principles”, *Phys. Rev. B*, 76: 054115 (2007).
127. Hill, R., “The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate”, *Proc. Phys. Soc. London*, 65: 349-354 (1952).
128. Miao, N., Sa, B., Zhou, J., Sun, Z., “Theoretical investigation on the transition-metal borides with Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub>-type structure: A class of hard and refractory materials”, *Comp. Mater. Sci.*, 50: 1559-1566 (2011)

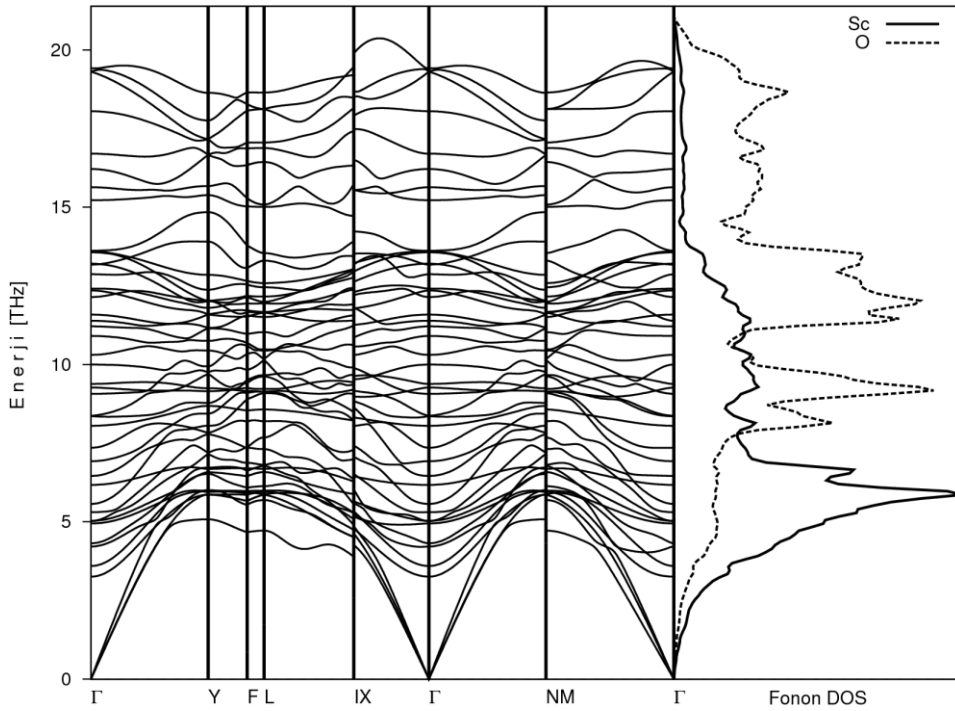
129. Nye, J. F., "Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices", Clarendon, Oxford (1985).
130. Marmier, A., Lethbridge, Z.A.D., Walton, R.I., Smith, C. W., Parker, S. C., Evans, K.E., "EIAM: A computer program for the analysis and representation of anisotropic elastic properties", *Computer Physics Communications*, 181: 2102-2115 (2010).
131. Dario, A., "Tutorial on calculating phonons: comparing the linear response and the small displacement methods", *University College London*, U.K., 1-3 (2008).
132. Maradudin, A.A., Montroll, E.W., Weiss, G.H., Ipatova, I.P., "Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation", *Academic Press*, 35-230 (1971).
133. Baroni, S., Gironcoli, S., Corso, A., Giannozzi, P., "Phonons and related crystal properties from density functional perturbation theory", *Rev. Mod. Phys.*, 73: 515-562 (2001).
134. Kresse, G., Furthmüller, J., Hafner, J., "Ab initio Force Constant Approach to Phonon Dispersion Relations of Diamond and Graphite", *Europhys. Lett.*, 32: 729 (1995).
135. Dario, A., Price, G. D., Gillan, M. J., "Thermodynamics of hexagonal-close-packed iron under Earth's core conditions", *Phys. Rev. B*, 64: 045123 (2001).
136. Internet: Parlinski, K., Fonon Yazılımı, "2008 PHONON Software", <http://wolf.ifj.edu.pl/phonon> (2011).
137. Parlinski, K., Li, Z.Q., Kawazoe, Y., "First-principle determination of the soft mode in cubic ZrO<sub>2</sub>", *Phys. Rev. Lett.*, 78: 4063-4066 (1997).
138. Giannozzi, P., Gironcoli, S., Pavone, P., Baroni, S., "Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors", *Phys. Rev B*, 43: 7231 (1991).
139. Baroni, S., Giannozzi, P., Testa, A., "Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors", *Phys. Rev. Lett.*, 58: 1861-1864 (1987).
140. Pugh, S.F., "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals", *Philosophical Magazine Series 7*, 45: 823-843 (1954).
141. Biswas, K., Myles, C. W., "Electronic and vibrational properties of framework-substituted type-II silicon clathrates", *Phys. Rev. B*, 75: 245205 (2007).

**EKLER**

EK-1.  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

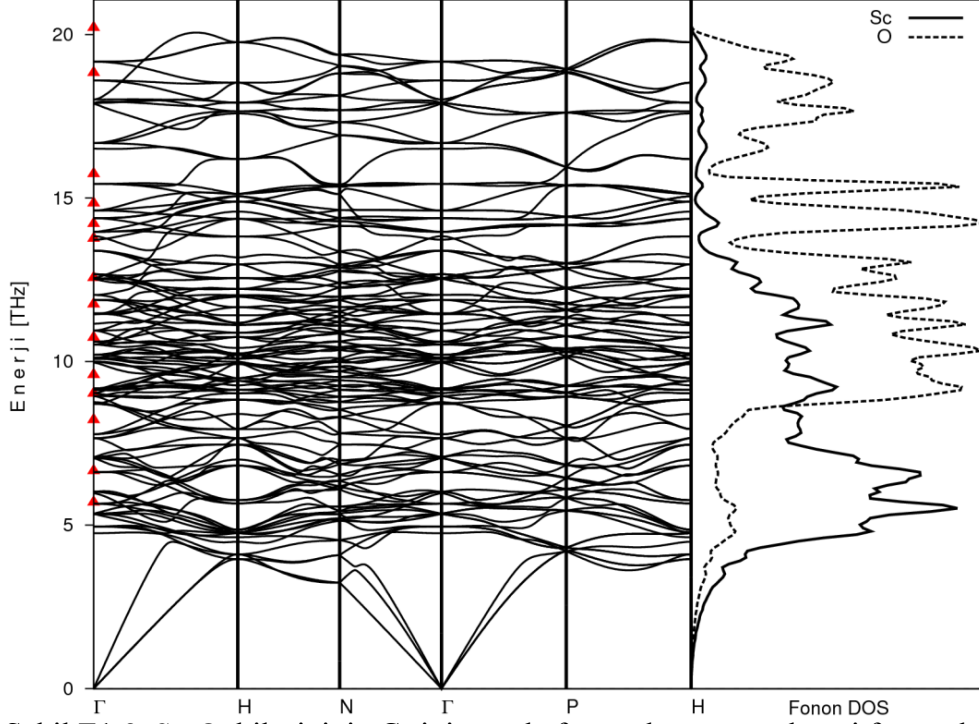


Şekil E1.1.  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

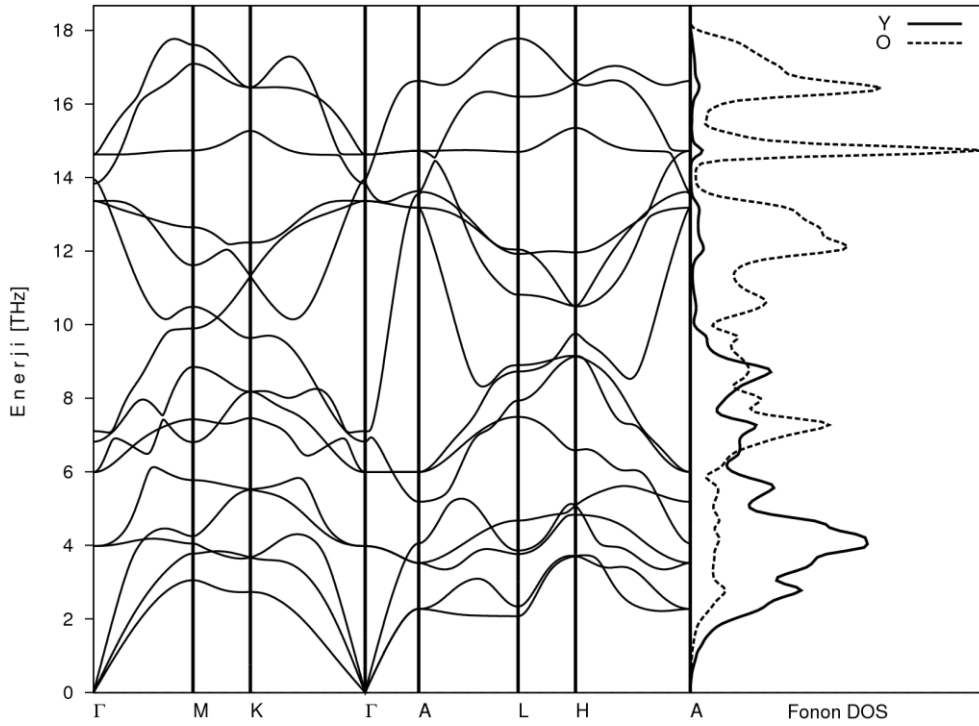


Şekil E1.2.  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

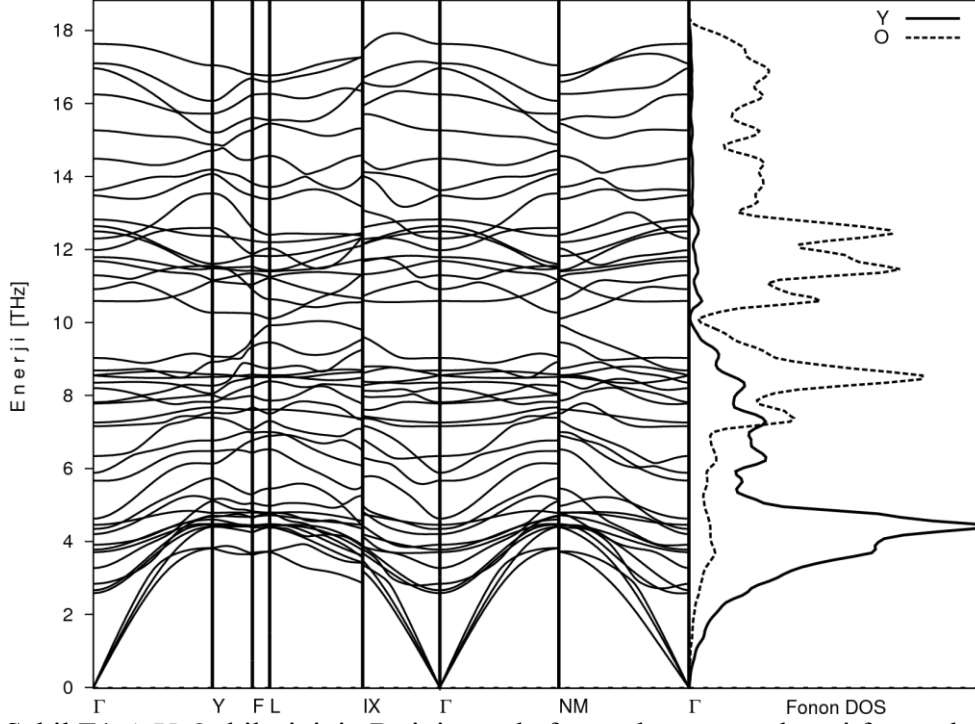


Şekil E1.3.  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

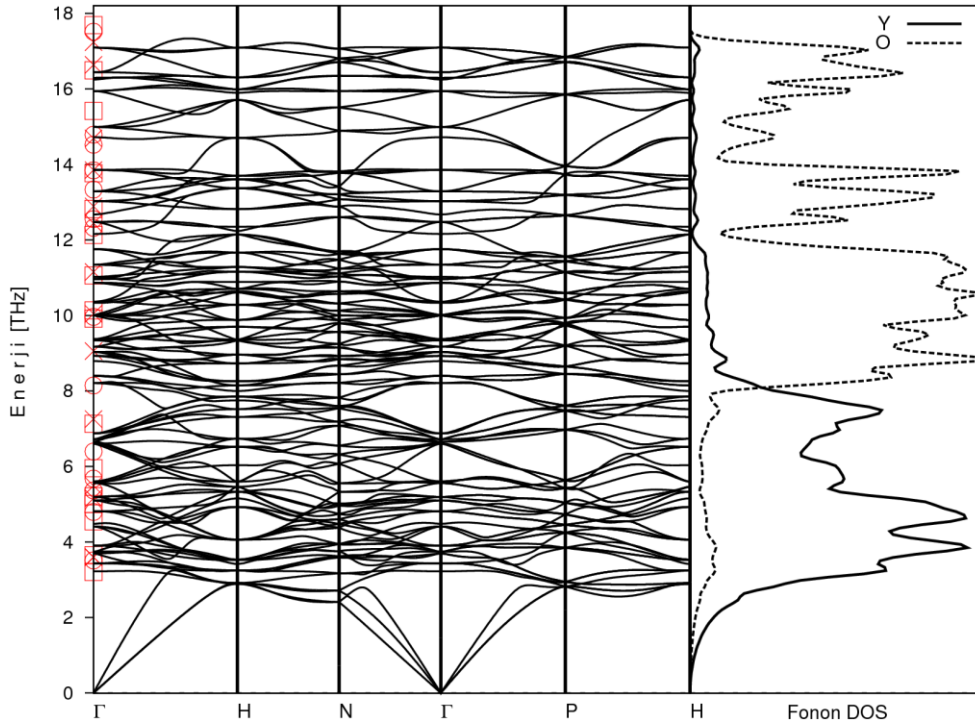


Şekil E1.4.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

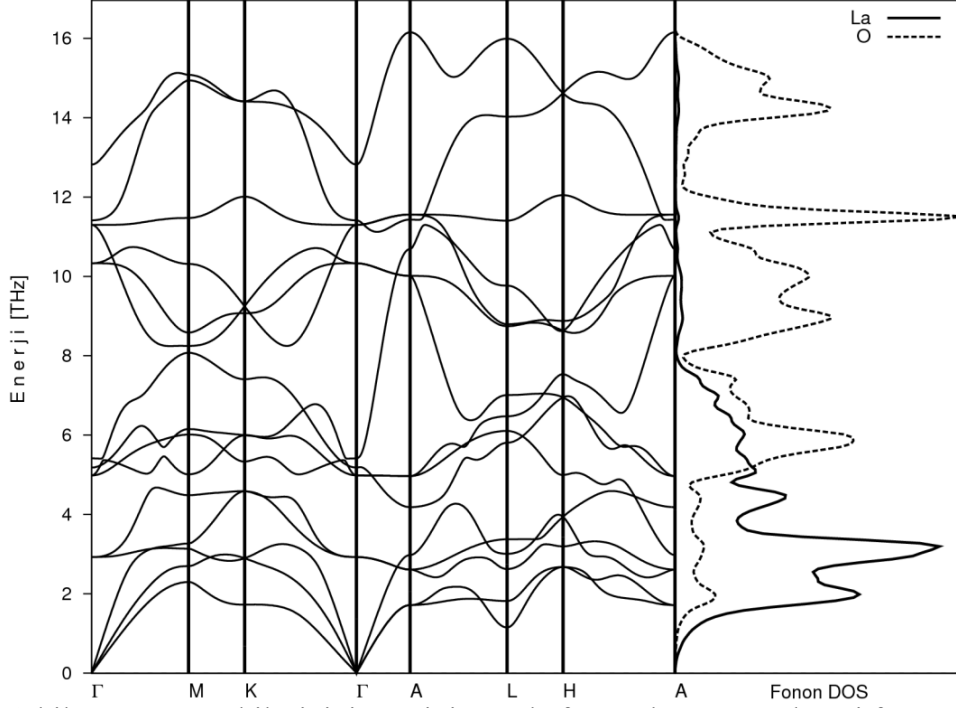


Şekil E1.5.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

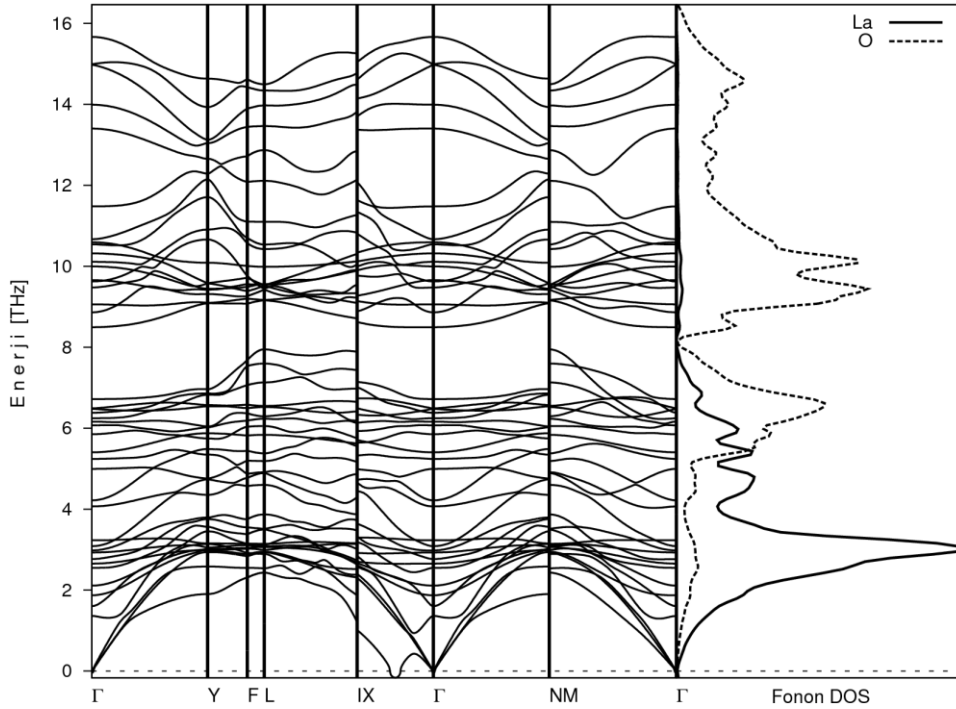


Şekil E1.6.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

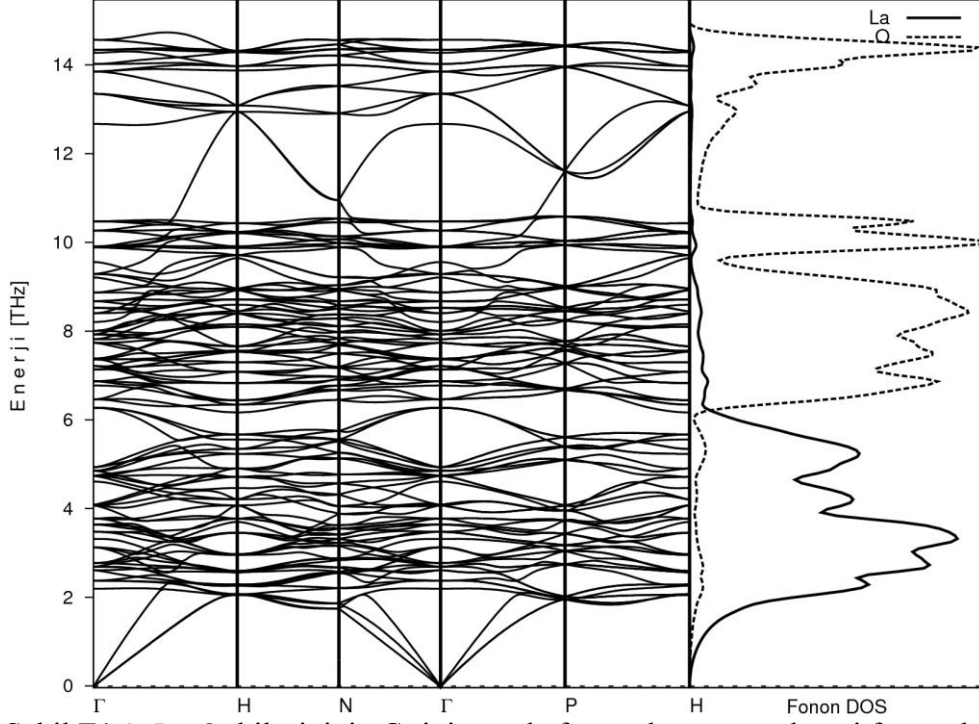


Şekil E1.7.  $\text{La}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

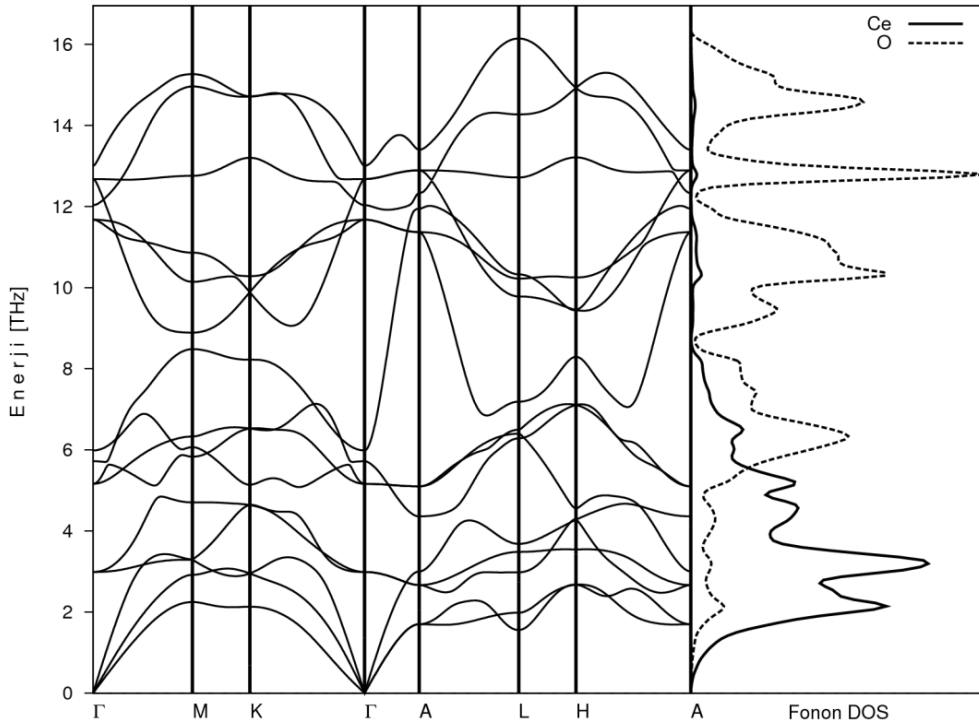


Şekil E1.8.  $\text{La}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

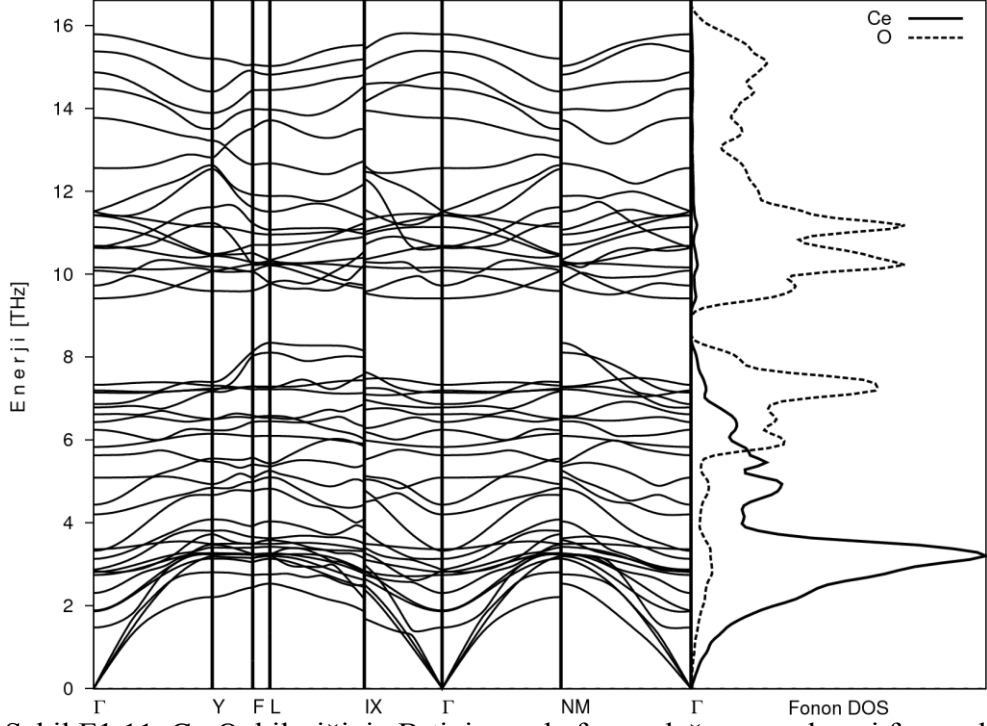


Şekil E1.9.  $\text{La}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

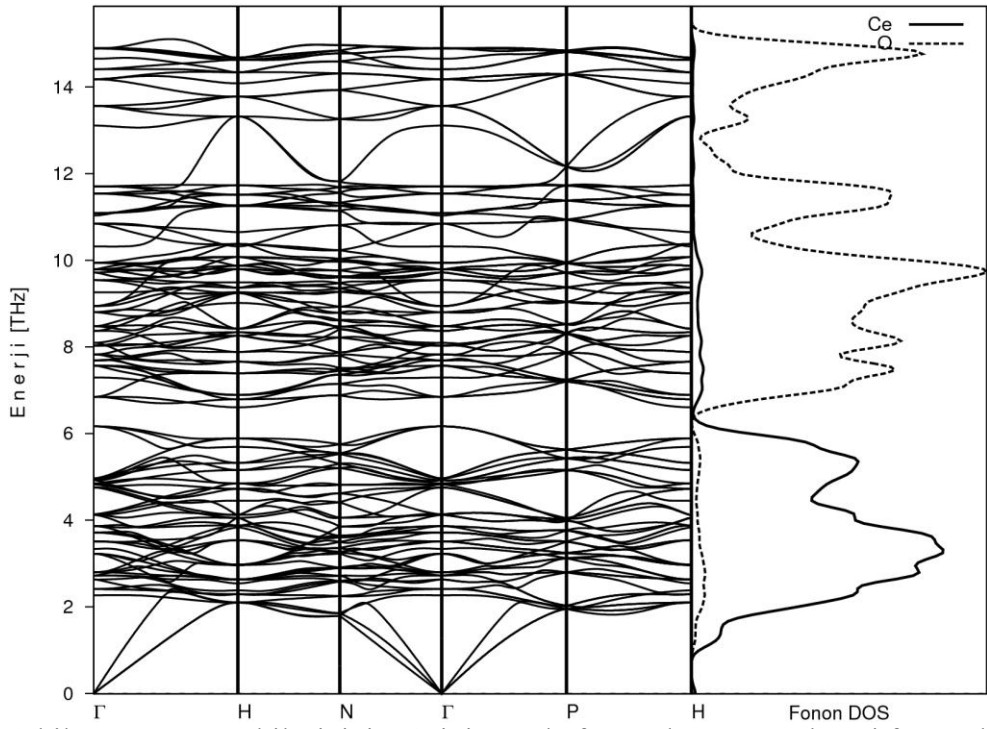


Şekil E1.10.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

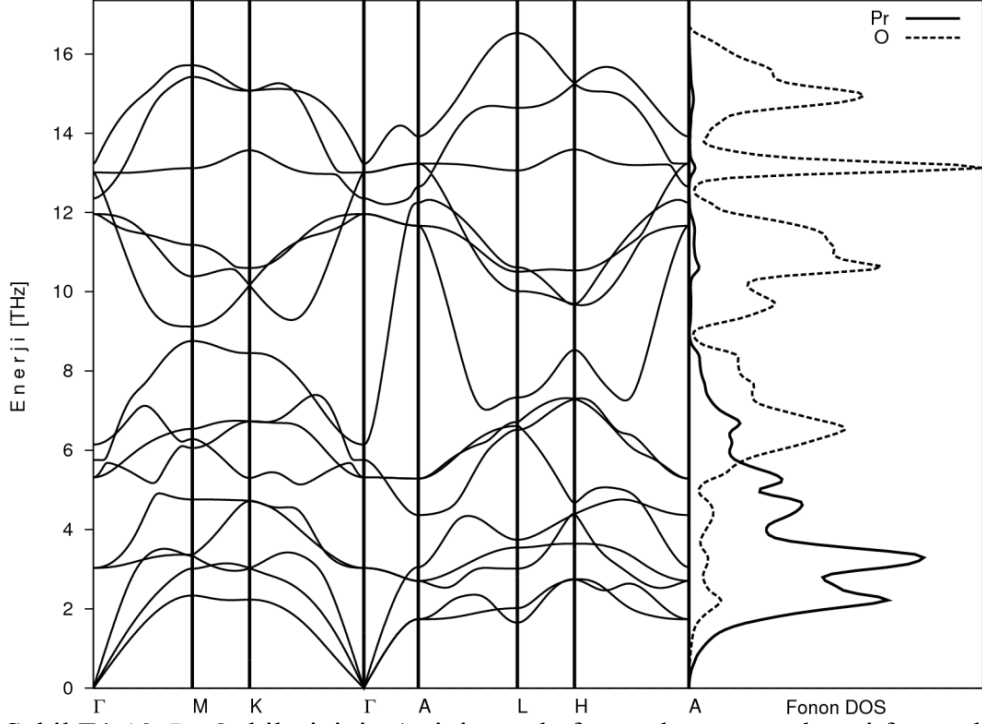


Şekil E1.11.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

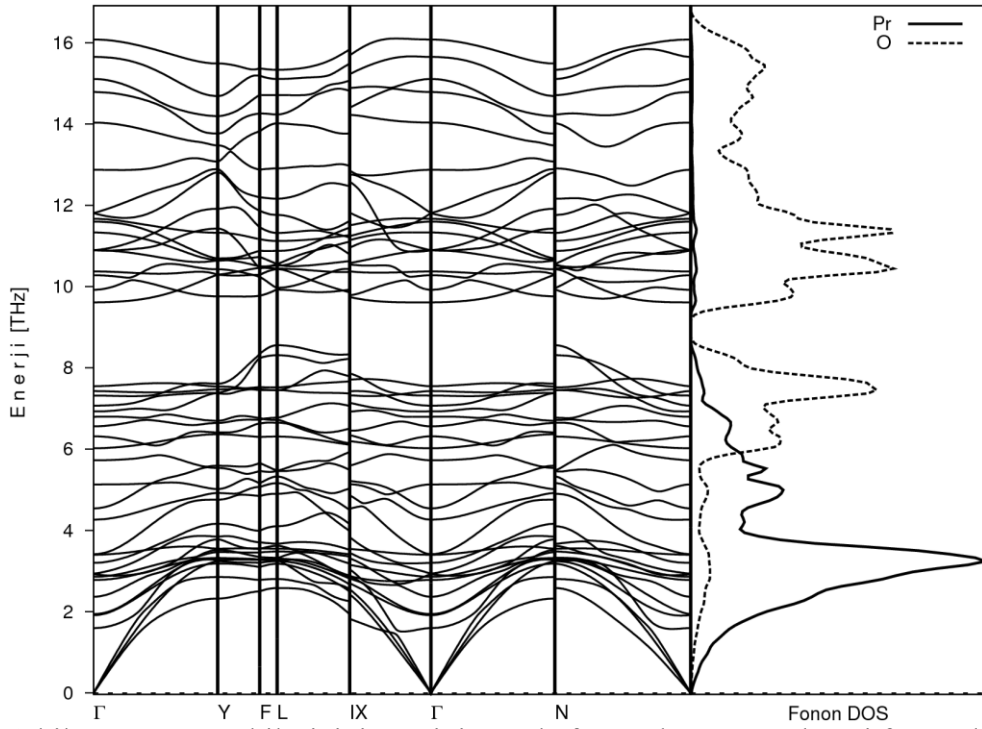


Şekil E1.12.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

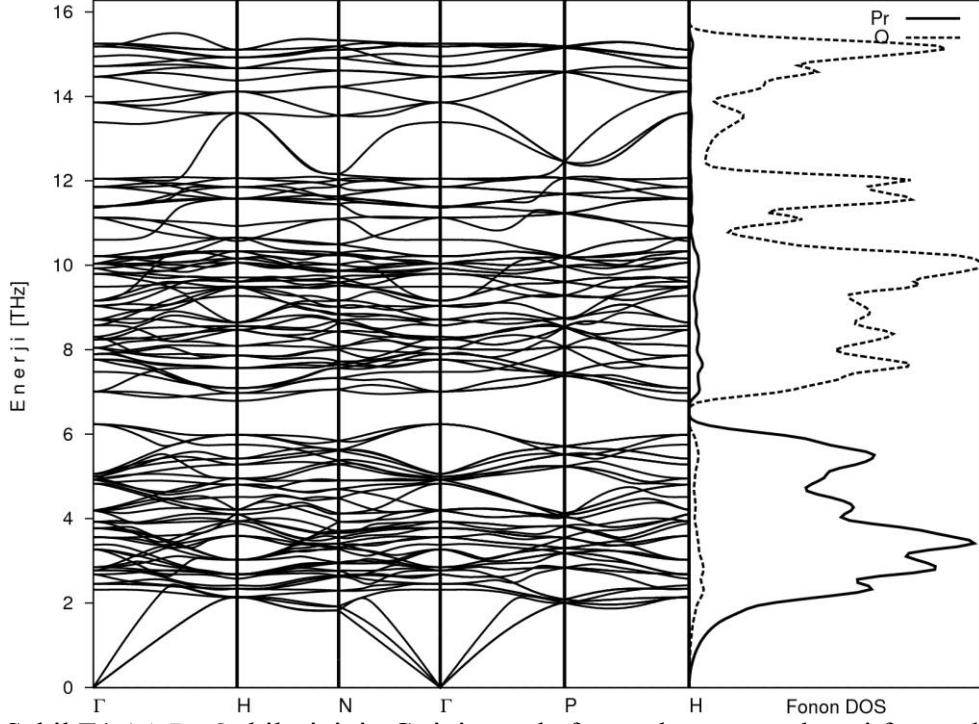


Şekil E1.13.  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

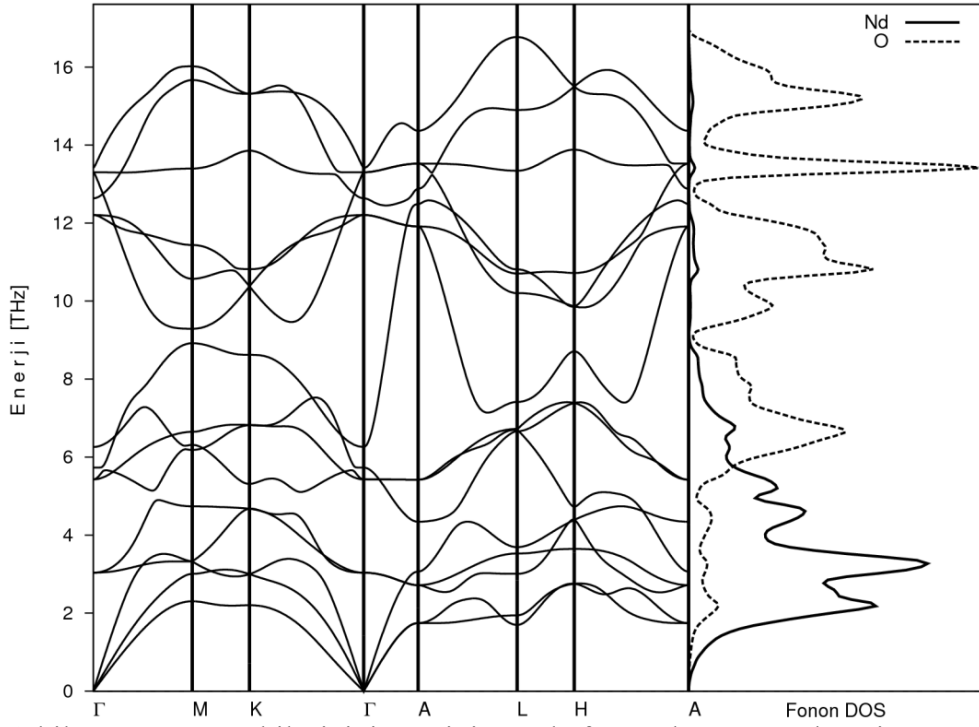


Şekil E1.14.  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

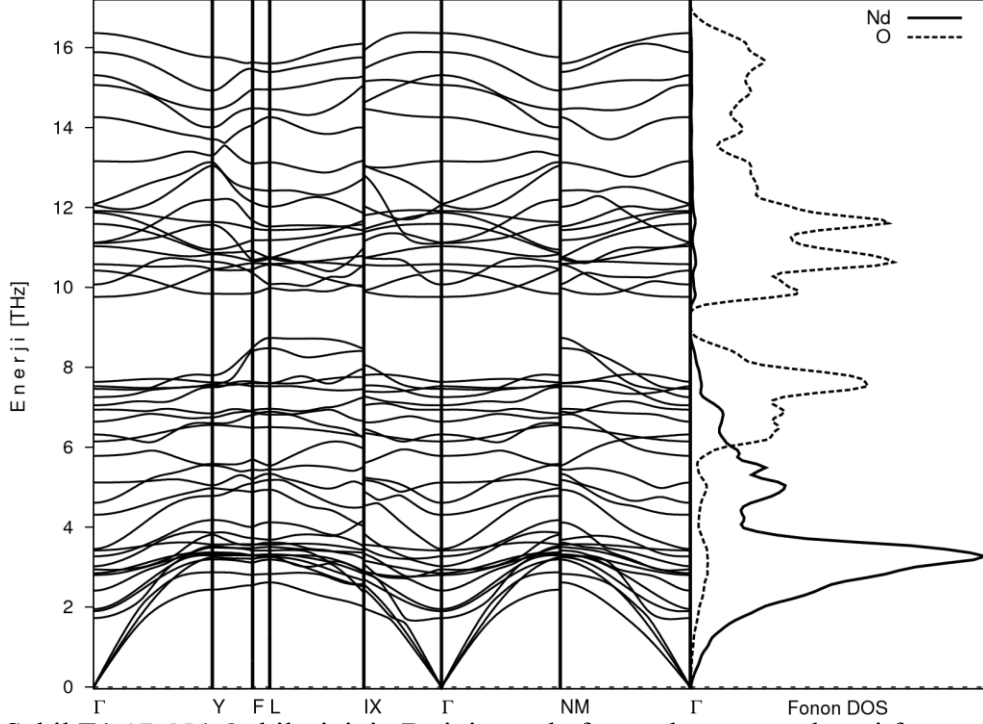


Şekil E1.15.  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

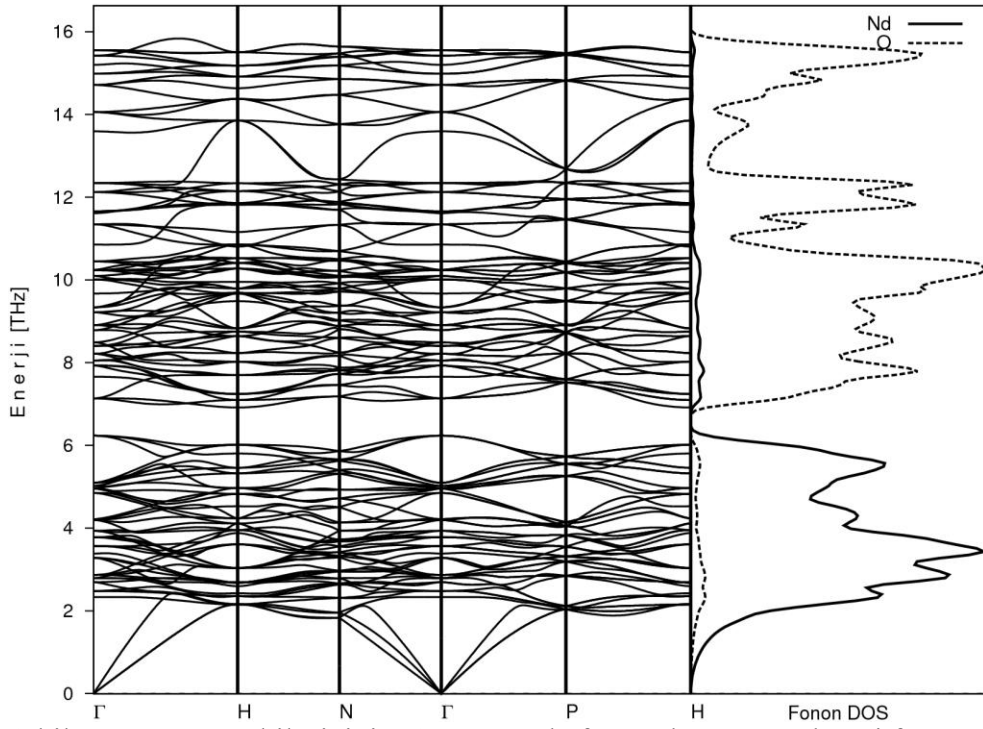


Şekil E1.16.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

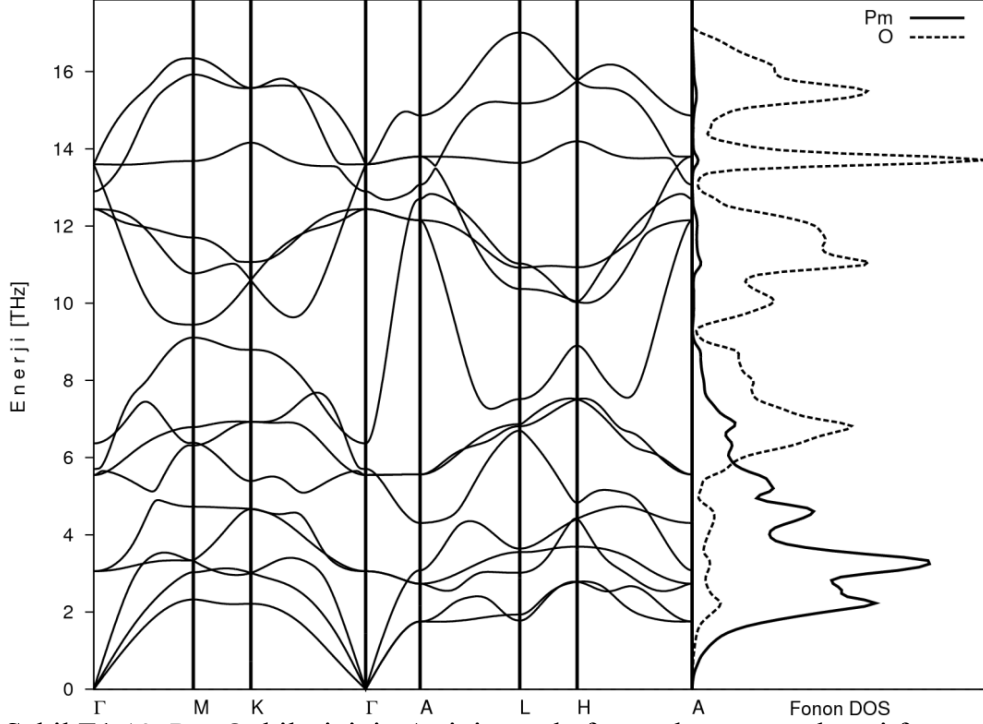


Şekil E1.17.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

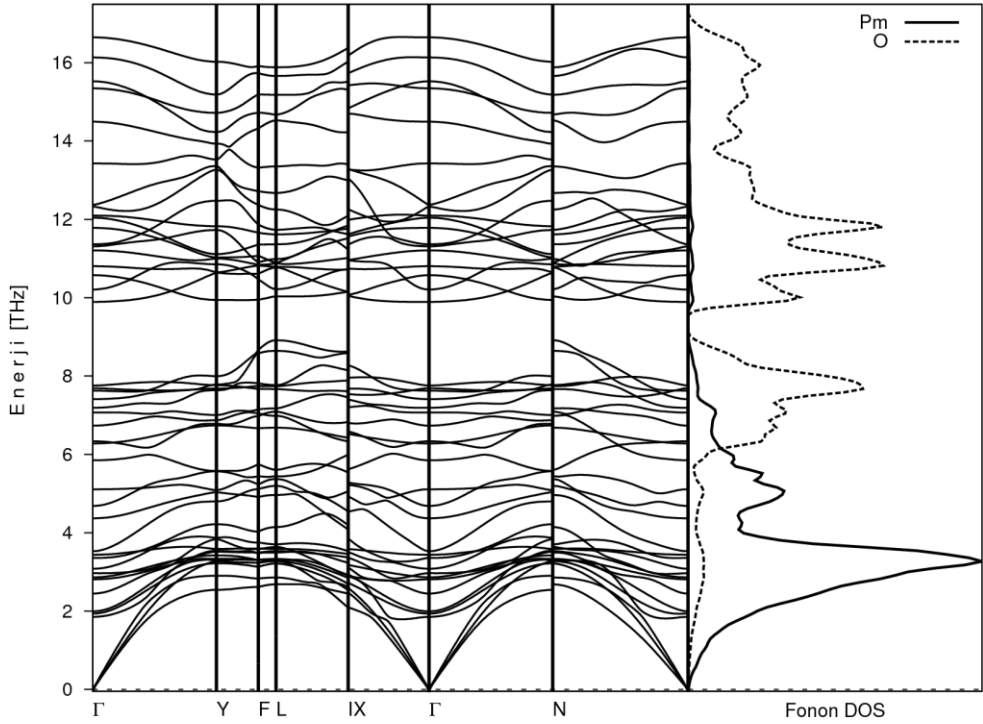


Şekil E1.18.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

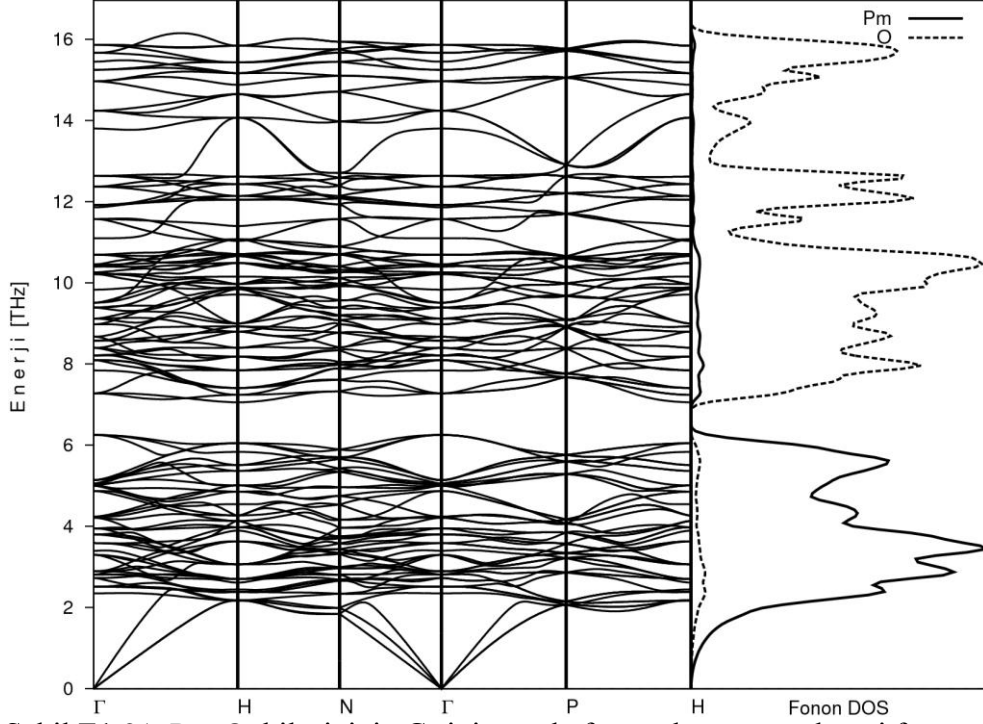


Şekil E1.19.  $\text{Pm}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

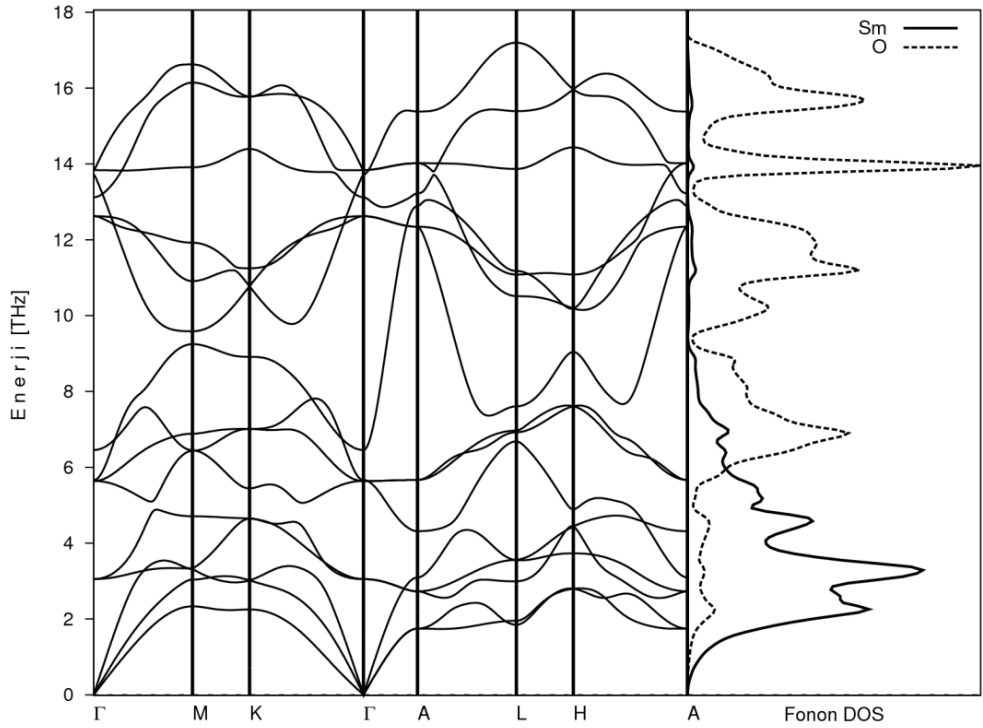


Şekil E1.20.  $\text{Pm}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

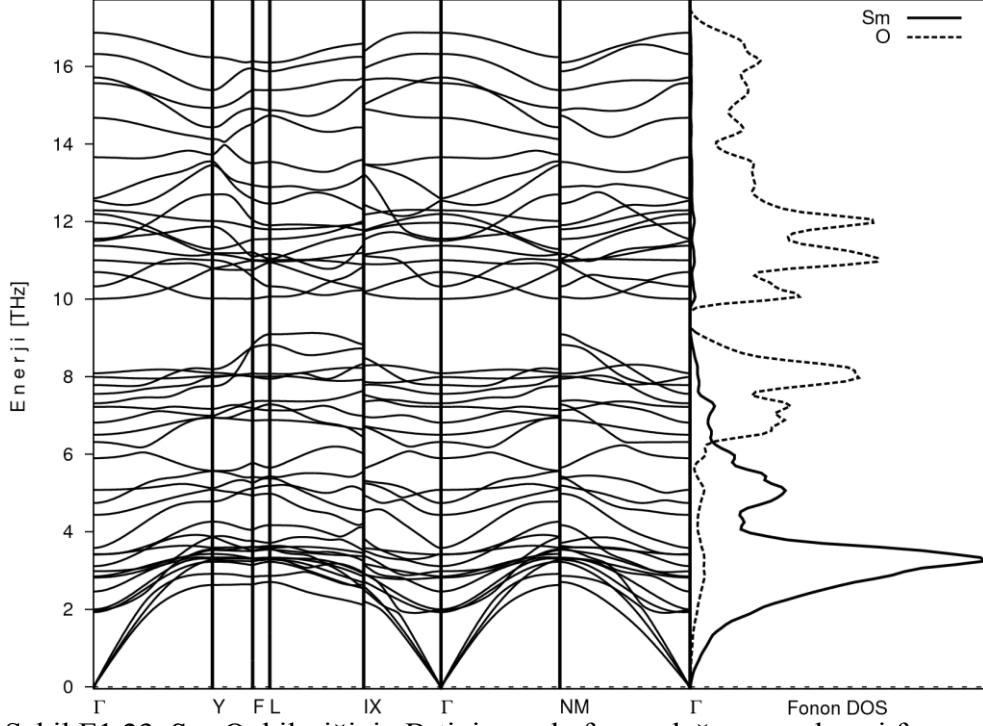


Şekil E1.21.  $\text{Pm}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

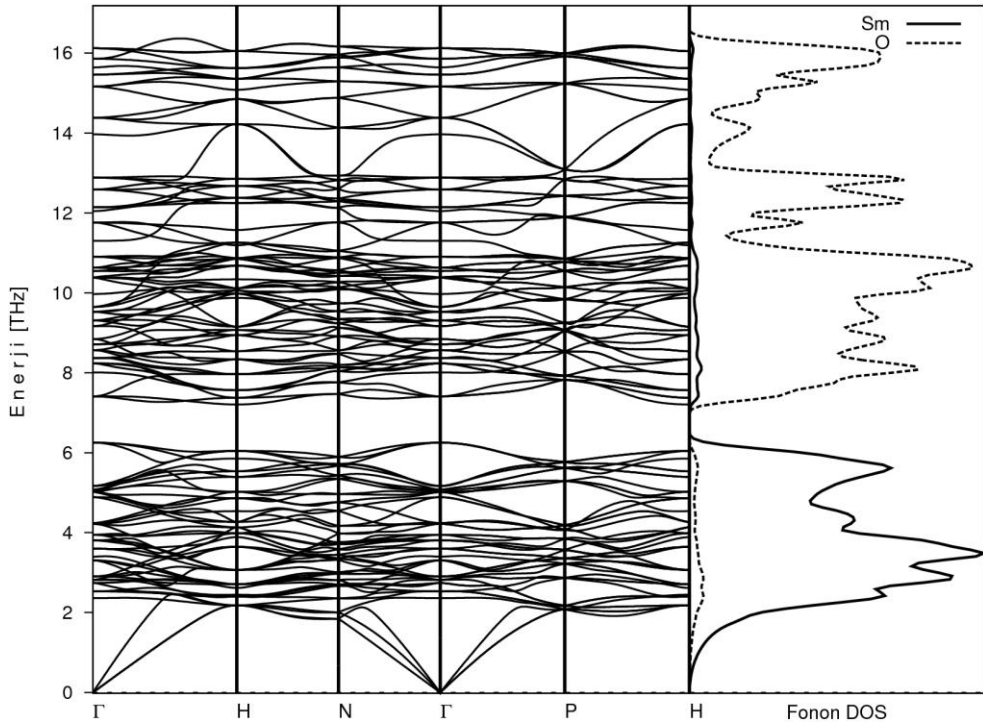


Şekil E1.22.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

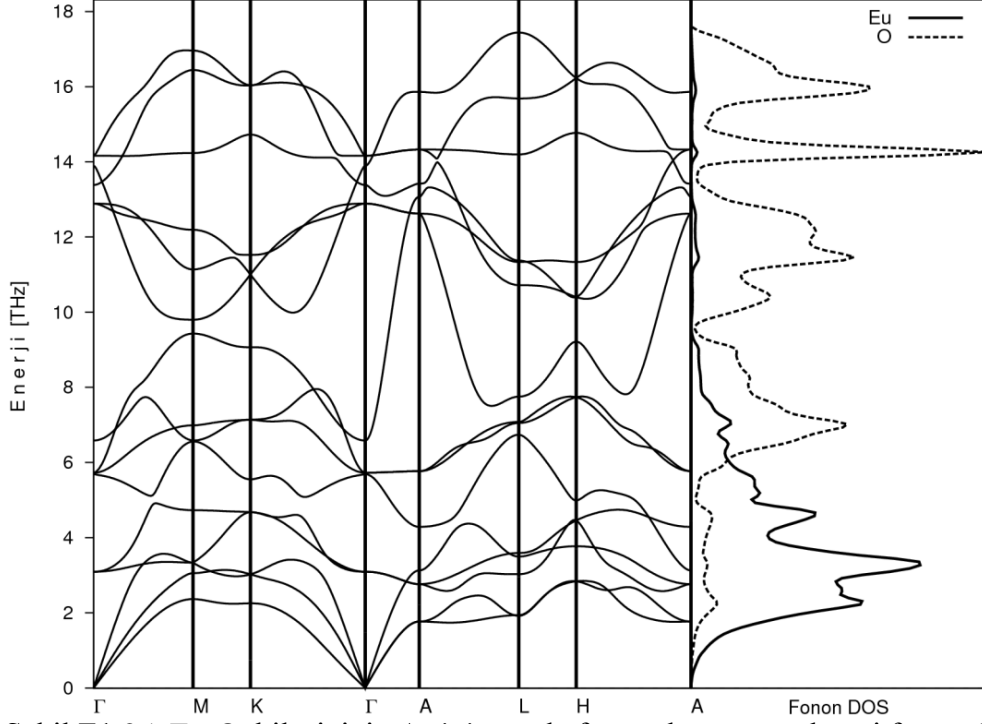


Şekil E1.23.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

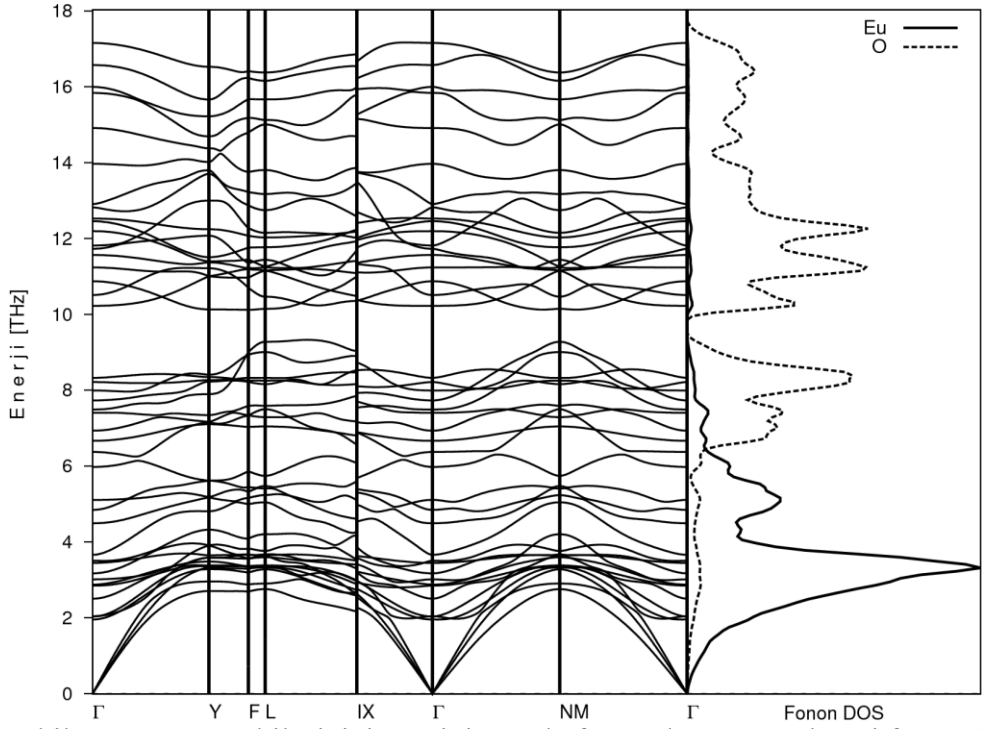


Şekil E1.24.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

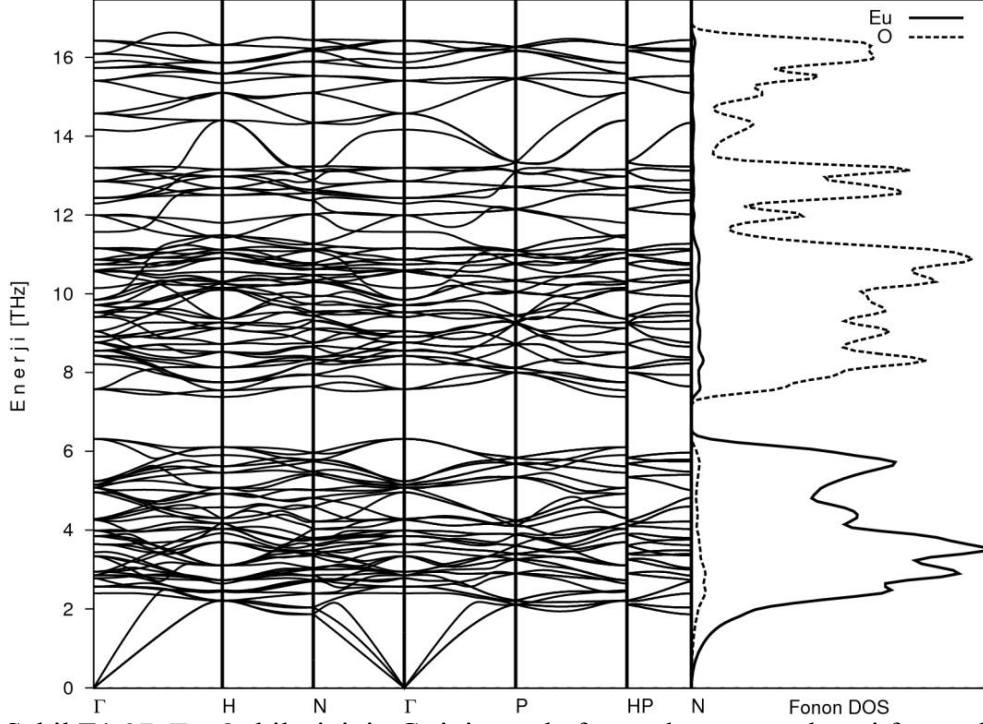


Şekil E1.25.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

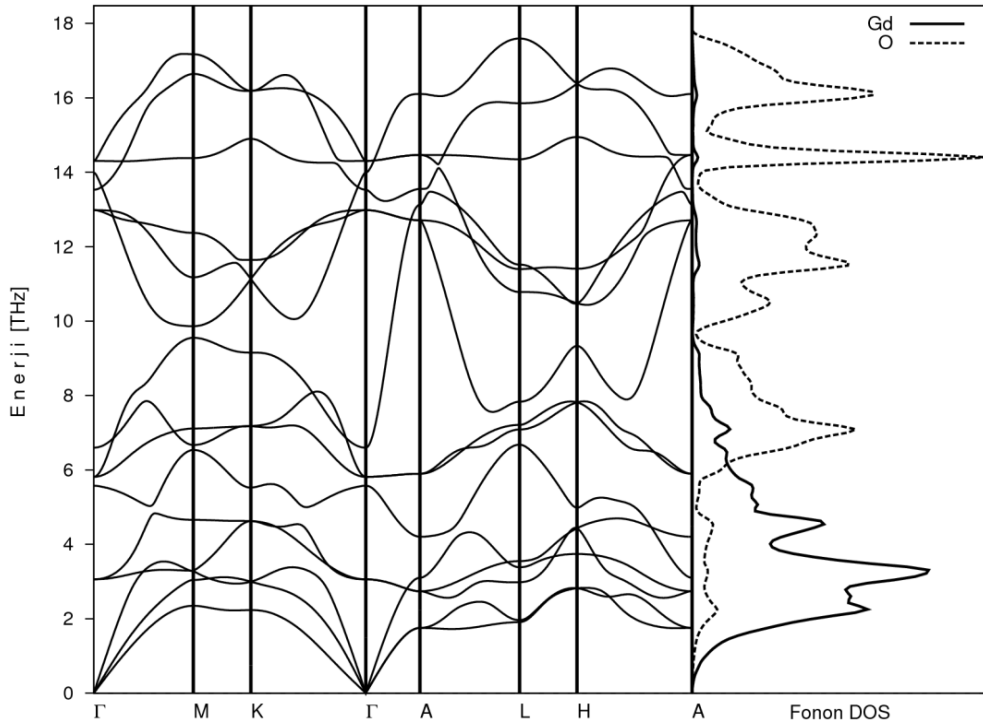


Şekil E1.26.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

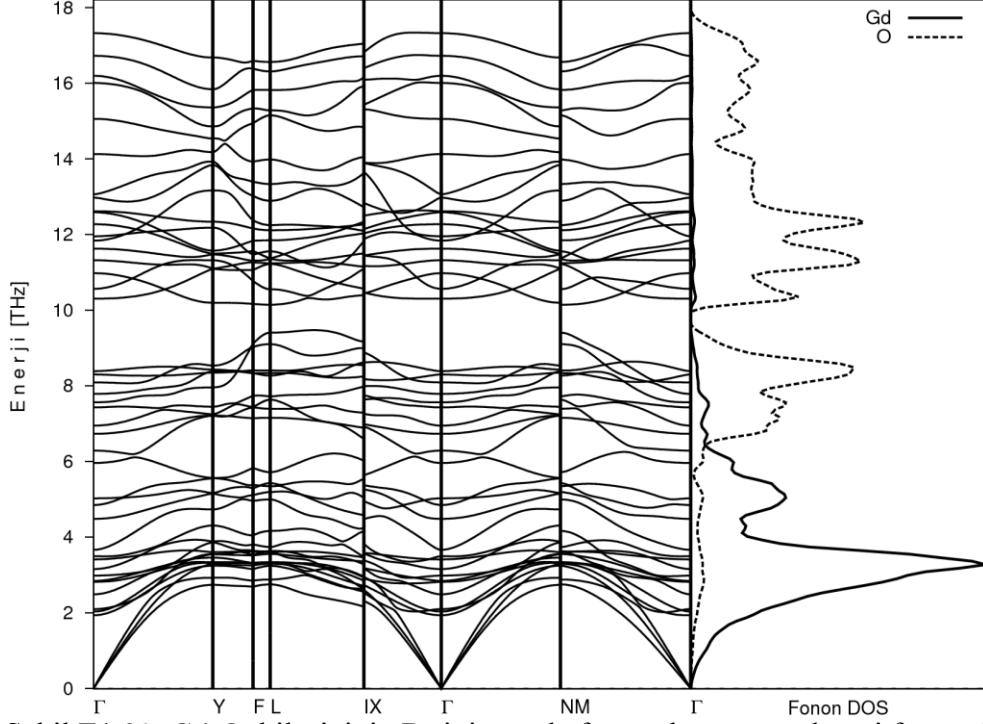


Şekil E1.27.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

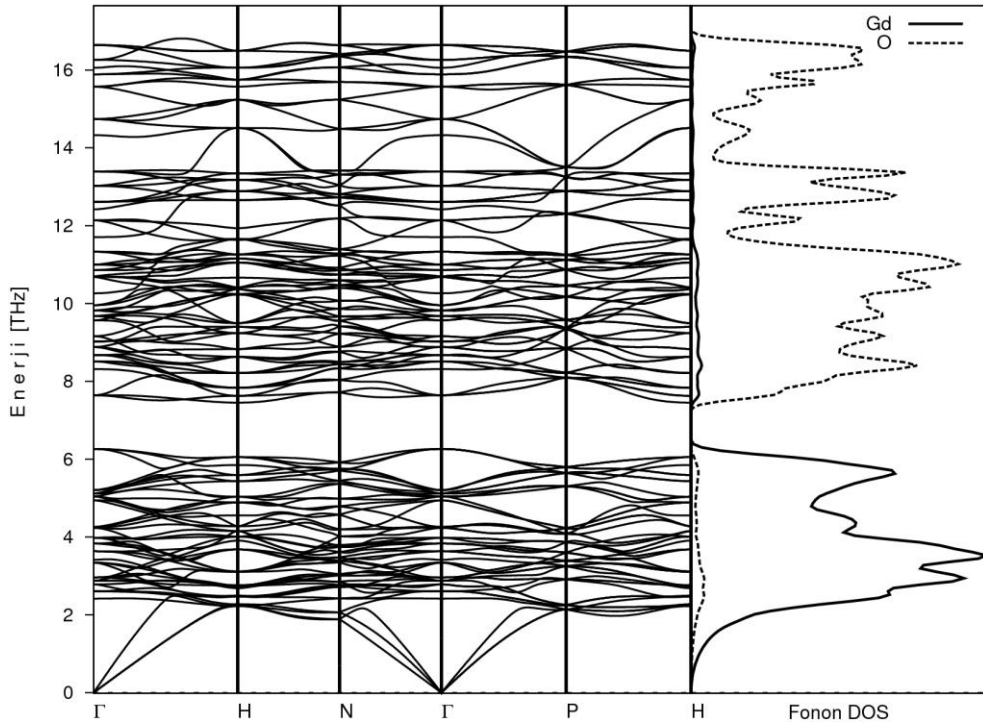


Şekil E1.28.  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

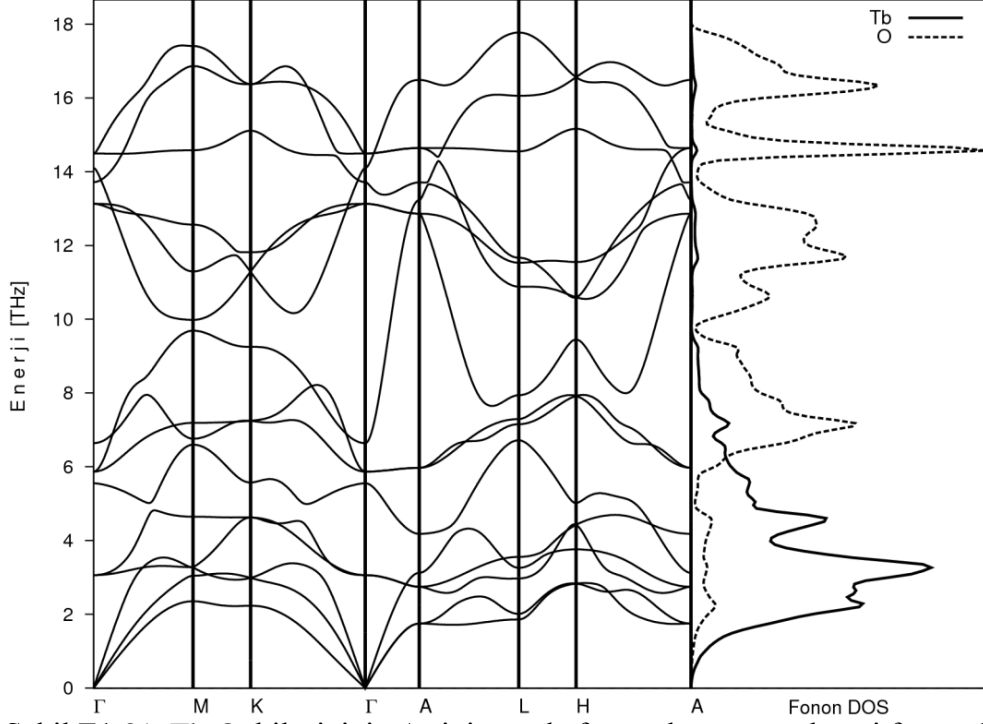


Şekil E1.29.  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

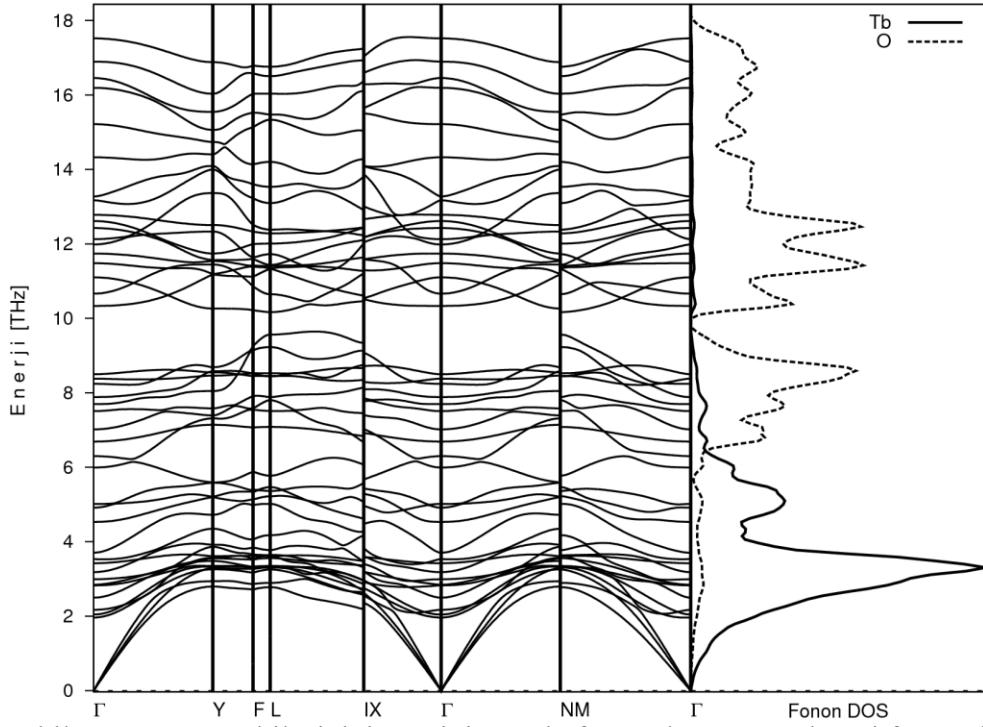


Şekil E1.30.  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

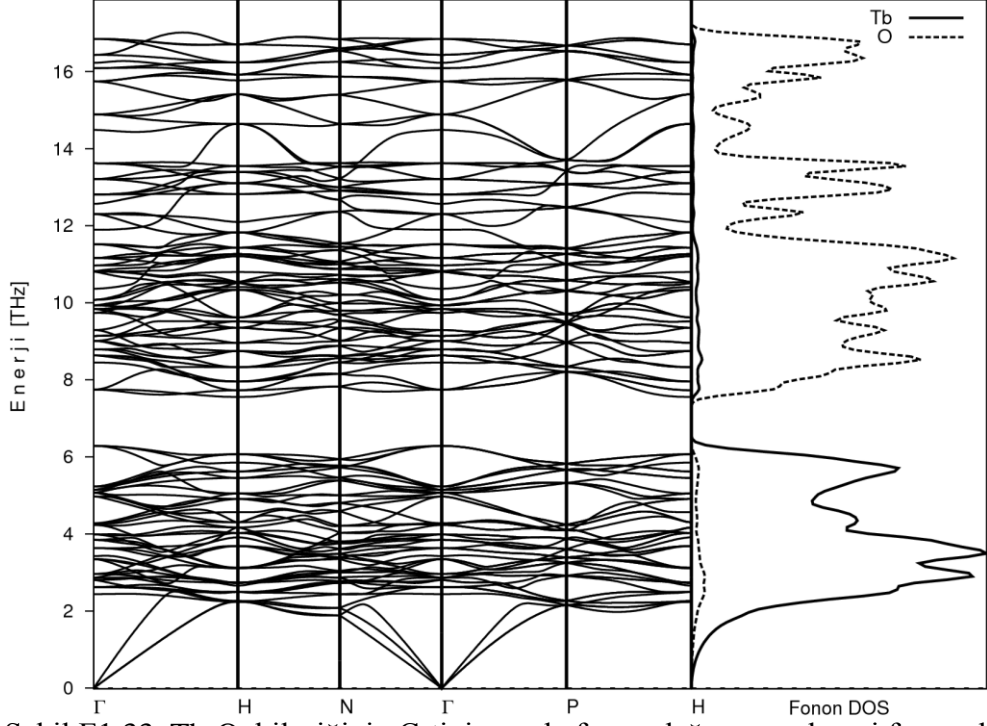


Şekil E1.31.  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

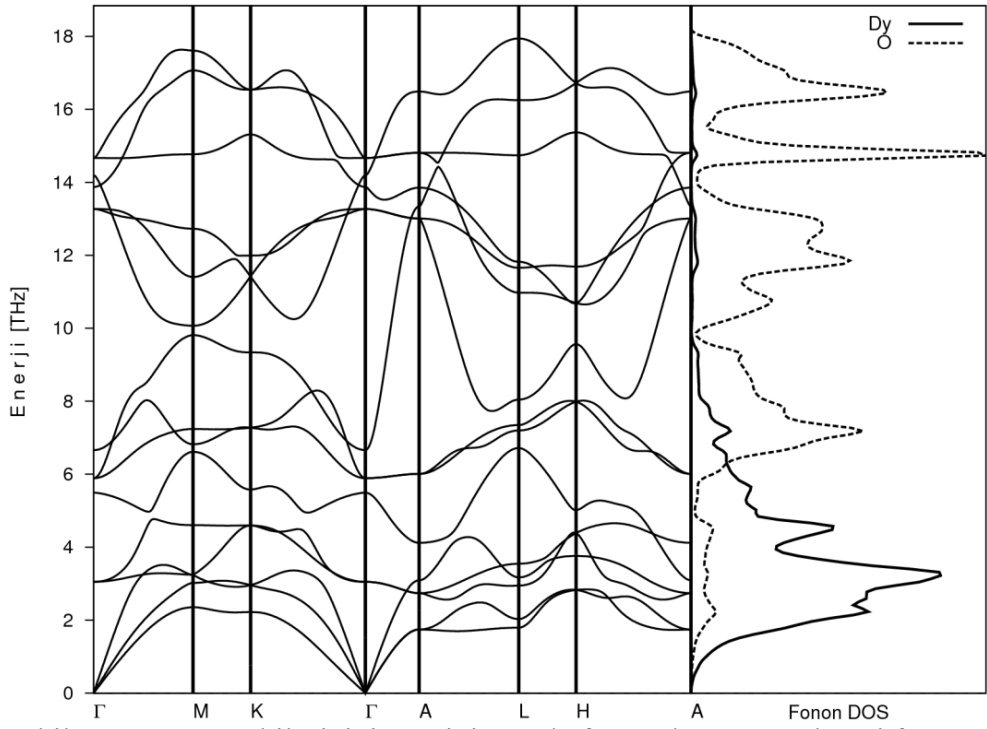


Şekil E1.32.  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

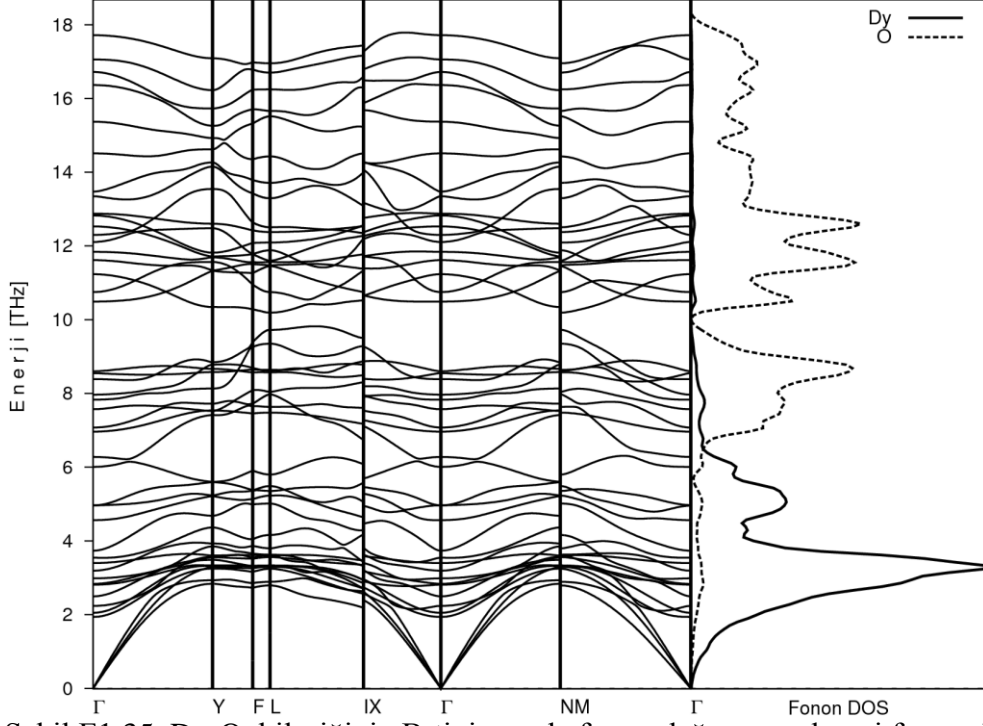


Şekil E1.33.  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

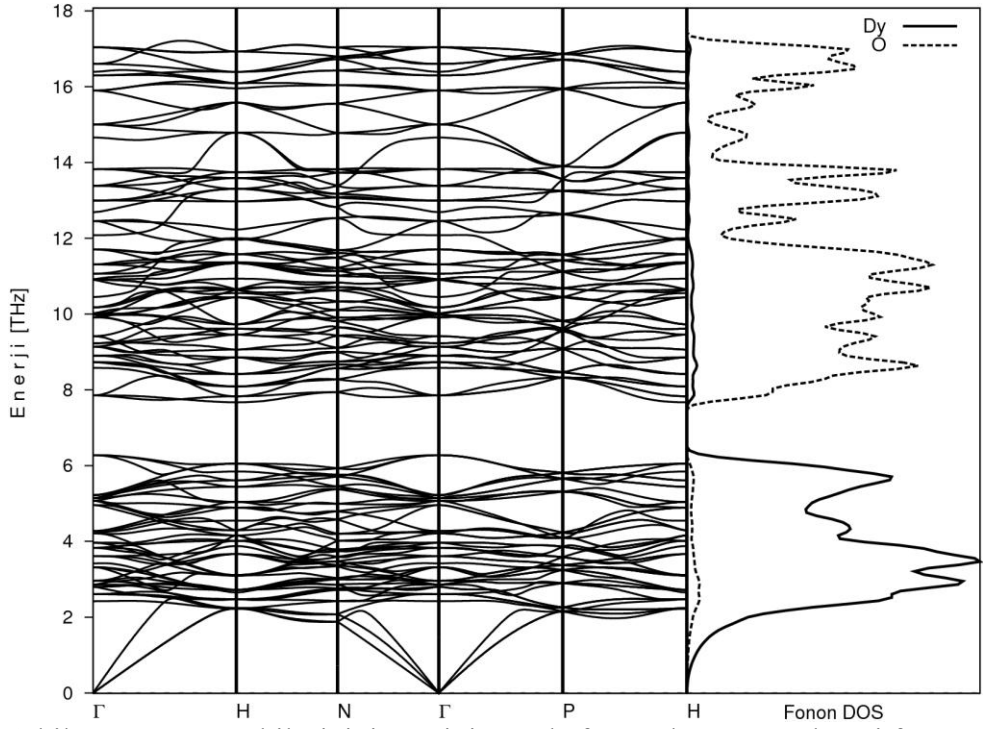


Şekil E1.34.  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

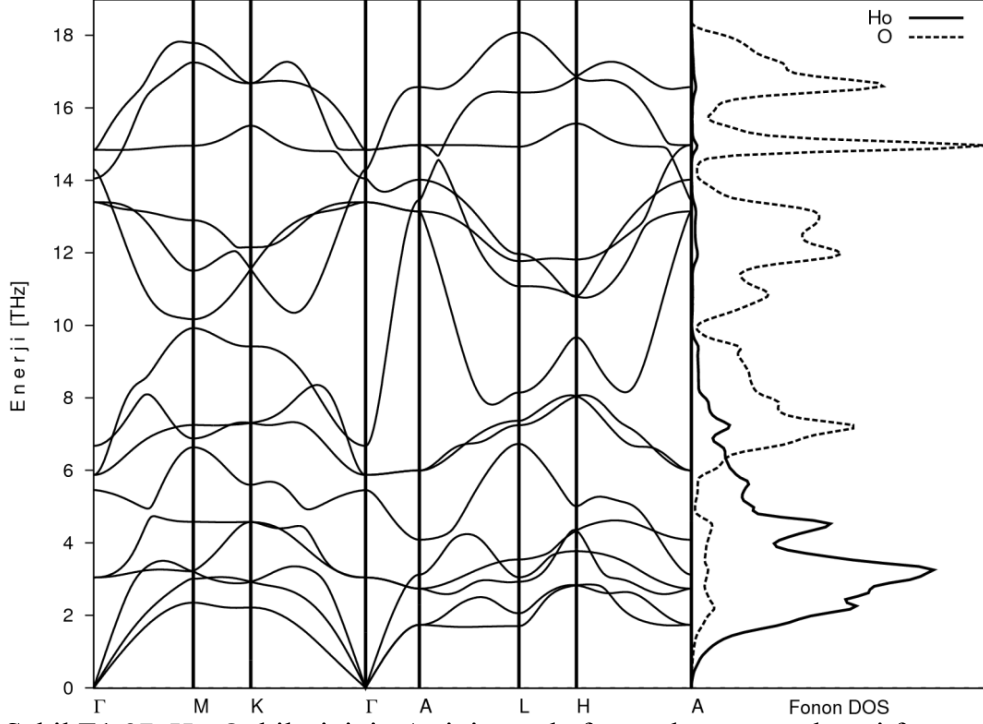


Şekil E1.35.  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

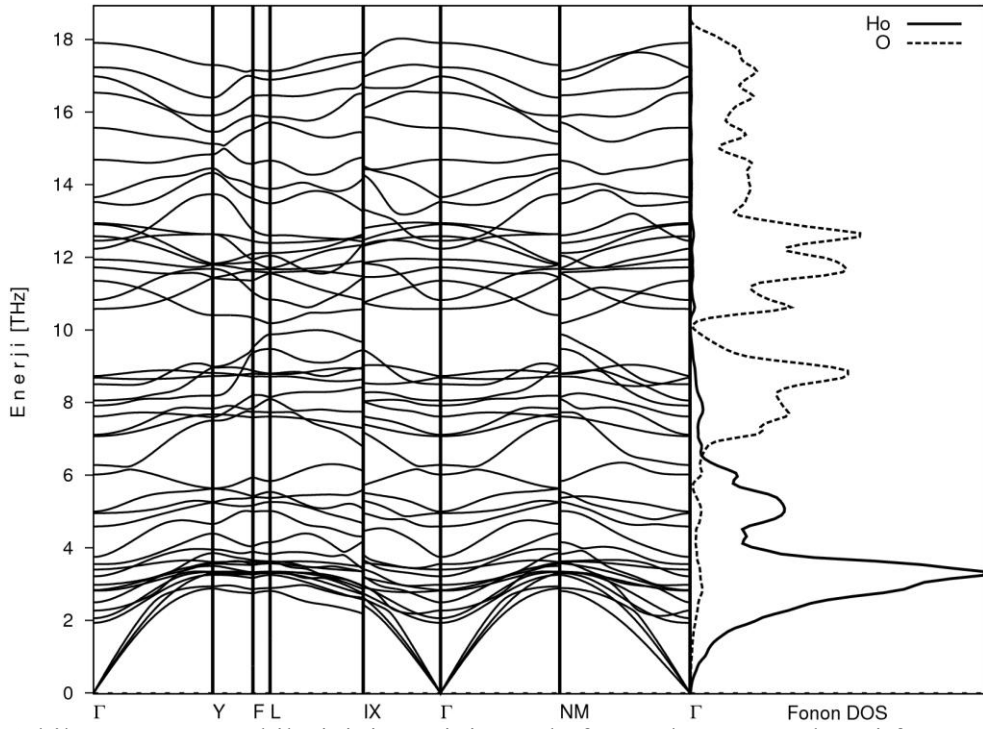


Şekil E1.36.  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

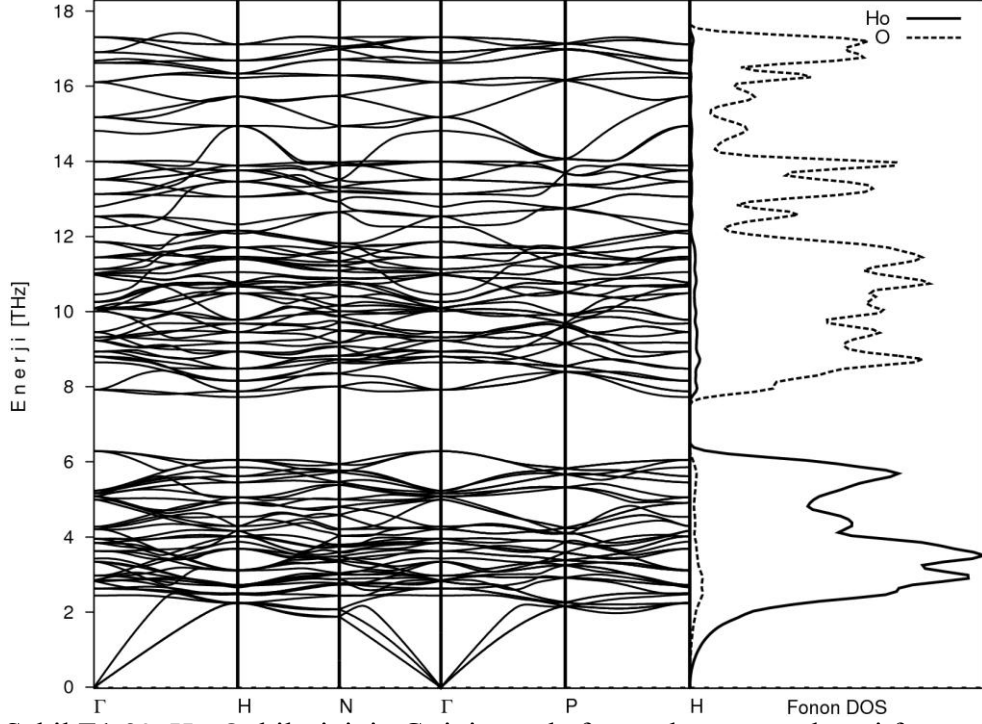


Şekil E1.37.  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

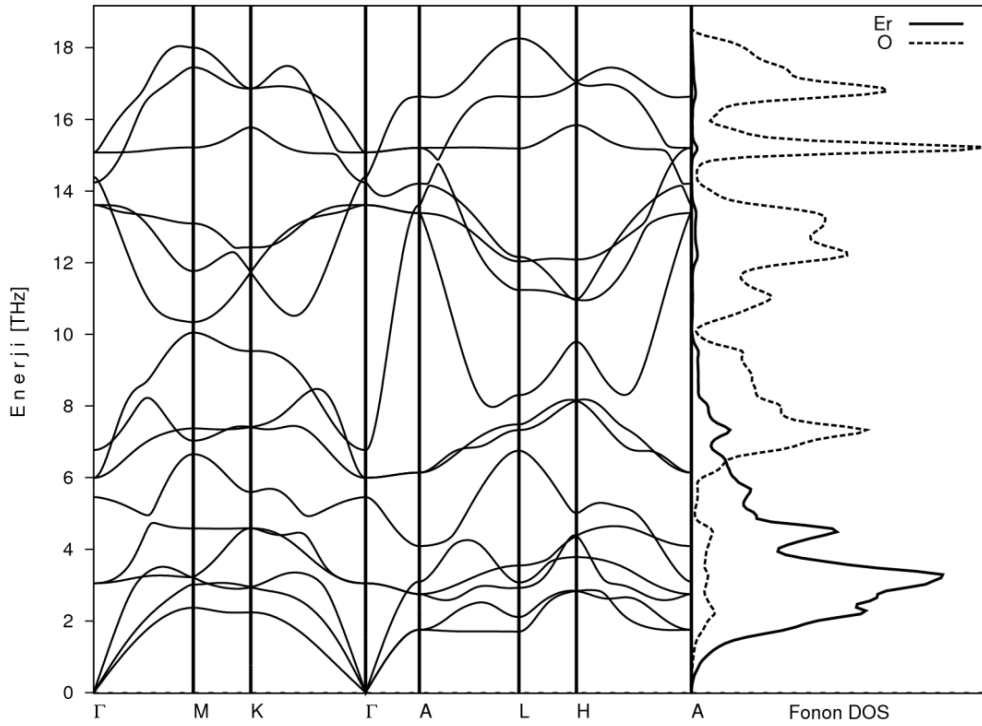


Şekil E1.38.  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

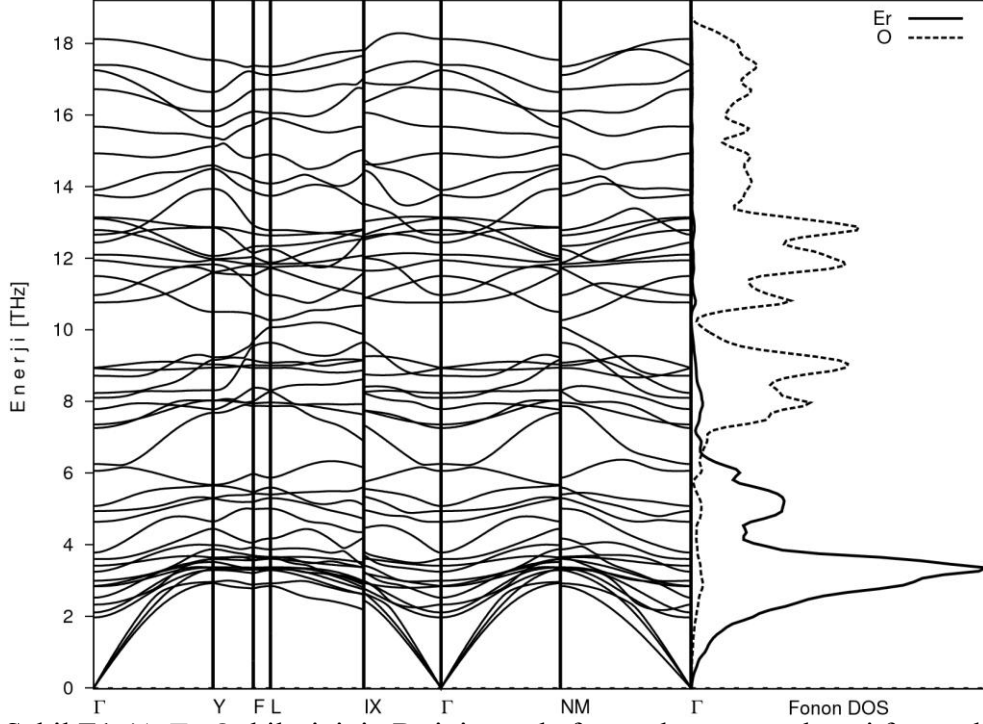


Şekil E1.39.  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

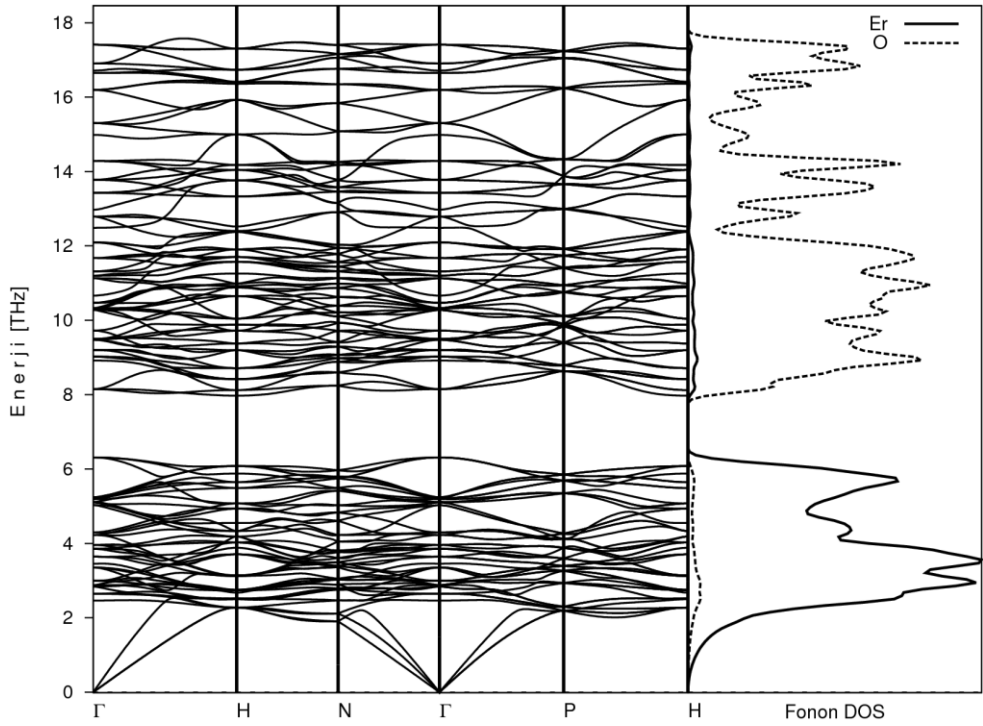


Şekil E1.40.  $\text{Er}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln=Sc, Y, La-Lu) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

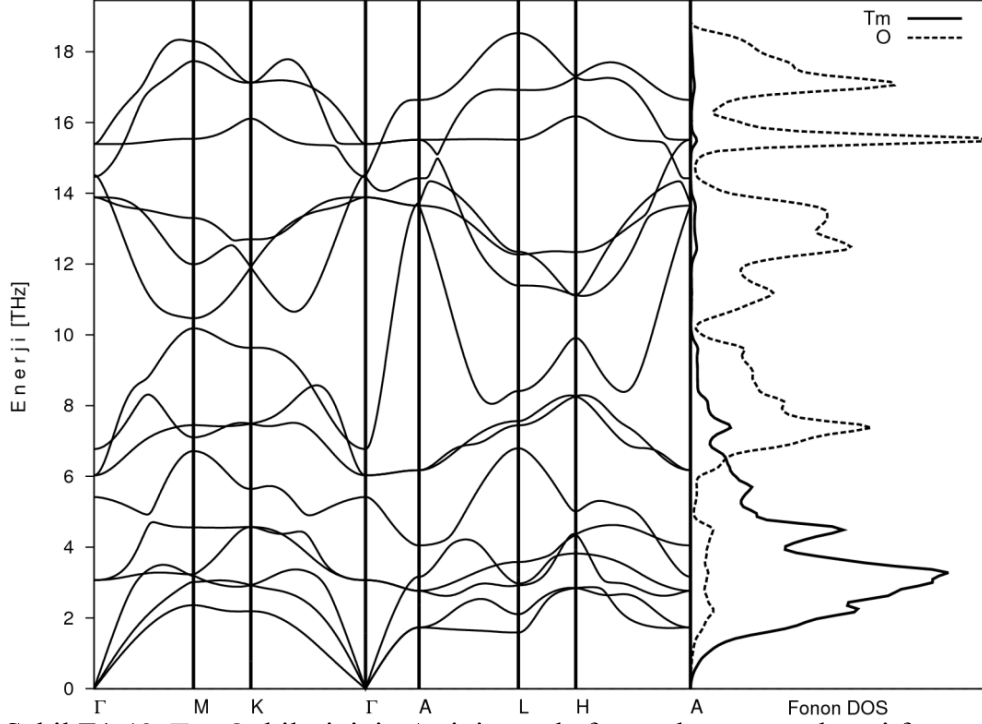


Şekil E1.41.  $\text{Er}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

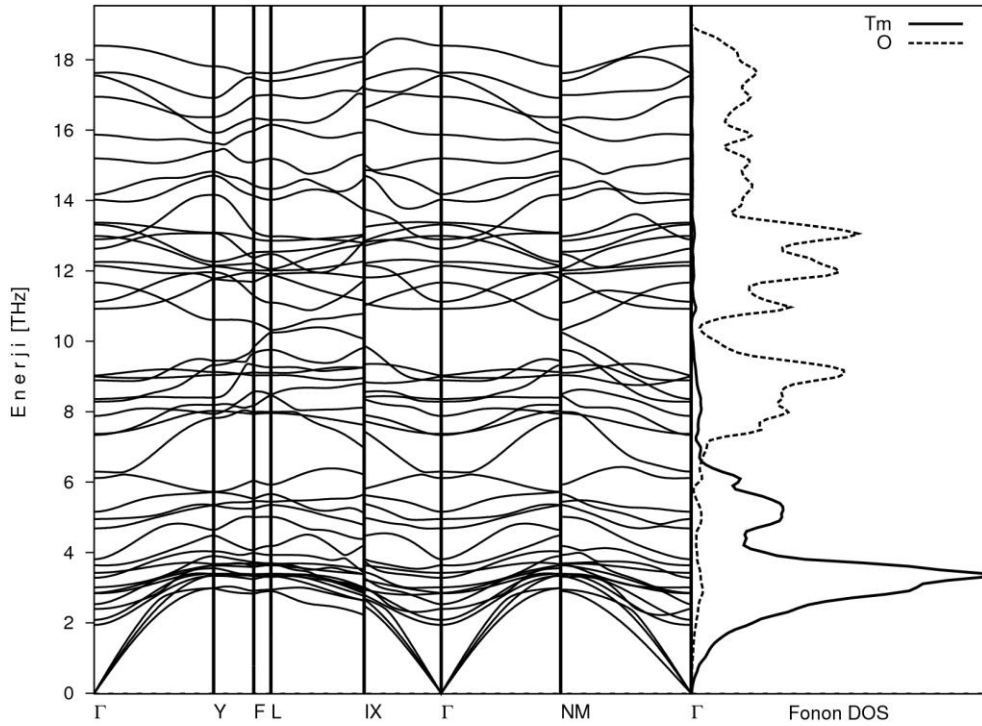


Şekil E1.42.  $\text{Er}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

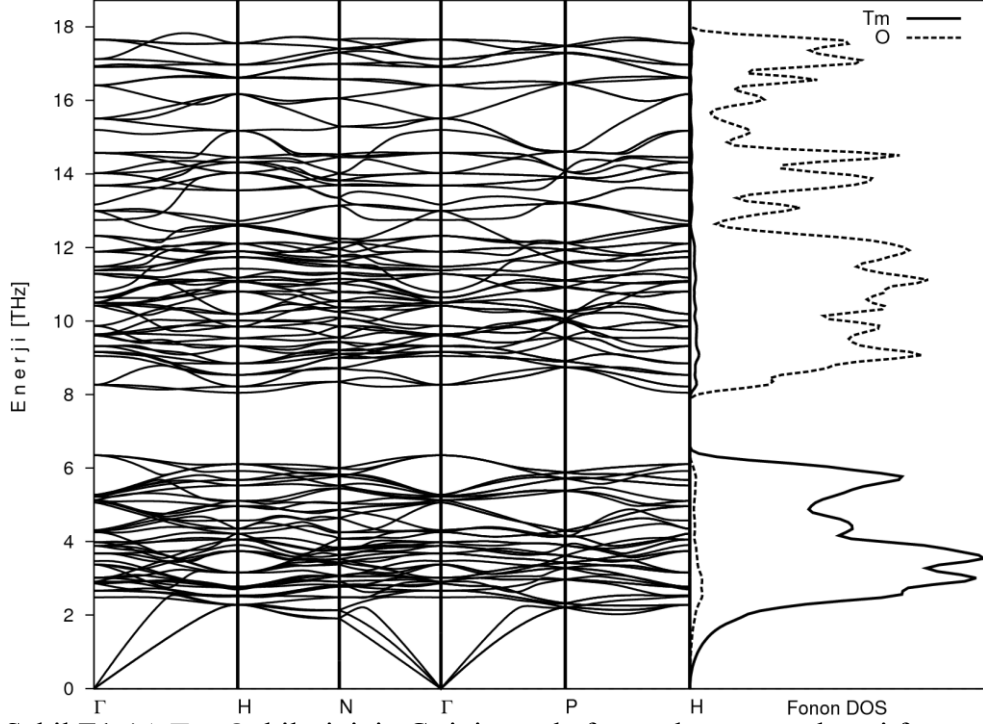


Şekil E1.43.  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

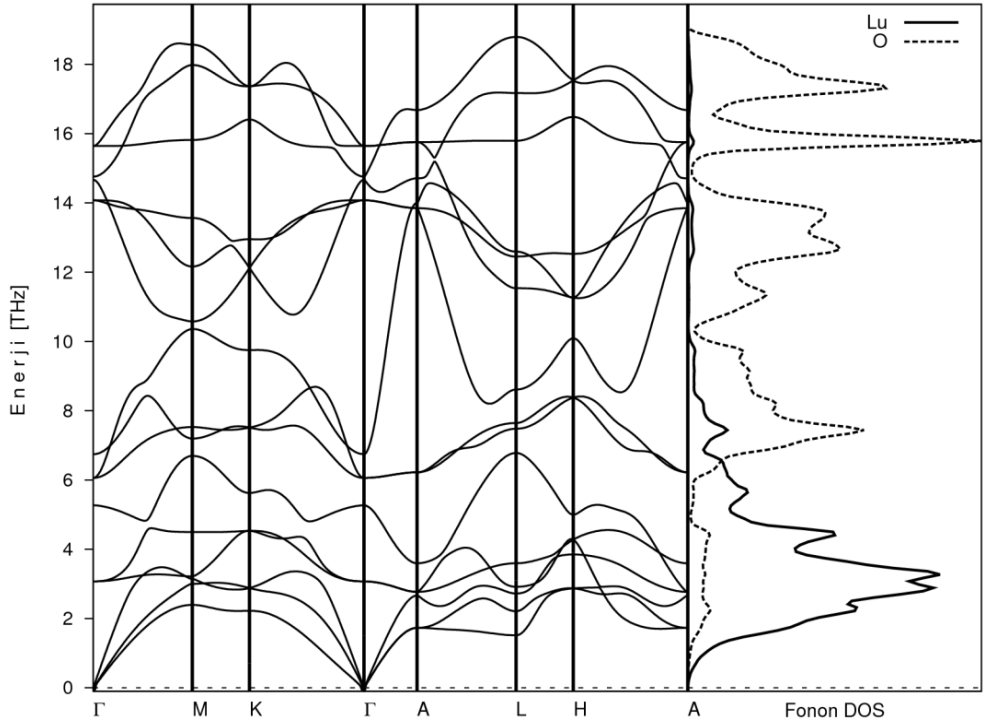


Şekil E1.44.  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri

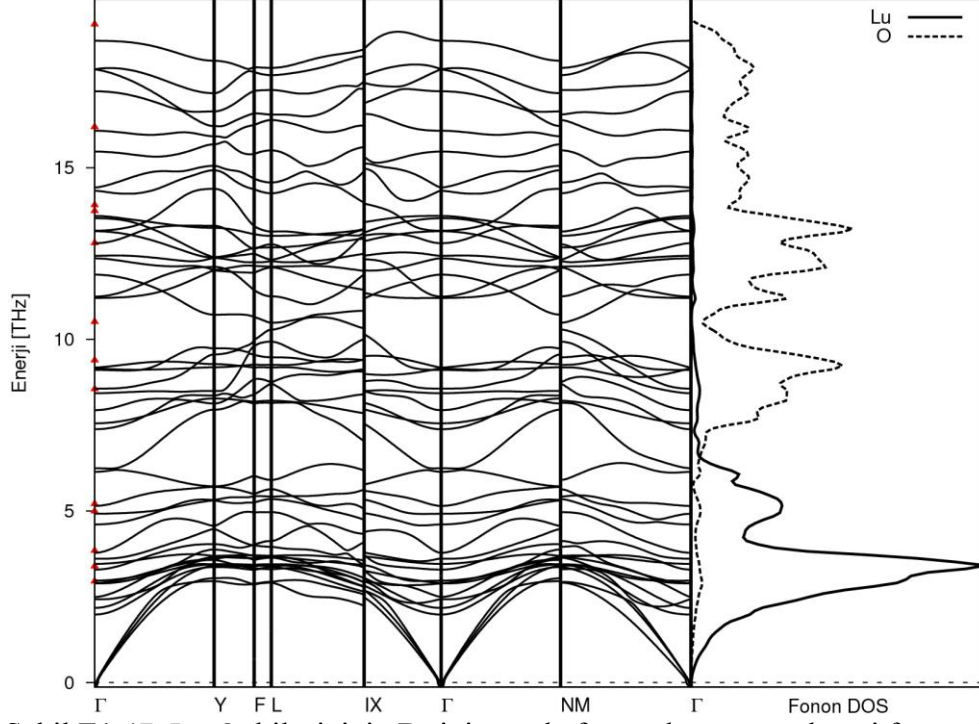


Şekil E1.45.  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

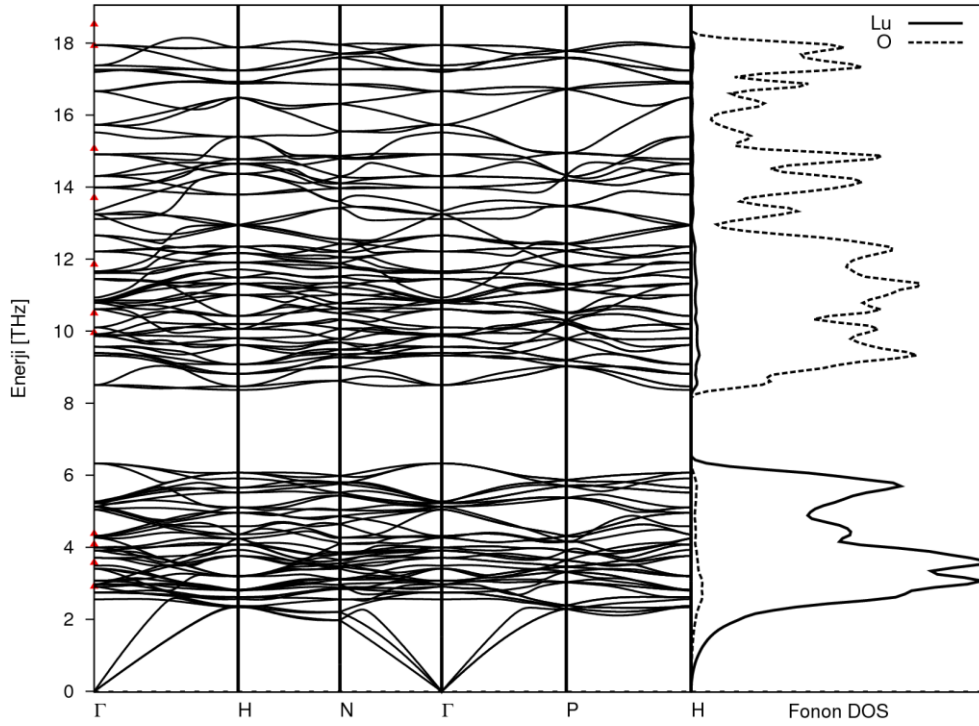


Şekil E1.46.  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  bileşiğinin A-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

EK-1. (Devam)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) Bileşiklerinin Fonon Dağılım Eğrileri



Şekil E1.47.  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  bileşiğinin B-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil E1.48.  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  bileşiğinin C-tipi yapıda fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrileri.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı adı : Hacı ÖZİŞİK  
 Uyuğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 1977-OSMANIYE  
 Medeni hali : Evli  
 E-posta : hacioz@gmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	M. Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi/Fizik Bölümü	2011
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik Bölümü	2005
Lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik Bölümü	2002

### İş Deneyimleri

Tarih	Yer	Görev
2007–.....	Aksaray Üniversitesi	Öğretim Görevlisi
2006–2007	G. Ü. Fizik Bölümü	Görevli asistan
2005–2006	TOBB ETÜ	Yarı zamanlı Öğr. Gör.
2004–2006	Gazi Üniversitesi	Yarı zamanlı Öğr. Gör.

### Yabancı Dil

İngilizce

## YAYINLAR

### ➤ SCI Kapsamındaki Dergilerde Makale

1. **H. Ozisik**, Y.O. Ciftci, K. Colakoglu, E. Deligoz, "The structural, elastic and vibrational properties of the DyX (X=P, As) compounds", *Physica Scripta*, 83 (2011) 035601.
2. **H. Ozisik**, E. Deligoz, K. Colakoglu, and Y.O. Ciftci, "Structural, elastic, and lattice dynamical properties of YB<sub>2</sub> compound", *Computational Materials Science*, 50 (2011) 1057-1063.
3. H. B. Ozisik, K. Colakoglu, G. Surucu, and **H. Ozisik**, "Structural and lattice dynamical properties of zintl NaIn and NaTl compounds", *Computational Materials Science*, 50 (2011) 1070-1076.
4. E. Deligoz, **H. Ozisik**, K. Colakoglu, G. Surucu and Y.O. Ciftci, "Mechanical and phonon properties of the superhard LuB<sub>2</sub>, LuB<sub>4</sub>, and LuB<sub>12</sub> compounds", *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 1711-1715.
5. **Haci Ozisik**, Engin Deligoz, Kemal Colakoglu, and Gokhan Surucu, "Mechanical and lattice dynamical properties of the Re<sub>2</sub>C compound", *Phys. Status Solidi RRL*, 4 (2010) 347-349.
6. **H. Ozisik**, K. Colakoglu, H. B. Ozisik and E. Deligoz, "Structural, elastic, and lattice dynamical properties of Germanium diiodide (GeI<sub>2</sub>)", *Computational Materials Science*, 50 (2010) 349-355.
7. G. Surucu, K. Colakoglu, E. Deligoz, N. Korozlu, **H. Ozisik**, "Thermo-elastic and lattice dynamical properties of Rh<sub>3</sub>Hf compound", *Computational Materials Science* 48 (2010) 859-865.
8. G. Surucu, K. Colakoglu, E. Deligoz and **H. Ozisik** "The lattice dynamical and thermo-elastic properties of Rh<sub>3</sub>X (X=Ti, V) compounds", *Intermetallics*, 18 (2010) 286-291.

9. Sevgi Haman Bayarı, Basak Seymen, **Hacı Ozisik** and Semran Saglam, "Theoretical study on gas-phase conformations and vibrational assignment of methylphenidate", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 893 (2009) 17-25.
10. Çiftçi Y.Ö., Çolakoğlu K., Deligöz E. and **Ozisik H**, "The first-principles study on the LaN" *Materials Chemistry and Physics*, 108 (2008) 120-123.
11. **Hacı Ozisik**, Semran Saglam and Sevgi Haman Bayarı; "Molecular structure and vibrational spectra of 4-, 5-, 6-chloroindole", *Structural Chemistry*, 19 (2008) 41-50.
12. Engin Deligoz, Kemal Colakoglu, Yasemin Oztekin Ciftci, **Hacı Ozisik**, "Electronic, elastic, thermodynamical, and dynamical properties of the rock-salt compounds LaAs and LaP", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19 (2007) 436204.
13. Engin Deligoz, Kemal Colakoglu, Yasemin Oztekin Ciftci, **Hacı Ozisik**, "The first principles study on boron bismuth compound", *Computational Materials Science*, 39 (2007) 533-540.
14. Ziya Kantarcı, K. Ziya Gümüş and **Hacı Özışık**, "Vibrational Spectroscopic Studies on the Dicycloheptylaminecobalt(II) Tetracyanonickellate(II) Host-Aromatic Guest Systems", *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 53 (2005) 219-229.
15. **H. Özışık**, Z. Kantarcı, "Scaled DFT Force Constants and Vibrational Spectrum of Cyclopropylamine", *Spectroscopy Letters*, 38 (2005) 505-519.
16. E. Ateser, **H. Ozisik**, K. Colakoglu, E. Deligoz, "The Structural and Mechanical Properties of CdN Compound: A First Principles Study", *Computational Materials Science*, (2011) Baskıda.
17. **Ozisik, H.**, Colakoglu, K., Deligoz, E., The Structural and Lattice Dynamical Properties of Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln:Sc, Y, La), *SCI kapsamındaki dergilere sunulmak üzere yayına hazırlanıyor.*

**18. Ozisik, H.**, Colakoglu, K., Deligoz, E., The Structural and Lattice Dynamical Properties of  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln:Ce, Pr, Nd), *SCI kapsamındaki dergilere sunulmak üzere yayına hazırlanıyor.*

➤ **SCI Dergilerde Tam Metin (Konferans Proceeding)**

**19. Hacı Ozisik, S.** Haman Bayari, and Semran Saglam, "Conformational and Vibrational Studies of Triclosan"; *7th International Conference of the Balkan Physical Union; AIP Conf. Proc.* -- January 21, 2010 -- Volume 1203, pp. 1227-1232.

**20. G. Uğurlu, E. Kasap, H. Özışık, Z. Kantarcı;** "Conformational Analysis, Dipole Moment and Polarizability of 3-(2-chlorophenyl)thiophene"; *Sixth International Conference Of The Balkan Physical Union; AIP Conference Proceedings* -- April 23, 2007 -- Volume 899, p. 571

**21. G. Uğurlu, E. Kasap, H. Özışık, Z. Kantarcı;** "A theoretical study of molecular structure and potential energy surface for various substituents substituted 3-phenylthiophene"; *Sixth International Conference Of The Balkan Physical Union; AIP Conference Proceedings* -- April 23, 2007 -- Volume 899, p. 572.

➤ **SCI dışı hakemli dergilerde tam metin makale (Konferans Proceeding)**

**22. G. Uğurlu, H. Özışık and Z. Kantarcı,** "Structure and Electronic Properties of 4, 4'- Dibromo-2, 2', 3, 3'5, 5', 6, 6'-Octo-Fluorobiphenyl", *Balkan Physics Letters, Special Issue: Proceedings of Turkish Physical Society 24'th Annual Meeting*, 28-31 August 2007, Malatya, Turkey

**23. Hacı Özışık,** Kemal Çolakoğlu, Havva Boğaz Özışık, "Ab-initio first principles calculations on half-heusler  $\text{NiYSn}$  (Y=Zr, Hf) compounds. Part 1: Structural, lattice dynamical, and thermo dynamical properties", *Fizika*, 16:2 (2010) 154.

24. H.B. Ozisik, K. Colakoglu, **H. Ozisik**, "First principles calculations on the MAI (M=Cr, Mo) compounds: Elastic and dynamical properties", *Fizika*, 16:2 (2010) 170.
25. H. B. Ozisik, K. Colakoglu, **H. Ozisik**, "Ground state electronic configuration of half-Heusler Li-Al-Si compounds: phonon instability and elastic properties", *Fizika*, 16:2 (2010) 174.
26. E. Deligoz, K. Colakoglu, **H. Ozisik**, Y. O. Ciftci, "Lattice dynamical properties of  $AlB_2$  compound", *Fizika*, 16:2 (2010) 138.
27. Y. O. Ciftci, K. Çolakoğlu, E. Deligoz, **H. Ozisik**, "A first-principles studies NdP", *Fizika*, 16:2 (2010) 218.
28. S. Haman Bayari, **Haci Özışık**, Semran Sağlam, "Conformational and vibrational study of 4-aminohippuric acid", *Fizika*, 16:2 (2010) 636.

## KONGRE TEBLİĞLERİ

### ➤ Uluslararası kongre sunumları

1. **H. Özışık**, S. Sağlam and S. Bayarı, "Molecular structure and vibrational spectra of 4-, 5-, 6-chloroindole", *Turkish Physical Society 24<sup>th</sup> International Physics Congress*, 28-31 August 2007, Malatya-Turkey (POSTER).
2. B. Seymen, **H. Özışık**, S. Sağlam and S. Bayarı, "Methylphenidate (Ritalin)", *Turkish Physical Society 24<sup>th</sup> International Physics Congress*, 28-31 August 2007, Malatya-Turkey (POSTER).
3. S. Bayarı, S. Sağlam, **H. Özışık**, "Conformational stability, structural parameters and vibrational assignments of allantoin", *Turkish Physical Society 25<sup>th</sup> International Physics Congress*, 25- 29 August 2008, Bodrum-Turkey (POSTER).

4. **Hacı Özışık**, S. Haman Bayarı and Semran Sağlam, “Conformational and Vibrational Studies of Triclosan” *The 7th General Conference of the BPU*, 9-13 September 2009, Alexandroupolis-Greece (POSTER).
5. G. Surucu, K. Çolakoğlu, E. Deligöz, N. Korozlu, **H. Özışık**, “The Lattice Dynamical and Thermo-Elastic Properties Of TIBi Compound” *Turkish Physical Society 26<sup>th</sup> International Physics Congress*, 24-27 September 2009, Bodrum-Turkey (ORAL).
6. E. Ateser, **H. Ozisik**, S.H. Bayari, “Conformational and vibrational studies of meloxicam”, *Turkish Physical Society 27<sup>th</sup> International Physics Congress*, 14-17 September 2010 Istanbul-Turkey (POSTER).
7. C. Baskose, **H. Özışık**, S.H. Bayarı, S. Sağlam, “A study of conformational stability and vibrational assignments of rasagiline (Azilect)”, *Turkish Physical Society 27<sup>th</sup> International Physics Congress*, 14-17 September 2010, Istanbul-Turkey (POSTER).
8. H.B. Ozisik, K. Çolakoğlu, E. Deligöz, **H. Ozisik**, “NaC bileşiminin yapısal, elektronik, elastik ve dinamik özellikleri üzerine ab initio hesaplamaları”, *Türk Fizik Derneği 27. Uluslararası Fizik Kongresi*, 14-17 Eylül 2010, İstanbul-Türkiye (SÖZLÜ).
9. İ. Öner, K. Colakoglu, **H. Ozisik**, H. B. Ozisik, “First–principles studies of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> compound”, *Turkish Physical Society 27<sup>th</sup> International Physics Congress*, 14-17 September 2010, Istanbul-Turkey (ORAL).
10. **H. Ozisik**, K. Çolakoğlu, E. Deligöz, H.B. Ozisik, “Lanthanum-bismuth alaşımlarının yapısal, elektronik ve elastik özellikleri: ab initio çalışması”, *Türk Fizik Derneği 27. Uluslararası Fizik Kongresi*, 14-17 Eylül 2010, İstanbul-Türkiye (SÖZLÜ).

#### ULUSAL TOPLANTILAR

1. G. Sürücü, K. Çolakoğlu, E. Deligöz ve **H. Özışık** “TaN bileşiminin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri üzerinde ab initio

- Hesaplamaları”, *15. Yoğun Madde Fiziği-Ankara Toplantısı*, Bilkent Üniversitesi, 7 Kasım 2008, Ankara-Türkiye (POSTER).
2. **Hacı Özışık**, Havva Boğaz Özışık ve Kemal Çolakoğlu, "GeI<sub>2</sub> Bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Termodinamik Özelliklerinin ab initio Yöntemi ile İncelenmesi", *16. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı*, Gazi Üniversitesi, 6 Kasım 2009, Ankara-Türkiye (POSTER).
  3. Havva Boğaz Özışık, **Hacı Özışık** ve Kemal Çolakoğlu, "Baryum Çinko (BaZn) bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Termodinamik Özelliklerinin ab initio Yöntemi ile İncelenmesi", *16. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı*, Gazi Üniversitesi, 6 Kasım 2009, Ankara-Türkiye (POSTER).
  4. G. Sürücü, K. Çolakoğlu, E. Deligöz ve **H. Özışık** “NiSb bileşiğinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özellikleri üzerine ab initio hesaplamaları”, *16. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı*, Gazi Üniversitesi, 6 Kasım 2009, Ankara-Türkiye (POSTER).
  5. G. Surucu, K. Çolakoğlu, E. Deligöz, **H. Özışık**, S. Seyis, “MgCe bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri üzerinde ab initio Hesaplamaları”, *17. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı*, Ankara Üniversitesi, 5 Kasım 2010, Ankara-Türkiye (POSTER).
  6. H. Boğaz, K. Çolakoğlu, **H. Ozisik**, E. Deligöz, Y. Ö. Çiftçi, “NaAs Bileşiğinin Yapısal, Elektronik ve Elastik Özellikleri”, *17. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı*, Ankara Üniversitesi, 5 Kasım 2010, Ankara-Türkiye (POSTER).
  7. E. Deligöz, K. Çolakoğlu, **H. Özışık**, Y. Ö. Çiftci, “BeB<sub>2</sub> bileşiğinin titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemle incelenmesi”, *17. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı*, Ankara Üniversitesi, 5 Kasım 2010, Ankara-Türkiye (POSTER).

**PROJE**

- **Araştırmacı**, “Metilfenidat (Methylphenidate) molekülünün titreşimsel spektroskopi ve kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri ile moleküler ve titreşim özelliklerinin belirlenmesi”, Bilimsel Araştırma Projesi, Gazi Üniversitesi, 05/2007-22, P. Yürütücüsü: Doç. Dr. Semran SAĞLAM, 2007-2008.

**DERNEKLER (Üyelikler)**

- Türk Fizik Derneği