

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şevket ŞİMŞEK

**AgNbO₃ VE AgTaO₃ KRİSTALLERİNİN ELEKTRONİK BAND
YAPISI VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2008

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AgNbO₃ VE AgTaO₃ KRİSTALLERİNİN ELEKTRONİK BAND YAPISI VE
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Şevket ŞİMŞEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 08/01/2008 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği İle Kabul edilmiştir.

İmza:.....

**Y.Doç.Dr. Süleyman ÇABUK
DANIŞMAN**

İmza:.....

**Prof.Dr.Emirrullah MAMEDOV
ÜYE**

İmza:.....

**Y.Doç.Dr. Ramazan BİLGİN
ÜYE**

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No :

**Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür**

**Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF.2006.YL.80**

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AgNbO₃ VE AgTaO₃ KRİSTALLERİNİN ELEKTRONİK BAND YAPISI VE
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Şevket ŞİMŞEK

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Yrd Doç.Dr. Süleyman ÇABUK

Yıl: 2008, **Sayfa:** 61

Jüri: Yrd Doç. Dr. Süleyman ÇABUK
Prof. Dr. Amirullah MAMEDOV
Yrd.Doç.Dr. Ramazan BİLGİN

Bu tezde, değişim-korelasyon etkileri için yerel yoğunluk yaklaşımlı (LDA) yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kullanarak ilk defa AgNbO₃ ve AgTaO₃ kristallerinin paraelektrik kübik ve tetragonal fazda elektronik band yapısı, durum yoğunluğu (DOS) ve optik özellikleri incelendi. Band yapısı, Brillouin bölgesindeki (M-Γ) noktasında 1.533 (kübik fazdaki AgNbO₃), 1.621 eV (tetragonal fazdaki AgNbO₃) ve 1.621 (kübik fazdaki AgTaO₃) dolaylı bir band aralığı göstermektedir. AgNbO₃ ve AgTaO₃ kristalleri için foton-enerjisine bağlı olarak dielektrik fonksiyonları ve soğurma katsayısı, sönüm katsayısı, kırılma indisi, enerji kayıp fonksiyonu ve yansıtıcılık gibi optik özellikler scissor yaklaşımı altında hesaplandı. Valans elektronlarının etkin sayısı ve etkin optik dielektrik sabiti her iki kristal için hesaplandı. Aynı zamanda literatürde mevcut olan deneysel ve teorik verilerle karşılaştırma yapıldı.

Anahtar Kelimeler: AgNbO₃, AgTaO₃, elektronik band yapısı, optik özellikler.

ABSTRACT

MASTER THESIS

INVESTIGATION OF ELECTRONIC BAND STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF AgNbO_3 AND AgTaO_3 CRYSTALS

Şevket ŞİMŞEK

DEPARMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Süleyman ÇABUK

Year: 2008, **Pages:** 61

Jury: Assist Prof. Süleyman ÇABUK
Prof.Dr. Amirullah MAMEDOV
Assist Prof. Ramazan BİLGİN

In this dissertation, the electronic energy band structure, density of states (DOS) and optical properties of AgNbO_3 and AgTaO_3 crystals in the paraelectric cubic and tetragonal phase were investigated by using density functional theory within the local density approximation for exchange-correlation for the first time. The band structure shows an indirect band gap of 1.533 eV (AgNbO_3 in cubic phase), 1.621 eV (AgNbO_3 in tetragonal phase) and 1.537 eV (AgTaO_3 in cubic phase) at (M- Γ) point in the Brillouin zone. The linear photon-energy dependent dielectric functions and some optical properties such as the absorption coefficient, extinction coefficient, refractivity index, energy-loss function and reflectivity are calculated under the scissor approximation for both AgNbO_3 and AgTaO_3 . The effective number of valence electrons and the effective optical dielectric constant are calculated for both crystals. We have also made some comparisons with related experimental and theoretical data which is available.

Key Words: AgNbO_3 , AgTaO_3 , electronic band structure, optical properties.

TEŞEKKÜR

Öncelikle, bu tezin yönetiminde ve oluşumunda aynı zamanda çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunların çözümünde her türlü desteğini esirgemeyen, değerli hocam Yrd. Doç Dr. Süleyman ÇABUK' a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Böyle yoğun bir çalışma sürecinde beni sonuna kadar destekleyen ve hayatım boyunca benim için her türlü fedakârlıkları gösteren değerli annem, babam, kardeşlerime sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Ali ÇETİNKAYA' ya da teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
3. MATERYAL ve METOD	9
3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teori.....	9
3.1.1. Hohenberg-Kohn Teoremi.....	9
3.1.2. Çok Parçacık Sistem: Kohn-Sham denklemi.....	15
3.1.3. Değişim ve Korelasyon	17
3.1.3.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı.....	18
3.2 Pseudo Potansiyel Yaklaşım.....	19
3.2.1. Norm-Koruyucu Pseudo Potansiyeller.....	20
3.3. Toplam Enerji Hesabı.....	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	27
4.1. Hesaplama Metodu.....	27
4.2 Örgü Parametreleri.....	28
4.3. Elektronik Band Yapısı ve Durum Yoğunluğu.....	28
4.4. Optik Özellikler.....	34
4.4.1. Toplam Kuralı ve Valans Elektronlarının Etkin Sayısı.....	37
4.4.2. Scissors Yaklaşımı.....	37
4.5. AgNbO ₃ ve AgTaO ₃ Kristallerinin Optik Özellikleri.....	39
4.5.1. Dielektrik Fonksiyonun Reel ve Sanal Kısımları.....	40
4.5.2. Enerji Kayıp Fonksiyonu.....	44

4.5.3. Kırılma İndisi.....	46
4.5.4. Sönüm Katsayısı.....	47
4.5.5. Soğurma Katsayısı.....	49
4.5.6. Yansıtıcılık.....	50
4.5.7. Valans Elektronlarının Etkin Sayısı ve Toplam Kuralı.....	51
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	55
5.1. Sonuçlar	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 4.1 Kübik ve tetragonal yapıda AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristallerinin örgü parametreleri.....	28
Çizelge 4.2 Paraelektrik kübik fazda AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristallerinin dielektrik fonksiyonunun sanal kısımlarının pik değerleri.....	43
Çizelge 4.3 Tetragonal yapıda AgNbO_3 kristalinin a ve c-kristal eksenleri yönünde dielektrik fonksiyonunun sanal kısımlarının pik değerleri.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1	AgMO ₃ (M:Ta,Nb) kristallerinin kübik yapısı ve Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları.....	2
Şekil 3.1	Pseudo potansiyel, Pseudo ve gerçek dalga fonksiyonları.....	20
Şekil 4.1	Kübik yapıda AgNbO ₃ kristalinin elektronik band yapısı.....	29
Şekil 4.2	Kübik yapıda AgNbO ₃ kristalinin parçalı ve toplam durum yoğunluğu	29
Şekil 4.3	Kübik yapıda AgTaO ₃ kristalinin elektronik band yapısı	30
Şekil 4.4	Kübik yapıda AgTaO ₃ kristalinin parçalı ve toplam durum yoğunluğu.....	30
Şekil 4.5	Tetragonal yapıda AgNbO ₃ kristalinin elektronik band yapısı.....	31
Şekil 4.6	Tetragonal yapıda AgNbO ₃ kristalinin parçalı ve toplam durum yoğunluğu.....	31
Şekil 4.7	Kübik fazda AgNbO ₃ için dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri.....	41
Şekil 4.8	Kübik fazda AgTaO ₃ için dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri.....	41
Şekil 4.9	Tetragonal yapıda AgNbO ₃ için a-kristal eksenleri yönünde dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri.....	42
Şekil 4.10	Tetragonal yapıda AgNbO ₃ için c-kristal eksenleri yönünde dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri.....	42
Şekil 4.11	Kübik yapıda AgNbO ₃ ve AgTaO ₃ için enerji kayıp fonksiyonu.....	44
Şekil 4.12	Tetragonal yapıda AgNbO ₃ için a ve c-kristal eksenleri yönünde enerji kayıp fonksiyonu.....	45
Şekil 4.13	Kübik yapıda AgNbO ₃ ve AgTaO ₃ için kırılma indisi.....	46
Şekil 4.14	Tetragonal yapıda AgNbO ₃ için a ve c-kristal eksenleri	

yönünde kırılma indisi.....	47
Şekil 4.15 Kübik yapıda AgNbO_3 ve AgTaO_3 için sönüm katsayısı.....	48
Şekil 4.16 Tetragonal yapıda AgNbO_3 için a ve c-kristal eksenleri yönünde sönüm katsayıları.....	48
Şekil 4.17 Kübik yapıda AgNbO_3 ve AgTaO_3 için sogurma katsayıları..	49
Şekil 4.18 Tetragonal yapıda AgNbO_3 için a ve c-kristal eksenleri yönünde sogurma katsayıları.....	49
Şekil 4.19 Kübik yapıda AgNbO_3 ve AgTaO_3 için hesaplanmış yansıtıcılıklar.....	50
Şekil 4.20 Tetragonal yapıda AgNbO_3 için a ve c-kristal eksenleri yönünde hesaplanmış yansıtıcılıklar.....	51
Şekil 4.21 Kübik yapıda AgNbO_3 ve AgTaO_3 için hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayısı N_{eff}	52
Şekil 4.22 Tetragonal yapıda AgNbO_3 için a ve c-kristal eksenleri yönünde hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayısı N_{eff}	53
Şekil 4.23 Kübik yapıda AgNbO_3 ve AgTaO_3 için hesaplanmış etkin optik dielektrik sabiti ε_{eff}	54
Şekil 4.24 Tetragonal yapıda AgNbO_3 için a ve c-kristal eksenleri yönünde hesaplanmış etkin optik dielektrik sabit ε_{eff}	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ab-initio	: Temel ilkelere dayanan
ABİNİT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak pseudo potansiyel yöntem kullanan ab-initio yazılımı
ATN	: Ag(Ta,Nb)
C	: Kübik faz
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DOS	: Durum yoğunluğu
ϵ_{xc}	: Değişim-korelasyon enerjisi
FE	: Ferroelektrik faz
FHI98PP	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı olarak pseudo potansiyel üreten yazılım
KB	: Kleinman-Bylander formülü
KDP	: Potasyum dihidrojen fosfat
LCOA	: Sıkı-bağlanma yöntemi
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
M₁, M₂, M₃	: Monoklinik M ₁ , M ₂ , M ₃ fazları
O₁, O₂	: Ortorombik O ₁ , O ₂ fazları
PE	: Paraelektrik
T	: Tetragonal faz

1. GİRİŞ

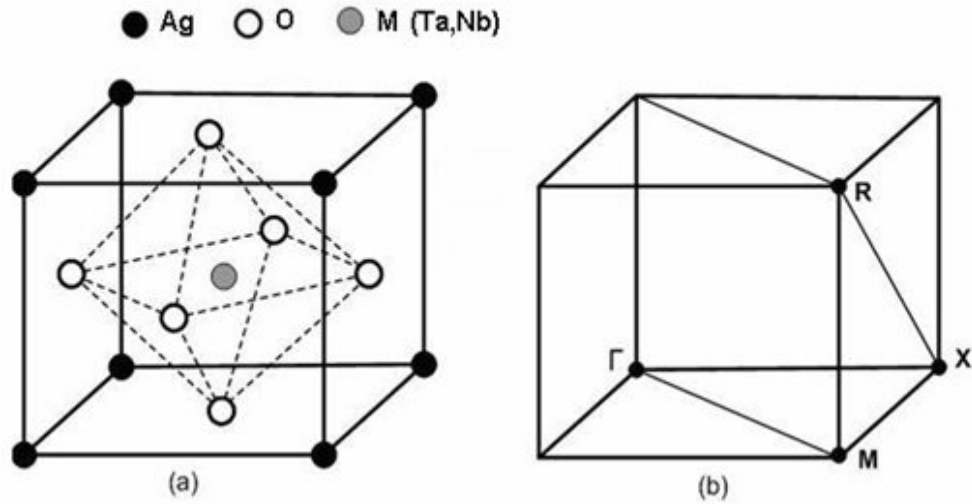
Seramik materyallerde ferroelektrik ve piezoelektriklik 1940'ların başlarında keşfedildi. İkinci dünya savaşı sırasında Amerika da Wainer ve Soloman, Japonya da Ogawa ve USSR de Wul ve Goldman eş zamanlı olarak BaTiO₃ kristalinde ferroelektriklik buldular(John ve ark.,1993). Projenin amacı askeri gereksinimler için tüketilen ve elektriksel uygulamalarda yalıtkan bir materyal olarak kullanılan mika için yedek bir seramik bulmaktı. O zamandan beri, yeni perovskite ferroelektriklerin yüzlercesi geliştirildi ve onlardan bazıları başarılı bir şekilde pratiksel kullanıma açıldı.

Daha önce ferroelektriklik, ferroelektriklerin farklı bir sınıfını oluşturan fosfat ve arsenatlarda var olan hidrojen bağlarının bir sonucu olduğuna inanılıyordu. Bu ferroelektriklerin tipik bir örneği KH₂PO₄ (potasyum dihidrojen fosfat) (KPD) dir. Hidrojen bağlı ferroelektriklerin, ferroelektrikliğin anlaşılması düzenli-düzensiz modellerle desteklendi.

Ferroelektrik oksit seramikler yüksek dielektrik geçirgenlik kullanımını içeren çok geniş bir uygulama alanında kullanılıyor. Bu özelliklerinden dolayı bu malzemeler, ses dönüştürücüler, sonar detektörler, mikro elektronik aygıt ve bilgisayar hafızaları içeren teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır.

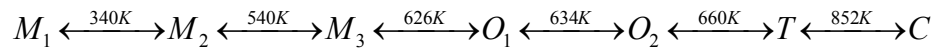
ABO₃ tipi perovskitler sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yer değiştiren zengin faz diyagramlarından dolayı yoğun olarak çalışılan ferroelektrik materyallerin bir grubudur. Perovskitler, yüksek sıcaklıkta paraelektrik (PE) basit kübik yapıda bulunurlar ve sıcaklık düşürüldüğünde çeşitli ferroelektrik (FE) yapılara dönüşürler. Soğutma altında, örneğin, BaTiO₃ ve KNbO₃ her ikisi de aynı faz geçişlerine uğrarlar. Her iki malzeme ilk önce kübik yapıdan tetragonal, sonra ortorombik ve son olarak rombohedral ferroelektrik fazlara dönüşürler. Bunların aksine PbTiO₃ sadece PE kübik fazdan FE tetragonal faza tek bir geçiş sergiler. NaNbO₃ ve PrZrO₃ de, ferroelektrik geçişlere ek olarak, sekiz yüzlü oksijen eğilmelerinin farklı tipleri ile ilişkilendirilen polar olmayan antiferro düzensiz yada anti ferroelektrik geçişler yer alıyor.

AgNbO₃ ve AgTaO₃ kristallerinin yapıları da ABO₃ perovskit tipindedir. AgNbO₃ ve AgTaO₃ nin yapısal özellikleri oda sıcaklığında ilk defa Francombe ve Lewis (1958) tarafından rapor edildi. Kübik yapıda Ag iyonları küpün köşelerinde, O iyonları küpün yüzey merkezlerinde ve M(=Ta, Nb) iyonu da cisim merkezindedir. Şekil-1 de AgMO₃ tipindeki bir kristalin basit kübik yapısı ve Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktalarını verilmiştir. AgNbO₃ ve AgTaO₃ kübik yapıda Pm $\bar{3}$ m (No.221) uzay grubuyla belirtilir. Tetragonal fazdaki AgNbO₃ yapısı ise P4/mbm (No.127) uzay grubuyla gösterilir.

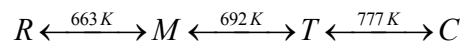


Şekil.1.1 AgMO₃ (M:Ta, Nb) kristallerinin kübik yapısı ve Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları

AgNbO₃ ve AgTaO₃ kristalleri yüksek sıcaklıklarda ($T > 852$), kübik prototype simetriye sahiptirler. AgNbO₃ kristali soğutulduğunda aşağıdaki gibi faz dönüşümlerine uğrar: (Pawelczyk, 1987 ve Ratuszna, 2003)



Burada M₁, M₂, M₃ monoklinik fazları, O₁ ve O₂ ortorombik fazları, T tetragonal ve C'de kübik fazı göstermektedir. Benzer şekilde AgTaO₃ kristali soğutulduğunda oluşan faz dönüşümleri: (Pawelczyk, 1987)



Burada R rombohedral fazı göstermektedir. A.Kania ve ark.(1984) göre AgNbO_3 (340 K) ve AgTaO_3 (180 K) sıcaklık değerlerinin altında zayıf ferroelektrik özellik gösterirler. AgNbO_3 ve AgTaO_3 materyaller piezoelektrik, pyroelektrik, ferroelektrik, optiksel lineersizlik ve hatta bazı durumlarda süperiletkenlik gibi teknolojik özelliklere sahip malzemelerdir. Bu malzemeler üzerine yapılan optik ve elektronik çalışmalar yetersiz olup bu özelliklerinin belirlenmesi teknolojik ve bilimsel olarak çok önemlidir. Bu malzemelerin temel özellikleri çok ayrıntılı olarak incelenecektir.

Ferroelektrik materyallerin fiziksel özelliklerini anlayabilmek için temel bir teorinin geliştirilmesi büyük önem taşır. Ferroelektrik materyaller üzerinde yapılan teorik ve deneysel çalışmaların uzun bir tarihi geçmişi vardır. Bununla birlikte, ilk teorik çalışmalar ampirik karakterdedir. Örneğin Landau modeli, spin modeli veya ampirik örgü dinamik modeliyle belirli deneysel sonuçlar yeniden elde edilmeye çalışılıyordu. Başarılı olan modeller malzemelerin yeni özelliklerinin tahmin edilmesinde kullanılmaktaydı. Böylece son derece değerli yaklaşımlar elde edildi ve band enerjisini hesaplamak için bir çok yöntemler geliştirildi. Bu yöntemlerden bazıları interpolasyon için yararlı sıkı-bağlanma yöntemi (LCAO), alkali metallerin anlaşılması için Wigner-Seitz yöntemi ve bir çok problemi basite indirgeyen psödo-potansiyel yöntemidir. Malzemelerin elektronik yapısını hesaplama metotlarının gelişimi, Kohn-Sham yoğunluk fonksiyon teorisinin yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) içinde elektron sistemlerinin kuantum mekaniksel temel durumlarının tam çözümlerine temel olan ilk ilke (first-principle) metodu

kullanılmaktadır. Elektronik ve optik özelliklerin modellenmesinde ilk ilke metodu önemli rol oynadı.

ABİNİT ilk ilke metodunu baz alarak materyallerin özelliklerini (örgü parametresi, atomların konumları, elastik özellikler, dielektrik ve piezoelektrik özellikler, lineer olmayan optik özellikler, elektronik ve manyetik özellikler, vb.) hesaplamak için geliştirilmiş bilgisayar programıdır. ABİNİT, farklı tiplerde psödo-potansiyel kullanmaktadır.

Bu çalışmadaki amacımız, ABİNİT yazılım programı kullanarak AgNbO_3 ve AgTaO_3 materyallerinin kübik ve tetragonal fazda elektronik band yapılarını, durum yoğunluğunu ve optik özelliklerini psödo-potansiyel yöntemi kullanılarak hesaplamaktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

AgTaO₃' ün faz geçişleri serisi Kugel ve arkadaşları (1987) tarafından, 10 K'den 770 K'e kadar geniş bir sıcaklık aralığında incelenmiştir. Kugel ve arkadaşlarına (1987) göre, yüksek sıcaklıkta Rombohedral-Monoklinik ve Monoklinik-Tetragonal fazları bir arada bulunmaktadır. 667 K' de Rombohedral yapıdan monoklinik yapıya, 694 K' de monoklinik yapıdan tetragonal yapıya ve 770 K' de Tetragonal yapıdan Kübik yapıya geçişin olduğu gözlenmektedir. Dielektrik ölçümler, gümüş elektrotları kullanılarak yaklaşık 2×2×1 mm³ boyutunda tek kristaller üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kendiliğinden polarizasyonun değerini 80 K için yaklaşık 0.02 µM/cm² olarak bulmuşlardır.

Raman çizgilerini yok olması ya da görünmesinin yapısal bağlantılı oldukları gözlenmiş ve özellikle alçak sıcaklıkta X-ışını ölçümleri ile belirlenemeyen ilave bir yapısal faz geçişin olduğu belirlenmiştir (Kugel, Fontana, Hafid, Roleder, Kania and Pawelczyk, 1987).

AgNbO₃' deki yapısal faz geçişleri, nötron kırınımı ve X-ışınımı kullanarak araştırılmıştır. 295 K' de M₁ (monoklinik) fazı, 423 K' de M₂ (monoklinik) fazı, 773 K' de M₃ (monoklinik) fazı, 645 K' de O₂ (ortorombik) fazı, 733 K' de T (tetragonal) fazı ve 903 K' de C (kübik) fazın olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada O₁ fazı, bu fazların olduğu bölgedeki sıcaklığa yakın olduğu için gözlenmemiştir (Sciau, Kania, Dhkil, and Ratuszna, 2004).

Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) kullanarak, piezoelektrik özellik gösteren perovskitlerde, A-konumunda gümüş kullanımının fizibilitesini incelemek için AgNbO₃ perovskitinin yerel yapısı ve deformasyon örnekleri incelenmiştir. Gümüş atomlarının kısa kovalent Ag-O bağ yaptığı ve bu yüzden oktahedral rotasyonların büyük B-O₆ yokluğunda ferroelektriksel olarak aktif oldukları bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar, 40 atomlu AgNbO₃ birim hücrelerinin alçak sıcaklıkta, saf gümüş niyobat daki ferroelektrikliğin varlığını kanıtlamıştır (Grinberg ve Rappe, 2003).

Ag(Ta,Nb)O₃ tabanlı seramiklerde dielektrik geçirgenliğin sıcaklığa bağımlılığı Valant ve arkadaşları (2001) tarafından araştırılmıştır. ATN tabanlı bileşimleri katı hal reaksiyon metodu kullanarak sentezlemiştir. -20 °C den +80

°C sıcaklık aralığında $\text{Ag}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$, yaklaşık 1300 ppm/K olduğu aralıkta herhangi bir noktada dielektrik geçirgenliğin sıcaklığa bağımlı maksimumu ile, yaklaşık 60 °C’ de geniş bir dielektrik geçirgenlik sergiler. Bu da ticari amaçlı uygulamalar için yeterlidir (Valant, Suvorov, Hoffman, Sommariva, 2001).

AgTaO_3 - AgNbO_3 karma seramiklerin yüksek frekans dielektrik spektraları radyo dalga, mikro dalga, milimetre altı ve kızıl ötesi bölgelerde incelenmiştir. Volkovt ve arkadaşlarına göre, AgTaO_3 - AgNbO_3 seramiklerinin dielektrik araştırmaları, 1 MHz den 3×10^{13} Hz frekans aralığında milimetre altı dalga bölgesinde güçlü bir gevşeme modunun varlığını gösteriyor. Bu modun sıcaklığa bağımlılığı, faz geçişi çevresindeki monoklinik M_2 fazından M_3 fazına statik dielektrik geçirgenliğin geniş bir anormalliğini sergiliyor. Gevşeme frekansının davranışı ve sıcaklığa karşı gücü düzenli-düzensiz yada yer değiştirmeli ferroelektriklerde görüldenden farklıdır. Bu sistemdeki dielektrik sabitine ana katkısını teşkil eden böyle yüksek frekanslı bir dielektrik dağılımın oluşumu, Nb iyonlarının varlığına bağlanıyor (Volkovt, Gorshunov, Komandin, Fortin, Kugel, Kania ve Grigas, 1995).

Kato ve arkadaşları (2002), AgTaO_3 ve AgNbO_3 ’ün band yapısı ve fotokatalitik özelliklerinde Ag^+ iyonlarının rollerini araştırmışlardır. Hesaplamaları CASTEP programı içerisinde düzlem dalgaları baz alan yoğunluk fonksiyonu metodu ile yapmışlardır. Ag^+ iyonlarının AgTaO_3 ve AgNbO_3 ’ de band aralıklarının azalmasına neden olduğunu fakat uyarılmış enerjilerin yerel olmayan etkilerinin etkilemediğini gözlemişlerdir. Kato ve arkadaşlarına (2002) göre, Ag 4d orbitalleri O 2p orbitallerinden daha negatif seviyelerde valans bandları yapıyorlar. AgTaO_3 ’ün band aralığını 3.4 eV ve AgNbO_3 ’ün band aralığını 2.8 eV olarak bulmuşlardır (Kato, Kobayashi ve Kudo, 2002).

AgTaO_3 ve AgNbO_3 tozları, karma oksitli metot ile hazırlanarak mikrodalga dielektrik özellikleri incelenmiştir. Bu projenin amacı $\text{Ag}(\text{Ta,Nb})\text{O}_3$ kristallerini ayarlanabilir yüksek frekans araçlarda kullanmaktır. ATN hacimsel seramiklerin ve ekrana basılmış kalın filmlerin geçirgenlik, kayıplar ve tunabilty’ si -150 °C den +120 °C bir sıcaklık aralığında 1 MHz’ den küçük bir frekansta karakterize edilmiştir (Zimmermann, Menesklou, Ivers-Tiffée, 2004).

$Ag_{1-x}A_xNbO_3$ ve $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ katı çözeltilerinin dielektrik özelliklerinin sıcaklığa bağımlılığı 120 K'den 700 K'e kadar geniş bir sıcaklık aralığında incelenmiştir. Katı çözelti seramiklerinin hepsi katıhal reaksiyon metodu ile elde edilmiştir. Silver niobat ve katı çözeltilerinin dielektrik çalışmaları, dielektrik dağılımın ferroelektrik M_1 fazında meydana geldiğini göstermiştir. Kania'a (2000) göre, dielektrik geçirgenliğin sıcaklığa bağımlılığı iki alt sistemin bir arada bulunduğunu gösteriyor. İlk düzenli alt sistem yüksek sıcaklıklarda klasik paraelektrik davranışlar ve keskin M_3-O_1 faz geçişlerinin oluşumundan sorumludur. İkinci düzensiz alt sistem daha düşük sıcaklıklarda yüksek ve alçak frekans gevşeme katkısının ortaya çıkmasından sorumludur (Kania, 2000).

VASP programı kullanarak $AgNbO_3$ ve $NaNbO_3$ deki fonon modlarının karşılaştırmalı analizleri yapılmıştır. Bu kristallerin örgü dinamikleri ilk ilke yöntemi baz alınarak hesaplanmıştır. Sodyum ve gümüş niyobat daki kararlı olmayan modlarda oksijen oktahedra çarpıklığı ve ferroelektrik atomik yer değiştirmelerin analizleri yapılmıştır. Kristal örgüdeki sodyum ve gümüşün atomik konumlarının kararsızlıkları ile ilişkilendirilen ferroelektrik modların varlığı belirlenmiştir. İlk prensip hesaplamalarına göre, ($T=0$) temel durumda (rombohedral ferroelektrik fazda) hem gümüş hem de sodyum niyobat, ferroelektrik yer değiştirmeler ve oksijen oktahedra donma eğilimi (frozen tilting) ile karakterize edilmiştir. Bu ikisi arasındaki fark oksijen oktahedra eğilim modlarının, gümüş niyobatin Brillouin bölgesinde ki M noktasına karşılık gelirken sodyum niyobatta Brillouin bölgesinde ki R noktasına karşılık geliyor. Bu da gümüş atomlarıyla kıyaslandığında sodyum atomlarının biraz daha küçük olan boyutu ile ilişkilendirilir (Prosandev, 2005).

$AgNbO_3$ 'ün kristal yapısının sıcaklıkla değişimi oda sıcaklığından 850 K'e kadar geniş bir sıcaklık aralığında Ratuszna ve arkadaşları (2002) tarafından incelenmiştir. Deformasyon tiplerini ve Pseudo-kübik Perovskit hücrenin çeşitliliğini ana kırınım çizgilerinin yarılmasından ve süper örgü (superlattice) piklerinden belirlemişlerdir. Ratuszna ve arkadaşlarına (2002) göre, 873 K üzerinde $AgNbO_3$ kristali kübik yapıya sahiptir. 873 K'de Tetragonal ve 661 K altında Ortorombik (O_1) yapıdadır. 629 K'de Monoklinik (M_3) fazı ve yaklaşık 300K'de de

Monoklinik (M_1) fazı meydana gelmektedir. Fakat bu çalışmada literatürde rapor edilen Monoklinik (M_2) ve Ortorombik (O_2) fazlarını gözlenmemiştir (Ratuszna, Pawluk ve Kania, 2002).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) Hohenberg-Kohn (1964) ve Kohn-Sham (1965) tarafından geliştirildi. DFT, metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanların temel durum özelliklerini belirlemek için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. DFT' nin başarısı sadece bulk hacimli malzemelerle sınırlı olmasından değil aynı zamanda protein ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanabilir olmasından kaynaklanmaktadır.

DFT' nin ana fikri etkileşen bir elektronlar sistemini çok-cisim dalga fonksiyonları yoluyla değil elektron yoğunluğu olarak tanımlamaktır. N elektronlu bir katı için, Pauli dışarlama ilkesine uyan ve Coulomb potansiyelinden dolayı birbirini iten bir katıdaki sistemin temel değişkeni $3N$ serbestlik derecelerine (x, y, z uzaysal koordinatlara) bağlıdır. DFT, prensipte temel durum özellikleri için iyi bir tanım verirken, DFT' nin pratiksel uygulamaları değişim-korelasyon potansiyeli olarak bilinen yaklaşımlara dayanıyor. Değişim-korelasyon potansiyeli elektronların elektrostatik etkileşimi ötesinde Coulomb potansiyelini ve Pauli prensibinin etkilerini tanımlar. Tam değişim-korelasyon potansiyeline sahip olunması, esnek olmayan katılara açık bir şekilde uygulanabilir olmayan, çok-cisim problemi çözümüne sahip olunması anlamındadır (Mete, 2003).

3.1.1. Hohenberg-Kohn Teoremi:

Hohenberg ve Kohn (1964'de), bir $v(\vec{r})$ dış potansiyeli içinde etkileşen bir elektron gazının temel durumunun çalışıldığı bir makaleyi Physical Review' de yayınladılar. Temel değişken olarak dikkate alınan elektron yoğunluğunun, yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade edilebileceğini kanıtladılar. Bu toplam enerji fonksiyonunun minimum değeri sistemin temel durum enerjisine karşılık gelmektedir. Buna ek olarak, bu minimum değeri yönlendiren yük yoğunluğu, tam olarak tek parçacık probleminin temel durum yoğunluğudur.

Herhangi bir kuantum mekaniksel problemin çözümü ψ dalga fonksiyonunun belirlenmesine bağlıdır. Dalga fonksiyonu, sistem hakkında bilinebilen tüm bilgilere geçiş sağladığı için merkezi bir niceliktir. Bir katı gibi geniş bir sistem için, dalga fonksiyonunu belirlemenin bazı problemleri vardır. Dalga fonksiyonu çok karmaşık bir niceliktir: Deneysel olarak ölçülemez ve N elektronun her biri için bir spin değişkeni ve üç uzaysal değişken olmak üzere $4N$ değişkene bağlıdır. Katıhal sistemlerin çoğu, çok sayıda elektron ve iyonlar içerdiği için herhangi bir dalga fonksiyonuna dayalı davranışı inanılmaz derecede hesaplama gücü gerektirmektedir. Bu çözümü zorlaştırmakla kalmıyor aynı zamanda sistem hakkındaki tanımlayıcı olmayı da karmaşık hale getirmektedir. Diğer taraftan $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun değişken fonksiyon olduğu temel durum enerjisi için tam formal bir prensip geliştirmek mümkündür. Bu yoğunluk fonksiyonu $\rho(\vec{r})$, sadece üç uzaysal koordinata bağlıdır ve bu nedenle, Schrödinger denklemini çözümüne ulaşmayı amaçlamak $3D$ reel uzayında bir hedeftir.

DFT' de, ana değişken $\rho(\vec{r})$ yoğunluğunun seçilmesi fikri, herhangi bir atom veya molekül sistemin Hamiltonyenini, çekirdek yükleri (Z_k), uzaydaki çekirdeğin konumu (R_k) ve elektron sayısı (N) tarafından tanımlanmasıdır. M çekirdek ve N elektrondan oluşan bir sistem için, atomik birimler ($m_e = \hbar = e = 1$) cinsinden temel Hamiltonyen,

$$H = H_{el} + H_{nucl} \quad (3.1)$$

olarak yazılır. Burada

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.2)$$

$$H_{nucl} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (3.3)$$

dır. Elektron ve çekirdek kütleleri arasındaki farklar avantaj olarak alınırsa Hamiltonyen basitleştirilebilir. Bütün çekirdeklerin en hafif bile, yani proton bir elektrondan 1800 kez daha ağırdır. Böylece çekirdek, elektronlarla kıyaslandığında daha yavaş hareket eder. Bu nedenle elektronlar sabit çekirdek alanında hareket ediyor olarak düşünülebilir. Bu Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir. Eğer çekirdek uzayda hareketsiz ise kinetik enerjileri sıfırdır ve çekirdek-çekirdek itmelerinden dolayı potansiyel enerjileri sadece bir sabittir. Sonuç olarak (3.1) denklemindeki Hamiltonyen, H_{el} elektronik Hamiltonyene indirgenir. Böylece sistemin çözümü sadece elektronik dalga fonksiyonudur. Bu durum öz değer problemine dönüşür.

$$H_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (3.4)$$

Bu yaklaşımdan sonra sistemin toplam enerjisi

$$E_{tot} = E_{el} + E_{nucl} \quad (3.5)$$

ile verilir. Burada E_{nucl} , (3.3) denklemindeki ikinci terimdir ve bir sabit olarak görülür.

Sonuç olarak herhangi bir atomik ya da moleküller sistem için toplam Hamiltonyen, çekirdek yükleri (Z_k), çekirdek konumları (R_k) ve elektronların sayısı (N) ile tanımlanabilir. Basitlik için sadece temel durumları dejenere olmayan durumlarla ilgileniyoruz. Diğer taraftan Hamiltonyen elektron yoğunluğu olarak ifade edilebilir. Hamiltonyen ile ilişkilendirilmiş üç önemli özellik vardır:

- 1) Elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$, sistemdeki parçacıkların toplam sayısına normalize edilir.

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N \quad (3.6)$$

- 2) Doğal olarak $\rho(\vec{r})$, iyon merkezlerinde (\vec{R}_k) maksimuma sahiptir.
- 3) $\rho(\vec{r})$, nükleer koordinatlar (\vec{R}_k), nükleer yük (Z_k) hakkında bilgi içerir.

$$\left. \frac{\partial}{\partial \vec{r}_k} \bar{\rho}(\vec{r}_k) \right|_{\vec{r}_k=0} = -2Z_k \bar{\rho}(0) \quad (3.7)$$

Burada \vec{r}_k , k indeksi ile özelleştirilmiş iyon korlarından olan radyal uzaklıktır ve $\bar{\rho}(\vec{r}_k)$ aynı iyon çevresindeki yük yoğunluğunun küresel ortalamasıdır.

Bu nedenle özel bir Hamiltonyen sistemi için $\rho(\vec{r})$ tek değişken olarak seçilebilir ve tüm moleküller özelliklerin tanımlanabilmesi için $\rho(\vec{r})$ yeterlidir. Elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$, tüm sistemin fiziksel özelliklerini ortaya çıkarmak için kullanılabilir. Temel durumda $\rho(\vec{r})$;

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= N \int |\Psi(\vec{x}_1, x_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \\ &= \langle \Psi | \psi_{el}^*(\vec{r}) \psi_{el}(\vec{r}) | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (3.8)$$

olarak tanımlanır.

İlk Hohenberg-Kohn teoremi sistemin tüm özelliklerini ve Hamiltonyen operatörünü belirleyen elektron yoğunluğunu sağlamaktadır. Hohenberg ve Kohn (1964'de) makalelerinde çok basit bir ispat verdiler. Bir dış $v(\vec{r})$ potansiyeli etkisi altındaki bir elektron gazını dikkate aldılar. Hamiltonyeni aşağıdaki gibi verdiler,

$$H = T + V + U \quad (3.9)$$

Burada

$$T = \frac{1}{2} \int \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.10)$$

$$V = \int u(\vec{r})\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.11)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}')\psi(\vec{r}')\psi(\vec{r}) \quad (3.12)$$

(3.8) denkleminde tanımlandığı gibi $\rho(\vec{r})$, $v(\vec{r})$ ' nin bir fonksiyonu olduğu görülmektedir. Sonra aynı yük yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ' ye neden olan $v(\vec{r})$ ve $v(\vec{r}')$ iki dış potansiyel dikkate aldılar. Bu düşünce, (3.8) denkleminde verilen dalga fonksiyonundan nasıl bir yoğunluk formülü inşa edilmesi gerektiğini göstermektedir. İlk sonuçlar temel durumdaki Ψ ve daha sonra dejenere olmayan elektron sistemi ile ilişkilendirilmiş Ψ' sağlıyor. Gerçek Hohenberg-Kohn ispatının dejenere olmayan temel durumlarına getirilen kısıtlama daha sonra kaldırılacaktır. Potansiyeller en az bir sabitle birbirinden farklı olmasaydı, farklı Schrödinger denklemlerini sağlamadıkları için Ψ' , Ψ 'e eşit olamazdı. $v(\vec{r})$ dış potansiyeline karşılık gelen temel durum enerjisi

$$\begin{aligned} E' &= \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi' | H + V' - V | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (3.13)$$

olarak yazılabilir. Burada doldurulmuş nicelikler Ψ' ile karakterize edilen sisteme aittir ve doldurulmamış niceliklerde Ψ aittir. Hamiltonyen sadece dış potansiyeller içinde farklı olduğu için,

$$E' = E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.14)$$

doldurulan ve doldurulmayan niceliklerde değişme aşağıdaki aynı işlemle bulunur.

$$E = E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.15)$$

(3.14) ve (3.15) denklemlerinin toplamı bir tutarsızlığa neden oluyor.

$$E + E' < E + E' \quad (3.16)$$

Bu yüzden aynı temel durum elektron yoğunluğunu sağlayan iki farklı potansiyel olmayabilir. Ayrıca $v(\vec{r})$, bir sabit içinde $\rho(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonudur.

İkinci teorem, değişken teorem (variational teorem) olarak biliniyor. Değişken teorem, tüm parçacık temel durum enerjisi $\rho(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonu olduğu gerçeğinden ortaya çıkıyor ve bu yüzden değişken teorem kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşim enerjisidir. Bu nedenle temel durum enerjisi (E), $\rho(\vec{r})$ temel yük yoğunluğu terimine bağlı olarak iki kısma ayrılabilir.

$$E[\rho] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] \quad (3.17)$$

Burada,

$$F[\rho] \equiv \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (3.18)$$

Bu ifadede $F[\rho]$ Hohenberg-Kohn fonksiyonu olarak adlandırılır ve elektronların sayısı (N), nükleer koordinatlar (\vec{R}_k) ve çekirdek yükü (Z_k)'den bağımsızdır. Yani $F[\rho]$, herhangi bir dış potansiyel ve herhangi bir parçacıkların sayısı için geçerli olan genel bir fonksiyondur.

Giriş yoğunluğu sadece doğru temel durum yoğunluğu ise ve en düşük enerjisi belirtiyorsa, Hohenberg-Kohn fonksiyonu $F[\rho]$, sistemin temel durum enerjisini ortaya çıkarır. Doğru temel durum enerjisini bulmak için değişken prensip kullanılabilir. Bu nedenle (3.17) eşitliğindeki ifade bir değişken problem olarak ele

alınabilir. Değişken metodun uygulanabilir olmasında bazı kısıtlamalar vardır. İlk olarak bu metod sistemin en düşük enerji durumunu ifade ettiği için temel duruma sınırlandırılıyor. İkincisi, deneme yoğunluğu ρ pozitif olmalı ve denklem (3.6) da verildiği gibi parçacıkların sayısı N 'yi integre etmelidir.

Herhangi bir deneme yoğunluğu $\tilde{\rho}$, kendi Hamiltonyeni \tilde{H} ve kendi dalga fonksiyonu $\tilde{\Psi}$ tanımlıyor. Şimdi bu dalga fonksiyonu gerçek dış potansiyel $v(\vec{r})$ 'den türetilen Hamiltonyen için deneme dalga fonksiyonu olarak alınabilir (Mete, 2003).

3.1.2. Çok Parçacık Sistemi: Kohn-Sham Denklemi

Kohn ve Sham, çok parçacık problemini, öz-uyumlu tek-elektron denklemlerinin eşdeğer bir seti ile değiştirilebileceğini gösterdiler. Kohn ve Sham (1965'de) Hamiltonyen denklemini çok basit bir formda yer alan değişken yaklaşımdan türetilbileceğini kanıtladılar. Kohn-Sham olarak bilinen denklem, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade edilen elektronlar tarafından oluşturulan potansiyel dışında zamandan bağımsız Schrödinger denklemine benzer bir formdadır. Elektron -iyon etkileşiminden gelen katkıya ek olarak, elektron-elektron etkileşim potansiyeli Hartree potansiyeli ve bir değişim-korelasyon potansiyeline ayrılır. Gerçek hayat da bu teoremin uygulanması ciddi hesaplama gücü gerektirir.

Kohn ve Sham, daha iyi bir kinetik enerji elde etmek için, problemin içerisine yoğunluk yerine etkileşmeyen orbitalleri yeniden dahil ettiler. Tam olarak etkileşen sistemin temel durum yoğunluğuna tamamen eşit olan temel durum yoğunluğu için etkileşmeyen bir referans sistemi kullanarak, her hangi bir N -temsil edilebilir yoğunluğun orbitallere ayrışabileceğinin göstermeyi başardılar. Bunlara Kohn-Sham orbitalleri denir ve bu orbitaller kullanılarak kinetik enerji operatörünün beklenen değeri, etkileşimsiz kinetik enerjidir. Yük yoğunluğu için bir baz olarak ortonormal Kohn-Sham orbitallerinin bir setinin kinetik enerji terimi,

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.19)$$

şeklindedir. Burada $\psi_i(\vec{r})$, Kohn-Sham orbitalleridir. Bu orbitaller sadece yük yoğunluğu açılımı için bir araç olarak kullanılıyor ve tek-parçacık durumları olarak yorumlanamaz. Kohn-Sham orbitalleri ile ifade edilen kinetik enerji T ;

$$T[\rho(\vec{r})] = - \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.20)$$

olarak yazılabilir.

Çift olarak işgal edilmiş ψ_i elektronik durumları bir seti için Kohn-Sham toplam enerji fonksiyonu,

$$E[\{\psi_i\}] = - \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d\vec{r} + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + E_{nucl}(\{\vec{R}_k\}) \quad (3.21)$$

olarak yazılabilir. Burada E_{nucl} , \vec{R}_k konumlarındaki çekirdekler arasında Coulomb etkileşim enerjisi, $v(\vec{r})$ toplam elektron-iyon etkileşim potansiyeli ve $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ değişim-korelasyon enerji fonksiyonudur.

Kohn-Sham enerji fonksiyonunun minimum değeri sistemin temel durum enerjisine eşittir. Bundan başka bir fiziksel anlamı yoktur. Bu nedenle Kohn-Sham enerji fonksiyonunu minimize ettiği için $\psi_i(\vec{r})$ orbitalleri mutlaka belirtilmelidir. Bunlar Kohn-Sham denklemlerine öz-uyumu çözümler olarak elde edilebilir.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.22)$$

Burada V_H Hartree potansiyeli olup

$$V_H = \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} \quad (3.23)$$

olarak tanımlanır (Metz, 2003).

3.1.3. Değişim ve Korelasyon

Biz, elektronların birbirlerine göre karşılıklı hareket ettiklerinde Coulomb itmesinden dolayı birbirinden kaçınmasını bekleriz. Bu da etkileşmeyen bir durumda sahip olacağımız tek-elektron orbitallerinin basit bir kombinasyonu olarak çok-cisim dalga fonksiyonu şeklinde yazmamızı engeller.

Elektronlar fermiyonlar oldukları için, çok-parçacık sistemi aynı zamanda herhangi iki elektronun değişimine uygun asimetrik bir dalga fonksiyonuna sahip olmalıdır. Bunun anlamı aynı spinli elektronlar Pauli dışarlama ilkesinden dolayı zorunlu olarak birbirlerinden kaçınırlar.

Bu iki etkiyle birlikte Coulomb etkileşimi yoluyla yoğunluğun basit bir etkileşiminden kolayca çıkarmayı beklediğimiz enerjiyle kıyaslanan sistemin enerjisi daha düşüktür (Hartree yaklaşımı). Gerçekten değişim ve korelasyon olmaksızın, elektronlar bile sınırlandırılmıyor.

(3.12) denklemindeki elektron-elektron etkileşim terimi iki kısma ayrılır. Hartree potansiyeli ve değişim-korelasyon potansiyeli;

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (3.24)$$

Burada ilk terim Hartree enerjisidir. İkinci terim ise değişim korelasyon enerjisidir.

Malesef, çok -cisim dalga fonksiyonu çok karmaşık olduğu için bu sonuçları tayin etmek çok zordur. Bununla birlikte katı ve moleküllerin nicel analizine izin

veren değişik yöntemler vardır. DFT, Hohenberg-Kohn tarafından doğrulanan bir işlem ile yoğunluk üzerinde değişim ve korelasyonun toplam etkileri ile ilgilenir (Mete, 2003).

3.1.3.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Yoğunluk fonksiyonu yaklaşımını uygulamak için en basit ve en kolay yol, uzayda her bir noktada yoğunluk fonksiyonu üzerinden basit bir integrali olan fonksiyonu yerleştirmektir. Bu yaklaşımın özü düzgün bir elektron gazından başlamaktır. Bu yüzden böyle bir yaklaşım, yalnızca genel yük nötralliğini korumak için seçilen uzayın sonsuz bir bölgesini işgal eden elektronların oluşturduğu düzgün bir elektronik sistemin özel durumu için doğrudur. V hacmi ve N elektronların sayısı sonsuza gittiğinde N/V oranı sabit kalması şartıyla ρ elektron yoğunluğuna eşittir. Fiziksel olarak bu, korların (cores) düzgün bir pozitif arka plan (background) yük formunda olduğu yerdeki pozitif iyon merkezlerinin ve valans elektronlarının kusursuz bir kristali oluşturduğu ideal bir metal modeline karşılık gelir. Gerçekten de, düzgün elektron gazı sodyum gibi basit metaller için oldukça iyi bir fiziksel modeldir. Diğer taraftan bu model genelde hızla değişen yük yoğunluklarıyla karakterize edilen herhangi bir gerçek sistemden uzaktır. Düzgün elektron gazının DFT' de böyle önemli bir yere sahip olmasının nedeni değişim ve korelasyon enerji fonksiyonlarının şeklini tam olarak yada en azından çok yüksek bir doğrulukla bildiğimiz bir sistem olmasındandır.

Bu yaklaşımdaki $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$;

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.25)$$

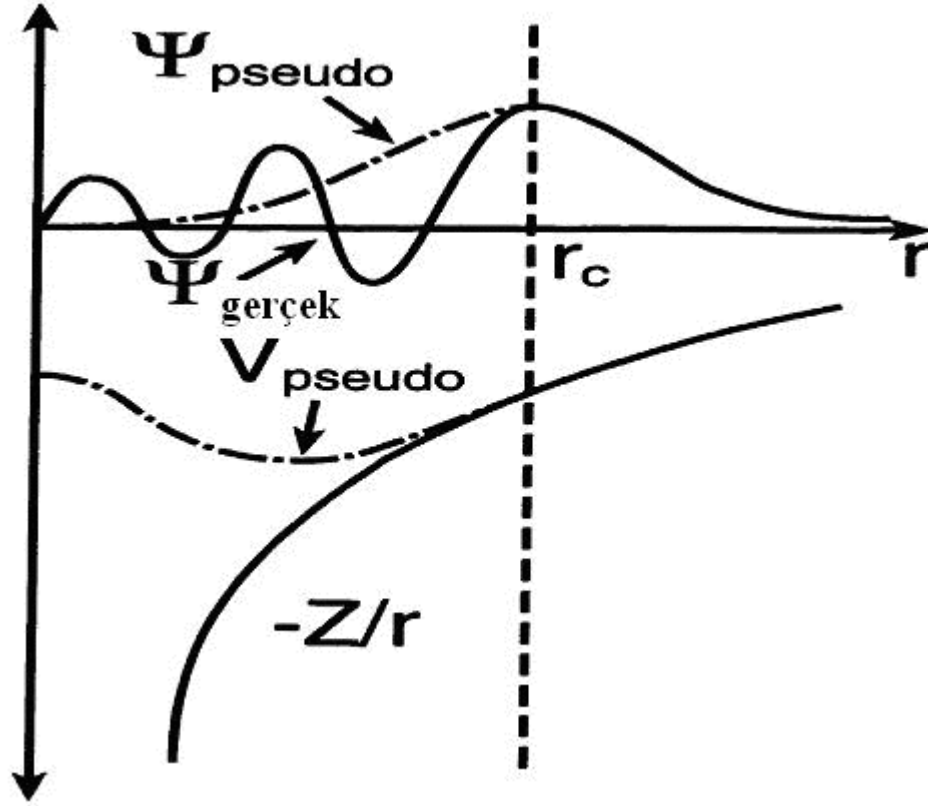
ile verilen ve diğer noktalardan bağımsız her bir noktada uzaydaki sadece yoğunluğa bağlı her bir noktadan gelen katkıların bir toplamıdır. Burada ε_{xc} her elektronun değişim-korelasyon enerjisidir. (3.25) denklemindeki bağıntı yerel yoğunluk

yaklaşımı (LDA) olarak biliniyor. Burada kullanılan ϵ_{XC} 'nin değerini, Ceperley ve Alder (1980) tarafından, değişen yoğunluklardaki homojen elektron gazlarının enerjilerinin Monte Carlo hesaplamalarına dayandırılır (Mete, 2003).

3.2. Pseudo Potansiyel Yaklaşım

Pseudo potansiyel, verilen bir yarıçap, kor yarıçapı (r_c) olarak alınarak gerçek potansiyel gibi inşa edilir. Benzer şekilde, her bir pseudo dalga fonksiyonu şekil 3.1'de gösterildiği gibi bu uzaklığın ötesinde karşılık gelen dalga fonksiyonuna uymalıdır. Ayrıca kor bölgesi dışında elde edilen yük yoğunlukları gerçek yük yoğunluklarına özdeş olmalıdır. Böylece kor bölgesi üzerinde gerçek ve pseudo dalga fonksiyonlarının genliklerinin karesinin integrali özdeş olmalıdır. Bu şart norm-koruma olarak biliniyor. Bu tip yerel ve yerel olmayan pseudo potansiyellerin geçirebilme (transferability) olarak işaret edilen bir özellik olan bir çeşit atomik ortamlardaki iyon korlarından dolayı saçılmayı tarif edebilir olduğu bilinmektedir.

Pseudo potansiyeller, ab-initio prosedürü kullanılarak inşa edilir. Gerçek dalga fonksiyonları, tüm-elektron DFT yaklaşımı kullanılarak yalıtkan bir atom için hesaplanır. Valans dalga fonksiyonları, norm-koruma kısıtlamasına uyarken titreşimleri kaldırmak için kor bölgesinde değiştirilir. Daha sonra Schrödinger denklemi, pseudo dalga fonksiyonlarını yeniden üretilecek olan Pseudo potansiyelleri bulmak için tersine çevrilir. Bu prosedür, geniş çapta değişken sistemler arasında transfer edilebilen pseudo potansiyelleri üretir. Bu, belirli atomik çevreleri belirlemede kullanılan yarı-ampirik potansiyeli karşılar ve farklı ortamlara kolayca transfer edilemez (Mete, 2003).



Şekil 3.1. Pseudo potansiyel, Pseudo ve gerçek dalga fonksiyonları

3.2.1. Norm-Koruyucu Pseudo Potansiyeller

“FHI98PP” paket yazılımı, norm-koruyucu pseudo potansiyelleri üretmek için kullanıldı. Bu yazılım aynı zamanda türetilen pseudo potansiyellerin test edilmesini ve değerlendirmesini kolaylaştırıyor (Fuchs ve Scheffler, 1999).

Kompleks poli-atomik sistemlerin ab-initio elektronik yapı hesaplamalarını doğru ve verimli olmasını sağlayan norm-koruyucu pseudo potansiyeller DFT içinde uygulanır ve türetilir. Bu potansiyeller aşağıdaki özelliklere sahiptir.

- 1) Fiziksel ve kimyasal özelliklerin çoğu valans elektronlarından ortaya çıktığı için, kor atomik durumlar donmuş (frozen) olarak dikkate alınır. Buna “frozen core yaklaşımı” denir.
- 2) Pseudo potansiyel çekirdek etrafında kor bölgeleri içinde çok daha düz iken kor yarıçapı dışında gerçek tüm elektron potansiyeline eşit

olmalıdır. Başka bir deyişle, pseudo potansiyel kor bölgesi dışında gerçek valans dalga fonksiyonlarına eşdeğer olan düz pseudo dalga fonksiyonları üzerinde hareket ediyor, fakat radyal düğümlerden kaçınmakla gerçek valans ve kor orbitallerinin ortogonalliğini kırıyor. Bu yüzden pseudo potansiyel, pseudo dalga fonksiyonlarının hesaplama yükünü kolaylaştıran düzlem dalgalar gibi tam ortonormal setler olarak açılmasına izin veriyor. Bu, özellikle karmaşık sistemler için Poission ve Schrödinger denklemlerinin nümerik çözümlerinde önemlidir.

- 3) Bu pseudo potansiyeller kor bölgesi dışında tüm-elektron tanımlayıcıları gibi aynı davranan norm-koruyucu kısıtlamalar ile sınırlandırılıyor. Norm-koruma, uygun bir potansiyel tasarımıyla doğru ve güvenilir hesaplamalar yapar.

Bu özelliklerle birlikte, potansiyelin niteliğini belirleyen bir potansiyel inşa edildiğinde yapısında karşılaşılan iki önemli kriter vardır.

- 1) Pseudo potansiyelinin geçirebilirliği (transferability) yerine getirilmelidir. Bu farklı atomik, moleküller ve katı hal ortamlarda valans elektronlarını doğru bir şekilde tanımlamak için potansiyelin gücüdür. Öz uyumlu toplam enerji hesaplamalarında valans durumları, kimyasal bağların olduğu yerlerde özellikle kor bölgesi dışında uygun elektrostatik ve değişim-korelasyon potansiyelleri sağlayan uygun bir şekilde normalize edilmiş elektron dağılımlarına yol açar ve uygun enerjilere sahiptirler.
- 2) Pseudo potansiyelin verimi dikkate alınmalıdır. Bu mümkün olduğu kadar soft potansiyel üretmek içindir. ‘soft potansiyel’ terimi elektron yoğunlukları ve dalga fonksiyonlarını açmak için birkaç baz fonksiyonu gerektirdiği için kullanılıyor. Bu da hesaplama yükünü azaltmaya yardımcı oluyor.

Aslında, norm-koruyucu pseudo potansiyeller yerel ve yerel olmayan kısımlara sahip olmaları için inşa ediliyorlar.

$$V^{PS}(\vec{r}, \vec{r}') = V_{loc}(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

$$+ \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\Omega_{\vec{r}}) \Delta V_l^{PS}(\vec{r}) \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}')}{r^2} Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}'}) \quad (3.26)$$

Burada $V_{loc}(\vec{r})$ yerel terimdir ve yarı yerel bileşenler $\Delta V_l^{PS}(\vec{r}) = V_l^{PS}(\vec{r}) - V_{loc}(\vec{r})$ kor bölgesine sınırlandırılıyor ve sonunda l_{\max} ötesinde yok oluyorlar. r_c kor yarı çapı dışında büyük radyal uzaklıklar için uzun erimli yerel terim etkindir ve genel potansiyeli iyonik potansiyele indirger.

Pseudo potansiyel inşa etmek için ilk adım tek atom Hamiltonyenine karşılık gelen çözüm ile temel durumda seçilen bir değişim-korelasyon şekillenimi ile DFT kullanarak tüm-elektron potansiyelini hesaplamaktır. Sonra perdelenmiş (veya ara) pseudo potansiyel hem Humann (1989) hem de Troullier-Martiens 'in (1991) aşağıdaki tarifi ile oluşturulur. Bu perdelenmiş pseudo potansiyeller valans durumları üzerinde hareket ederler,

$$\psi_{lm}^{PS}(\vec{r}) = \frac{1}{r} u_l^{PS}(\varepsilon_l^{PS}, r) Y_{lm}(\Omega_r) \quad (3.27)$$

Burada radyal kısım rölâtivistik olmayan Schrödinger denklemini sağlıyor.

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{PS,SCR}(\vec{r}) - \varepsilon_l^{PS} \right] u_l^{PS}(\varepsilon_l^{PS}, r) = 0 \quad (3.28)$$

(3.28) denkleminin tersine çevrilmesi, karşılık gelen dalga fonksiyonları olarak perdelenmiş pseudo potansiyelleri verir.

$$V_l^{PS,SCR}(r) = \varepsilon_l^{PS} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2u_l^{PS}(\vec{r})} \frac{d^2}{dr^2} u_l^{PS}(\vec{r}) \quad (3.29)$$

Hem Humann hem de Troullier-Martiens kurulum şeması aşağıdaki kısıtlamaları içeriyor:

- 1) Pseudo ve gerçek öz değerler denk olmalıdır. $\varepsilon_l^{PS} \equiv \varepsilon_{nl}$
- 2) Geçirebilirliği (transferability) göz önünde bulundurmak için, pseudo ve tüm-elektron radyal dalga fonksiyonlarının logaritmik türevleri kor kesilme yarıçapı r_l^c , ötesinde karşılaşırlar,

$$\frac{d}{dr} \ln u_l^{PS}(\varepsilon_l^{PS}, r) \rightarrow \frac{d}{dr} \ln u_{nl}(\varepsilon_{nl}, r) \quad r > r_l^c \text{ için} \quad (3.30)$$

- 3) Genlikler, r_l^c ötesinde eşit ve normalizedirler.

$$u_l^{PS}(\varepsilon_l^{PS}, r) \rightarrow u_{nl}(\varepsilon_{nl}, r) \quad r > r_l^c \text{ için} \quad (3.31)$$

- 4) Norm-koruma kısıtlaması empoze edilmelidir,

$$\int_0^{r'} |u_l^{PS}(\varepsilon_l^{PS}, r)|^2 dr = \int_0^{r'} |u_{nl}(\varepsilon_{nl}, r)|^2 dr \quad r' > r_l^c \text{ için} \quad (3.32)$$

- 5) Radyal pseudo dalga fonksiyonlarında radyal düğümler yoktur. Bu yüzden orjinde düzenli davranan sürekli potansiyeli sağlamak için iki kez differansiyellenebilir olmalıdır.

$$\lim_{r \rightarrow 0} u_l^{PS}(\vec{r}) \propto r^{l+1} \quad (3.33)$$

Bu kısıtlamalara ek olarak Troullier-Martiens şekillenimi ekstra kısıtlamalar içeriyor.

- 1) Pseudo potansiyelin eğriliği orjinde kayboluyor.

$$\left. \frac{d^2}{dr^2} V_l^{PS,SCR}(\vec{r}) \right|_{r=0} = 0 \quad (3.34)$$

- 2) Pseudo ve tüm-elektron dalga fonksiyonlarının ilk dört türevleri r_l^c de uyuşmalıdır.

Troullier-Martiens şekillenimi geçiş metallerinin $3d,4d,5d$ valans elektronları ve birinci sıra elementlerinin $2p$ valans durumları için ‘‘softer’’ pseudo potansiyeller türetir. Bu oksijen ve geçiş metalleri için tercih edilebilir olmasındandır.

Pseudo potansiyeli oluşturmadaki bir sonraki adım perdelemedir. Bu adım da çoklu-atomik sistemlerde elektron-iyon etkileşimini ifade eden son iyonik potansiyeli verir. Bu valans elektronlarından dolayı elektrostatik ve değişim-korelasyon bileşenlerinin kaldırılmasıyla tamamlanır.

$$V_l^{PS}(\vec{r}) = V_l^{PS,SCR}(\vec{r}) - V^H - V^{XC} \quad (3.35)$$

Kleinman-Bylander (1982), pseudo potansiyelin yerel olmadığı (3.26) denklemindeki gibi açısız kısımlara sınırlandırılmazsa, aynı zamanda radyal potansiyel bir projeksiyon operatörü ile yer değiştirilirse elektronik yapı hesaplamalarındaki hesaplama gücünde önemli ölçüde bir azalmanın sağlanabileceğini gösterdiler.

$$\Delta V_l^{PS}(\vec{r}) \Rightarrow E_l^{KB} |X_{lm}^{KB}\rangle \langle X_{lm}^{KB}| \quad (3.36)$$

Yarı yerel kısmın hesaplama etkinliğini artırmak için, tamamen yerel olmayan Kleinman-Bylander (KB) formülü olarak yeniden yazılabilir.

$$\langle \vec{r} | V^{PS} | \vec{r}' \rangle = \langle \vec{r} | V_{loc}(\vec{r}) | \vec{r}' \rangle + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l \langle \vec{r} | X_{lm}^{KB} \rangle E_l^{KB} \langle X_{lm}^{KB} | \vec{r}' \rangle \quad (3.37)$$

Burada

$$\langle \vec{r} | X_{lm}^{PS} \rangle = \frac{1}{r} \frac{\Delta V_l(\vec{r}) u_l^{PS}(\vec{r})}{r \left(\langle u_l^{PS} | \Delta V_l | \Delta V_l u_l^{PS} \rangle \right)^{1/2}} Y_{lm}(\Omega_r) \quad (3.38)$$

ve E_l^{KB} ;

$$E_l^{KB} = \frac{\langle u_l^{PS} | \Delta V_l^{PS} | \Delta V_l^{PS} u_l^{PS} \rangle}{\langle u_l^{PS} | \Delta V_l^{PS} | u_l^{PS} \rangle} \quad (3.39)$$

ile verilen Kleinman-Bylander enerjisidir.

Tamamen ayrılabilir yerel olmayan Kleinman-Bylander (KB) formülü yarı yerel pseudo potansiyellerin bellek maliyetini önemli ölçüde azaltır. Bu potansiyeller yerel olmayan projektörlere bağımlı açıl momentum ve yerel bir potansiyelden inşa ediliyor. Fourier uzayında, projektör, $V(G, G')$ değişimiyle $W(G)W(G')$ olarak ifade edilebilir. Bu pseudo potansiyel, bellek boyutunu N^2 den N indiriyor.

Yerel olmayan projektörlerin dahil edilmesi ile, Kleinman-Bylander (KB) formülünün valans durumlarının enerjileri yakınında yada altında ortaya çıkan fiziksel olmayan tayf durumlarına neden olmadığından emin olmak gerekir. Bu tayf durumları pseudo potansiyelin geçirebilirliğini (transferability) yok ediyor. Bu kusur Wronskian teoremini hesaba katmayan Kleinman-Bylander (KB) Hamiltonyeninden dolayıdır. Wronskian teoremi enerji olarak l açıl momentum kuantum sayısı ile düzenlenen atomik öz fonksiyonları içerir. Verilen bir l enerjilerinin değerleri düğümlerin sayısı ile artar. Bu teorem Kleinman-Bylander (KB) şekillenimi için geçerli olmadığından, tayf durumları sıfır düğüm durumu altında bile görülebilir (Gonze, Käckell ve Scheffler, 1990).

l açıl momentum kanalı için tayf durumlarının elimine edilmesi pseudo potansiyelin geçirebilirliğini (transferability) ortadan kaldırılmaksızın biraz değişiklikle başarılabilir. Bu değişiklikler, hem yerel potansiyel olarak farklı bir yarı yerel potansiyel bileşenini kullanmak için olabilir hem de açıl momentum

kanalına karşılık gelen r_1^c kor kesme yarıçapını ayarlamak için olabilir. Bu kesme yarıçapı artışı ile geçirebilme (transferability) kayıp maliyetinde softer potansiyeller elde edilebilir. Bundan dolayı her hangi bir tayf durumunun meydana gelmesinden kaçınılırken optimize edilmelidir (Mete, 2003).

3.3. Toplam Enerji Hesabı

Bir katının elektronik ve yapısal özelliklerini çalışmak sistemin toplam enerjisini değerlendirilmesini gerektirir. Fiziksel özelliklerin çoğu toplam enerjiye yada bu enerjiler arasındaki farklara bağlı olduğu için, her ab-initio hesabı için hayati öneme sahiptir. Örnek olarak, bir kristalin örgü parametresi toplam enerjiyi minimize eden parametredir. Örgü sabitini tahmin etmek için toplam enerji hesaplamalarının bir serisine ihtiyaç vardır. Enerjiye karşı örgü sabiti eğrisi bu hesaplamalardan çıkarılır. Teorik örgü parametresi, enerjinin minimum değerine karşılık geldiği noktadaki değeridir.

Katının toplam Hamiltonyeni, çekirdek ve elektronların koordinatlarına bağlı olarak değiştiğinden, elektronik ve nükleer koordinatlar yoluyla minimize edilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Hesaplama Metodu

Bu tez çalışmasında yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri kullanılarak AgNbO_3 kristali için hem kübik hem de tetragonal fazda, AgTaO_3 kristali içinde kübik fazda elektronik band yapısı ve toplam durum yoğunlukları (DOS), yerel yoğunluk yaklaşımı altında pseudo potansiyel yöntemiyle hesaplanmıştır.

Elektronik band yapıları ve toplam durum yoğunlukları FHIPP98 (Fuchs ve Scheffler) ile Troullier-Martiens (1991) formatında türetilen öz-uyumlu norm-koruyucu pseudo potansiyeller kullanılarak hesaplanmıştır. Elektronik dalga fonksiyonları için düzlem dalga baz setleri kullanılmıştır. Kohn-Sham denklemlerinin çözümleri, ‘‘conjugate gradient minimization method’’ (Payne ve ark., 1992) kullanılarak Abinit yazılımı (Gonze ve ark., 2002) ile yapılmıştır. Hem pseudo potansiyellerin üretiminde hem de band yapısı hesaplamalarında değişim-korelasyon etkileri, yerel yoğunluk yaklaşımı altında Perdew-Wang (PW92) (Perdew ve Wang, 1992) fonksiyonelleri kullanılarak hesaba katılmıştır. Ag atomu için $4d^{10}5s^1$, Nb atomu için $4d^45s^1$, Ta atomu için $6s^25d^3$ ve O atomu için de $2s^22p^4$ durumları gerçek valans elektronları olarak alınmıştır. Hesaplamalar kübik yapı için 5 atomlu birim hücrede ve tetragonal yapı için de 10 atomlu birim hücrede yapılmıştır. Kübik yapıda AgNbO_3 ve AgTaO_3 için Ag atomu (0, 0, 0), Nb ve Ta atomları (1/2, 1/2, 1/2) ve O atomları (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2) ve (0, 1/2, 1/2) konumlarındadır. AgNbO_3 ' ün tetragonal yapısı içinde Ag atomu (0, 1/2, 1/2) ve (1/2, 0, 1/2), Nb atomu (0, 0, 0) ve (1/2, 1/2, 0), O atomu için (0, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 1/2), (0.2782, 0.2218, 0), (0.7218, 0.7782, 0), (0.7782, 0.2782, 0) ve (0.2218, 0.7218, 0) konumlarındadır. Brillouin bölgesinde özel **k** noktalarının üretimi için Monkhorst-Pack(1976) yöntemi ve $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack örgü ağı kullanılmıştır. Band yapısı hesaplamalarında kübik ve tetragonal yapılarda iyi sonuçlar elde etmek için 72k noktasının yeterli olduğunu görülmüştür. Ancak durum yoğunluğu hesaplamalarında kübik yapı için 512k noktası örnek seçilmiştir. Düzlem dalgaların kinetik enerji kesmesi için en iyi değer AgNbO_3 ' ün kübik yapısı için 32 Hartree

ve tetragonal yapısı için 35 Hartree, AgTaO_3 içinde 33 Hartree olduğu toplam enerjinin minimum değerine bakılarak gözlenmiş ve kinetik enerjinin kesme değeri olarak bu enerjiler kullanılmıştır.

4.2. Örgü Parametreleri

Hesaplamalarda ilk adım olarak kristalin örgü parametresi, kristalin toplam enerjisinin kristalin hacmine oranı minimize edilerek hesaplandı. Hesaplanan bu değerler Çizelge 4.1 de gösterilmiştir. Bulunan sonuçlar deneysel ve mevcut teorik örgü sabitleri ile kıyaslandı. Kübik yapılardaki örgü parametrelerini deneysel örgü parametreleriyle kıyasladığımızda hata oranı AgNbO_3 için % -0.035 ve AgTaO_3 için de % 0.16'dır. Tetragonal yapıda % 0.517 (a=b) ve % 1.835 (c) hata oranı görülmektedir. Bu da bizim kullandığımız yöntemlerle hesapladığımız örgü parametrelerinin deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğunu göstermektedir.

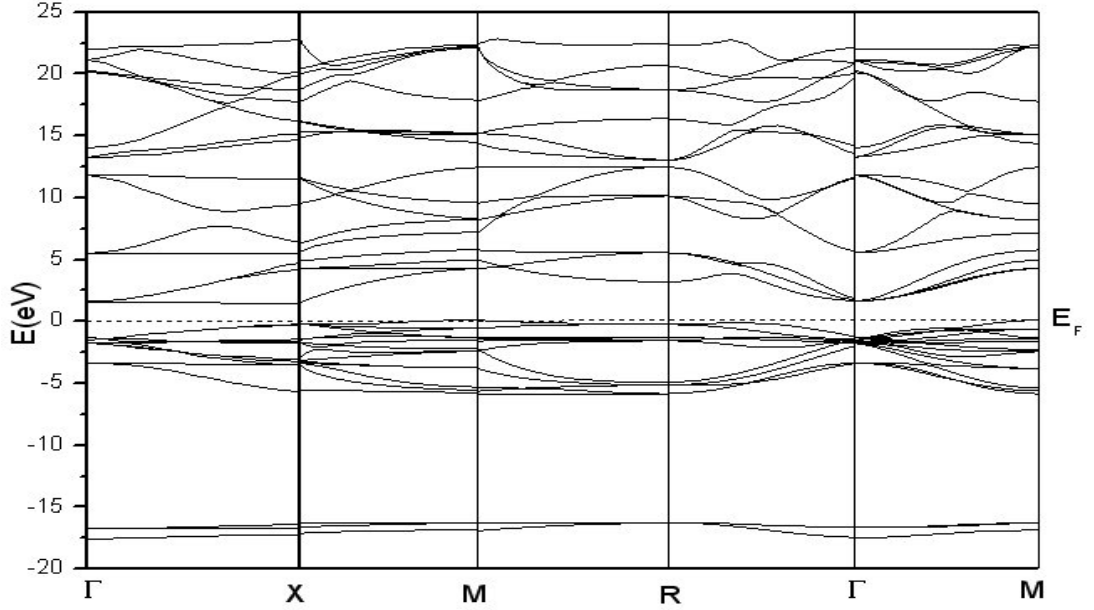
	Kübik yapı		Tetragonal yapı
AgNbO_3	Deneysel değer(Å)	a=b=c=3.9598	a = b = 5.5815 c = 3.9595
	Bu çalışmada(Å)	a=b=c=3.9584	a = b = 5.5525 c = 3.8868
	% Hata	-0.035	0.517(a=b),1.835(c)
	VASP(Å)	a=b=c=7.9088	-
	% Hata	99.7	-
AgTaO_3	Deneysel değer(Å)	a=b=c=3.9480	-
	Bu çalışmada(Å)	a=b=c=3.9545	-
	% Hata	0.16	-

Çizelge 4.1. Kübik ve tetragonal yapıda AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristallerinin örgü parametreleri.

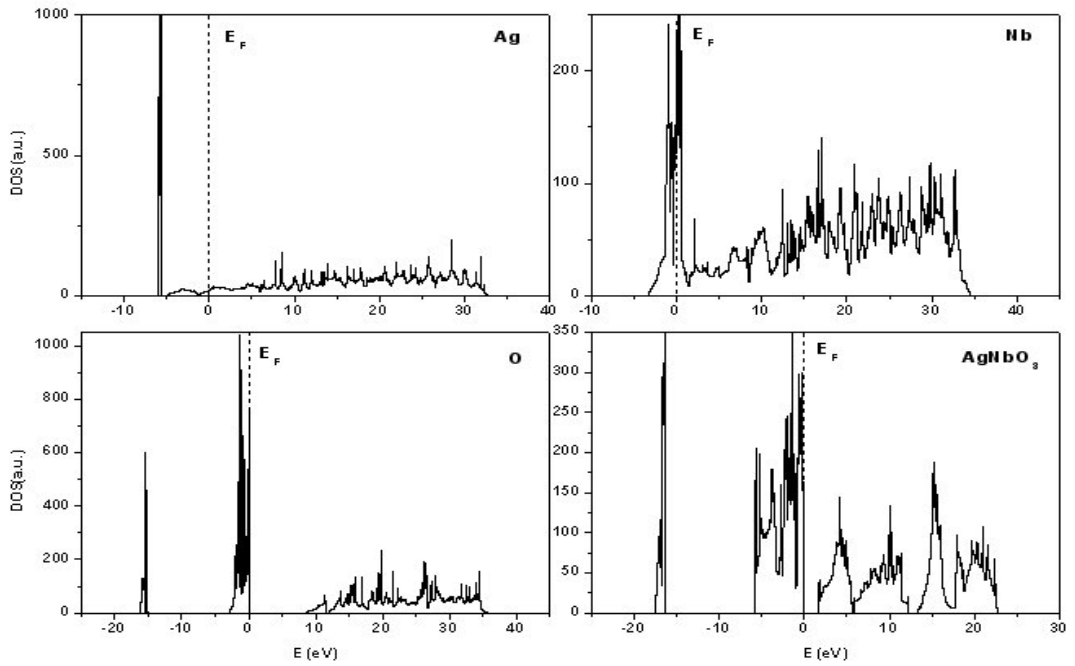
4.3. Elektronik Band Yapısı ve Durum Yoğunluğu

Brillouin bölgesinin yüksek simetrik yönlerinde AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristalinin band yapısı hesaplandı. Fermi seviyesi sıfır enerji seviyesi olarak seçildi

ve şekillerde sıralı noktalar olarak gösterildi. AgNbO_3 'ün kübik yapısı için hesaplanmış elektronik band yapısı şekil 4.1'de, parçalı ve toplam durum yoğunluğu şekil 4.2'de verilmiştir.

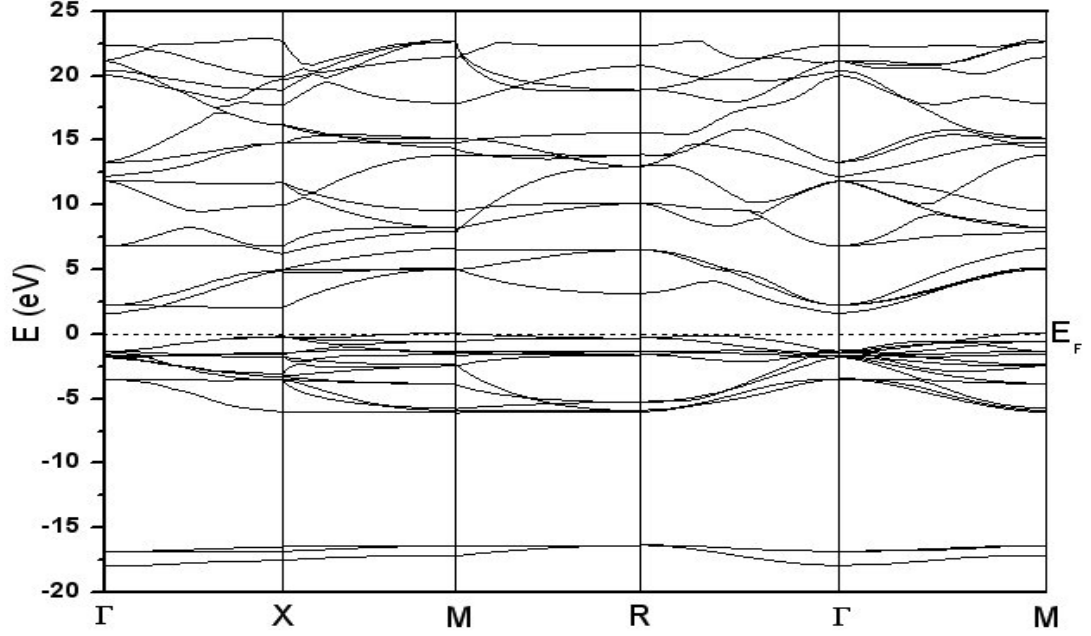


Şekil 4.1. Kübik yapıda AgNbO_3 kristalinin elektronik band yapısı

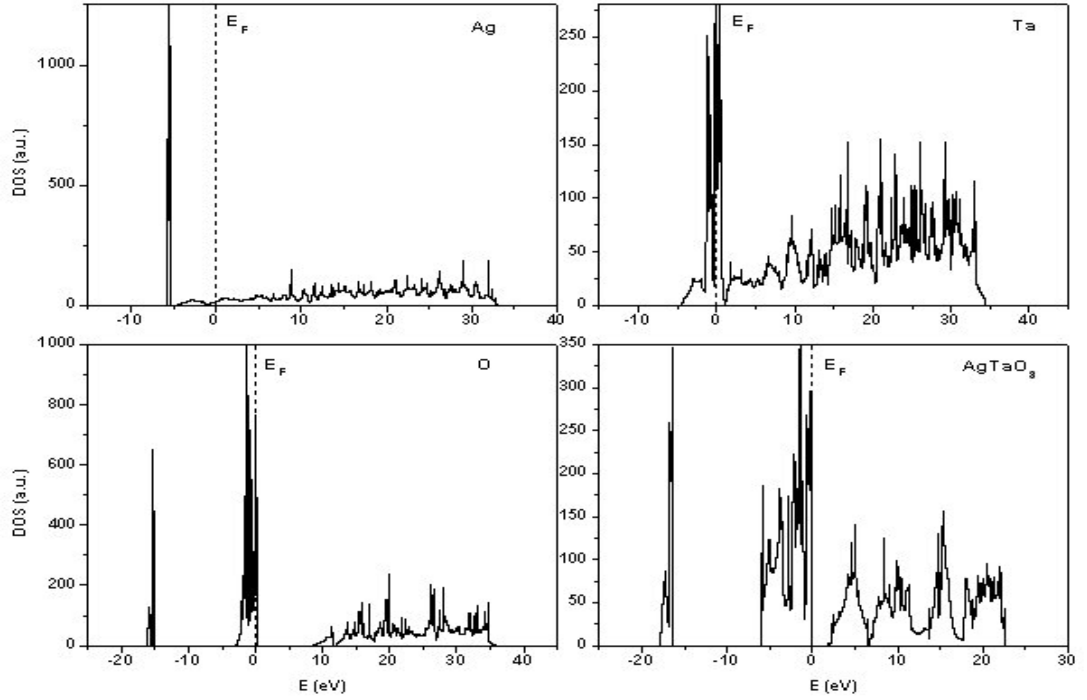


Şekil 4.2. Kübik yapıda AgNbO_3 kristalinin parçalı ve toplam durum yoğunluğu

Benzer şekilde kübik yapıdaki AgTaO_3 için hesaplanmış elektronik band yapısı şekil 4.3’de, parçalı ve toplam durum yoğunluğu şekil 4.4’de verilmiştir.

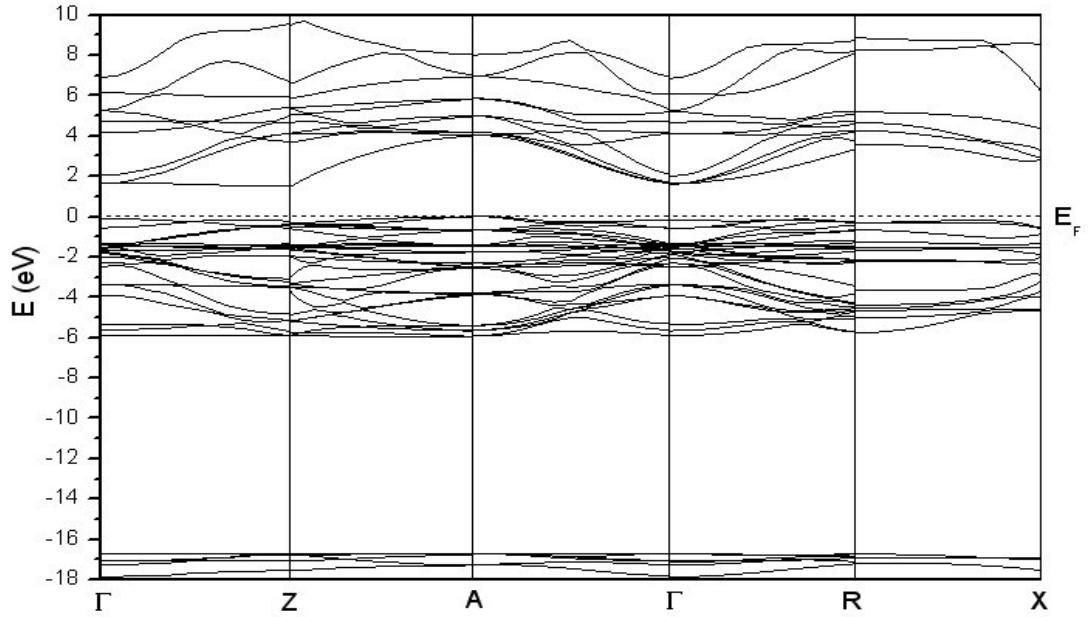


Şekil 4.3. Kübik yapıda AgTaO_3 kristalinin elektronik band yapısı

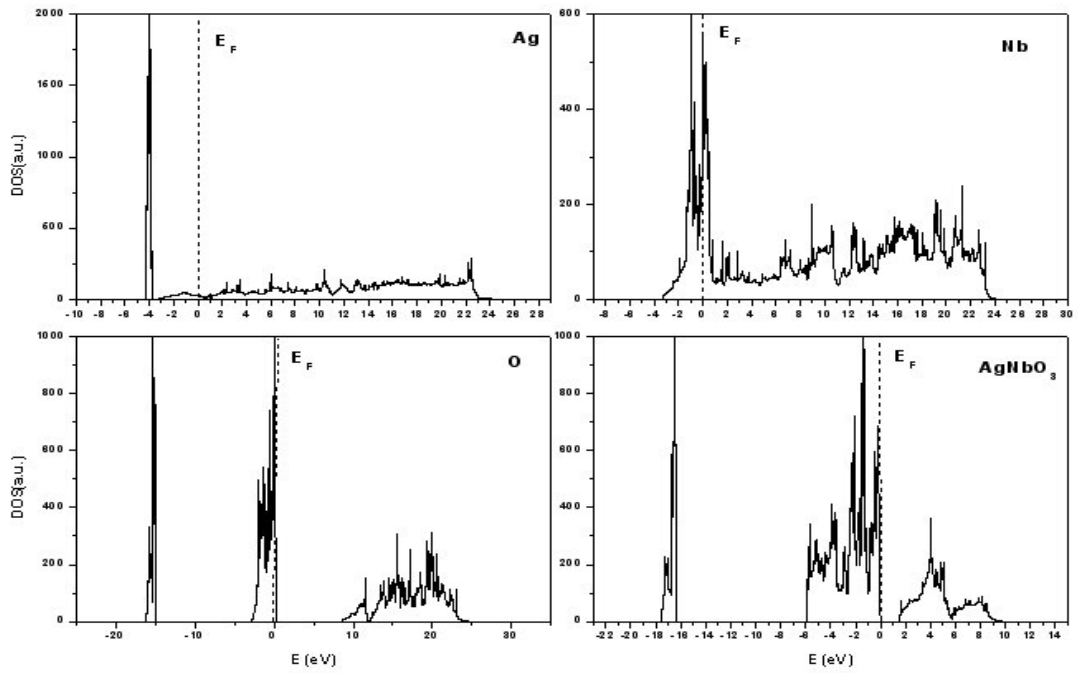


Şekil 4.4. Kübik yapıda AgTaO_3 kristalinin parçalı ve toplam durum yoğunluğu

Tetragonal yapıda AgNbO_3 'ün elektronik band yapısı, parçalı ve toplam durum yoğunlukları sırasıyla şekil 4.5 ve şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.5. Tetragonal yapıda AgNbO_3 kristalinin elektronik band yapısı



Şekil 4.6. Tetragonal yapıda AgNbO_3 kristalinin parçalı ve toplam durum yoğunluğu

Şekil 4.2 ve 4.6'dan görüldüğü gibi AgNbO_3 kristalinin kübik ve tetragonal fazda valans bandı oksijen atomunun $2s$ ve $2p$ orbitalleri ve gümüş atomunun $4d$ orbitalleri tarafından oluşturulurken, iletim bandı niyobyum atomunun $4d$ ve gümüş atomunun $5s$ orbitalleri tarafından oluşturulmaktadır. Paraelektrik kübik fazda AgTaO_3 için hesaplanmış elektronik band yapısı şekil 4.3'de, parçalı ve toplam durum yoğunluğu ise şekil 4.4'de verilmiştir. Benzer şekilde AgTaO_3 kristali için şekil 4.4'den görüldüğü gibi valans bandı oksijen atomunun $2s$ ve $2p$ orbitalleri ve gümüş atomunun $4d$ orbitalleri tarafından oluşturulurken iletim bandı tantal atomunun $5d$ ve gümüş atomunun $5s$ orbitalleri tarafından oluşturulmaktadır.

Valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki enerji farkı yalıtkan ve yarı iletken malzemelerin yasak band aralığını verir. Şekil 4.1 ve şekil 4.3'den görüldüğü gibi AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristalleri dolaylı yasak band aralığına sahiptir. Kübik fazda AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristallerinin valans bandlarının maksimum noktaları 0.072 eV ve 0.075 eV' luk değerlerle M simetri noktasındadır. AgNbO_3 ve AgTaO_3 ' ün iletim bandlarının minimumu Γ simetri noktasında sırasıyla 1.606 eV ve 1.612 eV dir. Dolayısıyla kübik fazda AgNbO_3 ve AgTaO_3 'ün dolaylı band aralıklarının değeri 1.533 eV ve 1.537 eV dir. Tetragonal fazda ise AgNbO_3 ' ün valans bandının maksimum değeri A simetri noktasında 0.042 eV ve iletim bandının minimumu Γ simetri noktasında 1.629 eV değerindedir. Dolayısıyla tetragonal fazda AgNbO_3 'ün dolaylı band aralığının değeri 1.587 eV dir. Valans bandının minimumu ile iletim bandının minimum değeri arasındaki enerji farkı ise doğrudan enerji aralığını verir. Kübik fazda valans bandının minimumu AgNbO_3 ve AgTaO_3 için Γ simetri noktasında -1.329 eV ve -1.295 eV dir. AgNbO_3 ve AgTaO_3 için iletim bandının minimumu yine Γ simetri noktasında 1.606 eV ve 1.612 eV dir. Kübik fazda AgNbO_3 ve AgTaO_3 için doğrudan enerji aralıkları sırasıyla 2.933 eV ve 2.908 eV dir. Tetragonal fazda ise AgNbO_3 kristalinin valans bandının minimumu Γ simetri noktasında -0.121 eV ve iletim bandının minimumu yine Γ simetri noktasında 1.629 eV dir. Tetragonal yapıda doğrudan enerji aralığının değeri 1.750 eV dir. Bu hesaplanan band aralıkları deneysel sonuçlarla kıyaslandığında 2.8 eV (AgNbO_3) ve 3.4 eV (AgTaO_3) (Kato ve ark., 2002) den oldukça küçüktür.

Bunun sebebi DFT hesaplamalarında değiş-tokuş enerjisinin süreksizliğinden kaynaklanmaktadır. Band aralığının deneysel sonuçlarla uyumlu hale getirmek için scissors işlemine gereksinim vardır. Biz bu scissors kaymasını optik özelliklerin hesaplanmasında dikkate aldık.

Şekil 4.1, 4.3 ve 4.5'deki band yapıları birbirine benzemektedir. Şekil 4.1, şekil 4.3'de her iki kristalde en altta yaklaşık -18 eV ile -16 eV arasında oksijenin $2s$ orbitalleri yerleşmiştir. 14 tane valans bandı oksijenin $2p$ ve gümüşün $4d$ orbitleri -5-0 eV arasındadır. Şekil 4.1 ve şekil 4.3'den görüldüğü gibi Γ simetri noktasında 14 valans bandından 4 tanesi üç katlı, bir tanesi de çift katlı dejenere seviyelerine ayrılmıştır. Bu yarılmaları kristal alanı ve oksijenin $2p$ orbitleri arasındaki elektrostatik etkileşimler meydana getirir. AgNbO_3 'ün tetragonal yapısında ise -18 ile -16 eV arasındaki 6 tane valans bandına oksijenin $2s$ orbitleri yerleşmiştir. -6 eV ile 0 eV arasındaki 28 band ise oksijenin $2p$ ile gümüşün $4d$ orbitleri yerleşmiştir. Bu 28 valans bandından 7 tanesi çift katlı dejenere seviyelerine ayrılmıştır. İletim bandı ise niyobyum atomunun $4d$ ve gümüş atomunun $5s$ orbitalleri tarafından oluşturulmaktadır. AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristallerinin parçalı ve toplam durum yoğunlukları Şekil.4.2, 4.4 ve 4.6 incelendiğinde üç bandın işgal edildiği ve iki bandın ise doldurulmadığı görülmektedir. En düşük enerji seviyesinde O $2s$ orbitalleri oksijen atomunun elektronları tarafından doldurulmuştur. Yaklaşık olarak -6 eV ile -3 eV enerji aralığındaki bandı O $2p$ orbitallerinden oluşmaktadır. -3 eV ile 0 enerji aralığında ise O $2p$ ve Ag $4d$ hibrip orbitalleri tarafından oluşturulan bu bandlar oksijen ve gümüş atomlarının elektronları tarafından doldurulur. İletim bandının en düşük enerjileri AgNbO_3 için Nb $4d$ ve AgTaO_3 için Ta $5d$ bandları elektronlar tarafından doldurulmamıştır. İletim bandının daha yüksek enerjileri ise Ag $5s$ bandları vardır ve bu bandlar elektronlar tarafından işgal edilmemişlerdir.

4.4. Optik Özellikler

Bir kristalin optiksel tepkisi frekansa bağlı kompleks dielektrik fonksiyonu ile belirlenebilir (Akkuş, 2007).

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (4.1)$$

Kompleks dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\varepsilon_1(\omega)$ ve sanal kısmı $\varepsilon_2(\omega)$ istenilen tüm tepki bilgilerini içerir. Çünkü dielektrik fonksiyonun reel $\varepsilon_1(\omega)$ ve sanal $\varepsilon_2(\omega)$ bileşenleri Kramers-Kronig bağlantılarıyla birbiriyle ilişkilidirler.

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \oint_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \oint_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

(4.2) denklemini genelde tensör formundadır ve dielektrik tensörü 2-ranklı 9 bileşenli bir tensördür.

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Bir katının optik özellikleri, üzerine gelen ışıktan kaynaklanan zamana bağlı elektromanyetik pertürbasyona elektronların verdiği tepki olduğundan, bir katının optik özelliklerini hesaplamak, optik tepki fonksiyonu yani kompleks dielektrik fonksiyonunu hesaplamak demektir. Eğer dielektrik tensörünün bileşenlerinin sanal kısımları

$$lm\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} lm\varepsilon_{xx} & lm\varepsilon_{xy} & lm\varepsilon_{xz} \\ lm\varepsilon_{yx} & lm\varepsilon_{yy} & lm\varepsilon_{yz} \\ lm\varepsilon_{zx} & lm\varepsilon_{zy} & lm\varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

bilinirse Kramers-Kronig (Denk. 4.2) bağıntıları ile reel bileşenlerde hesaplanabilir.

Çeşitli kristal simetrierinden dolayı dielektrik tensörünün (Denk.4.3) maksimum 6 bağımsız bileşeni vardır (Nye, 1957). Kübik (izotropik veya optik eksenli olmayan) kristaller için köşegen bileşenleri birbirine eşittir. Dolayısıyla kübik kristallerde dielektrik tensörünün tek bağımsız bileşeni vardır:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon$$

Tetragonal, altıgen ve trigonal gibi tek optik eksenli sistemlerde dielektrik tensörünün sadece köşegen elemanları vardır ve ikisi birbirine eşit olup 2 bağımsız bileşen vardır:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$$

Ortorombik kristaller (iki optik eksenli) için köşegen elemanları birbirinden farklıdır ve 3 bağımsız bileşeni vardır:

$$\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$$

Monoklinik (iki optik eksenli) kristallerde köşegen olmayan bileşenlerde vardır ve bağımsız bileşen sayısı 4 dür:

$$\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx}$$

Son olarak triklinik (iki optik eksenli) sistemlerde ise tüm bileşenler vardır ve bağımsız bileşen sayısı 6'dır:

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx}, \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx}, \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy}, \varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$$

Kompleks dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\varepsilon_1(w)$ ve sanal kısmı $\varepsilon_2(w)$ yardımıyla kırılma indisi $n(w)$, sönüm katsayısı $k(w)$, soğurma katsayısı $\alpha(w)$, yansıtma $R(w)$ ve enerji-kayıp fonksiyonu $-\text{Im}(\varepsilon^{-1}(w))$ hesaplanabilir.

Kırılma indisi $n(w)$ ve sönüm katsayısı $k(w)$ dielektrik tensörü bileşenleri yardımıyla şu şekilde belirleniyor:

$$n(w) = (1/\sqrt{2}) \left[\varepsilon_1(w) + \sqrt{\varepsilon_1^2(w) + \varepsilon_2^2(w)} \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

$$k(w) = (1/\sqrt{2}) \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(w) + \varepsilon_2^2(w)} - \varepsilon_1(w) \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

Sogurma katsayısı:

$$\alpha(w) = \sqrt{2}w \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(w) + \varepsilon_2^2(w)} - \varepsilon_1(w) \right]^{1/2} \quad (4.7)$$

Yansıtma özelliği dielektrik tensörü yardımıyla şu şekilde hesaplanabilir:

$$R(w) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon(w)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(w)} + 1} \right)^2 \quad (4.8)$$

Son olarak enerji kayıp fonksiyonu $\varepsilon_1(w)$ ve $\varepsilon_2(w)$ 'ye bağlı olarak tanımlanabilir:

$$-\text{Im}(\varepsilon^{-1}(w)) = \frac{\varepsilon_2(w)}{\varepsilon_1^2(w) + \varepsilon_2^2(w)} \quad (4.9)$$

4.4.1. Toplam Kuralı ve Valans Elektronlarının Etkin Sayısı

Sogurma süreci hakkında bilgi veren iki toplam kuralı vardır (Pines, 1963). Bunlardan N_{eff} birim hücre başına düşen valans elektronlarının etkin sayısını verir. Diğeri ise ϵ_{eff} , etkin optik dielektrik sabitidir ve sıfır ile E_0 enerji aralığındaki bandlar arası geçişlerin optik fonksiyona yaptığı katkıyı belirler.

$$N_{eff}(E) = \frac{2m\epsilon_0}{\pi\hbar^2 e^2 N_a} \int_0^{E_0} \epsilon_2(E) E dE \quad (4.10)$$

$$\epsilon_{eff}(E) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{E_0} \epsilon_2(E) E^{-1} dE \quad (4.11)$$

(4.10) denklemindeki N_a , kristaldeki atomların yoğunluğu e ve m sırasıyla elektronun yükü ve kütesidir. ϵ_0 ise boş uzayın geçirgenliğidir.

4.4.2. Scissors Yaklaşımı

Kohn-Sham denklemleri sistemin temel durum özelliklerini belirlemek içindir ve hesaplamalara katılan işgal edilmemiş iletim bandlarının hiçbir fiziksel anlamı yoktur. Bu bandlar tek-parçacık durumları olarak optik özellik hesaplamalarında kullanıldığında bir band aralığı problemi ortaya çıkar: optik sogurma çok düşük enerjilerde başlar (Hughes ve Sipe, 1996). Bu nedenle öz uyumlu temel durum enerjilerinin uyarılmış spektruma uygulanması öz-enerji düzeltmesi gerektirir (Wang ve Klein, 1981).

Öz-enerji etkilerini hesaba katmak için geliştirilen yaklaşımlardan biri *scissors* yaklaşımıdır (Hughes ve Sipe, 1996).

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) - e\vec{r} \cdot \vec{E} \quad (4.12)$$

Burada $V(\vec{r})$ etkin periyodik potansiyel, \vec{r} konum vektörü ve $\vec{E} = -\vec{A}/c$ elektrik alanıdır. Scissors yaklaşımıyla band aralığına gelecek düzeltme (4.12) denkleminin bir ek ile gösterilebilir (Hughes ve Sipe, 1996):

$$\tilde{H} = H + V_s \quad (4.13)$$

$$V_s = \Delta \sum_{c\vec{k}} |c\vec{k}\rangle \langle c\vec{k}| \quad (4.14)$$

Burada toplam, tüm \vec{k} ' lar ve c iletim bandları üzerindedir ve Δ band aralığı düzeltmesiyle ilgili sabit enerji kaymasıdır. $|c\vec{k}\rangle$ ise, uyarılmamış $H_0 = p^2/2m + V(\vec{r})$ Hamiltonyeninin tek parçacık öz-fonksiyonudur.

Scissors yaklaşımı olmadan (4.12) denkleminin elde edilen lineer tepki, hız matris elemanları cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\chi_{ij}^{(1)}(-w, w) = \frac{e^2}{\hbar\Omega} \sum_{nm\vec{k}} f_{nm}(\vec{k}) \frac{v_{nm}^i(\vec{k}) v_{nm}^j(\vec{k})}{w_{nm}^2(w_{nm}(\vec{k}) - w)} \quad (4.15)$$

Burada v_{nm} şu şekilde tanımlıdır:

$$\vec{v} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{r}, H] \quad (4.16)$$

Scissors operatörü de hesaba katıldığında hız, Denk. 4.13'deki Hamiltonyen ile belirlenecektir.

$$\tilde{v} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{r}, \tilde{H}] = \frac{i}{\hbar} \{[\vec{r}, H] + [\vec{r}, V_s]\} \quad (4.17)$$

Dolayısıyla buradan elde edilecek yeni lineer tepki aşağıdaki gibi olacaktır (Hughes ve Sipe, 1996):

$$\tilde{\chi}_{ij}^{(1)}(-w, w) = \frac{e^2}{\hbar\Omega} \sum_{nm\vec{k}} f_{nm}(\vec{k}) \frac{v_{nm}^i(\vec{k}) v_{nm}^j(\vec{k})}{w_{nm}^2 [w_{nm}(\vec{k}) + (\Delta/\hbar)(\delta_{mc} - \delta_{nc}) - w]} \quad (4.18)$$

Burada Kronecker deltalar iletim durumlarını gösterir. Denk. 4.15 ve Denk. 4.18 karşılaştırıldığında scissors yaklaşımı yapılırken gereken tek şeyin şu dönüşümü gerçekleştirmek olduğu görülür:

$$w_{nm} \rightarrow w_{nm} + \frac{\Delta}{\hbar} (\delta_{mc} - \delta_{nc}) \quad (4.19)$$

Aynı yöntemle scissors yaklaşımı daha yüksek mertebeden tepkilere de rahatlıkla uygulanabilir (Akkuş, 2007).

4.5. AgNbO₃ ve AgTaO₃ Kristallerinin Optik Özellikleri

Bu tez çalışmasının bu bölümünde de yine yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri ve bu yöntemlerle üretilen Pseudo potansiyeller kullanılarak hem AgNbO₃'ün kübik ve tetragonal fazdaki optik özellikleri hem de kübik fazda AgTaO₃ kristalinin optik özellikleri incelenmiştir. Yine optik özelliklerin incelenmesinde de Troullier-Martiens tipinde üretilen pseudo potansiyeller kullanılarak yerel yoğunluk yaklaşımı altında Abinit yazılımı kullanılmıştır. Kohn-Sham denklemleri sadece temel durum özelliklerinin belirlediğinden işgal edilmemiş seviyeleri hesaba katmanın bir anlamı yoktu, ama optik özelliklerin hesaplanması için iletim bandlarının da hesaba katılması gereklidir. Band aralığı problemini gidermek için *scissors* yaklaşımı kullanılmıştır. *Scissors kayması* $\Delta = E_{aralir}^{deney} - E_{aralir}^{LDA}$

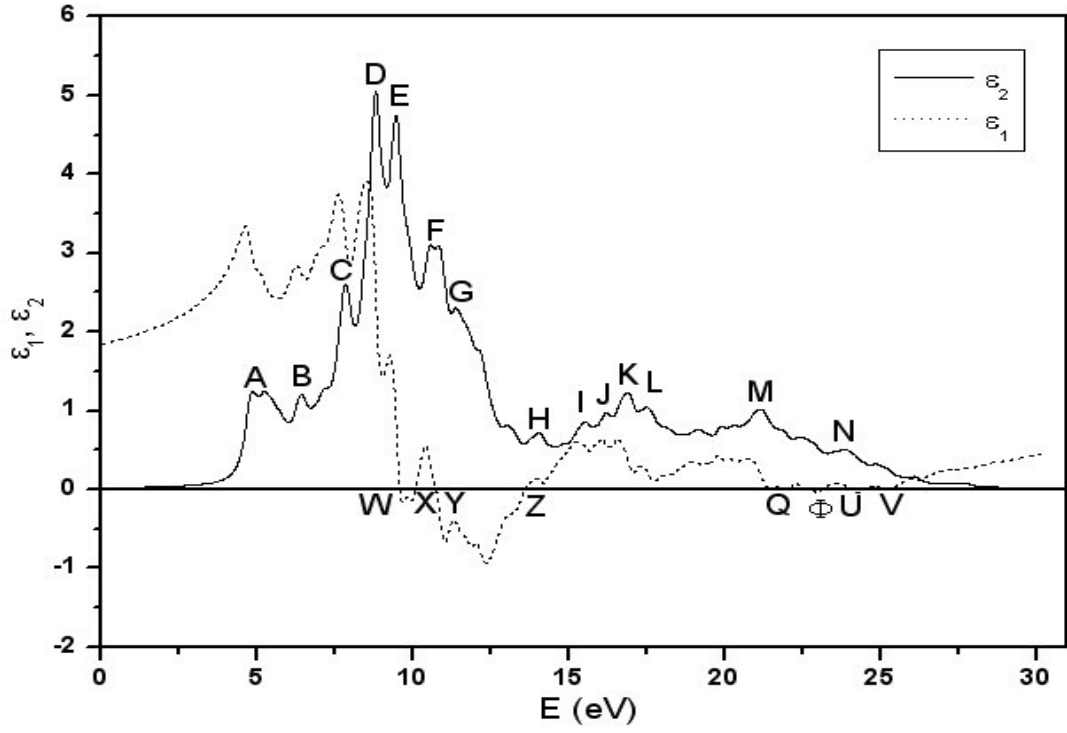
formülünden kübik fazda AgNbO_3 için 0.136 eV ve AgTaO_3 için de 0.492 eV alınmıştır.

4.5.1. Dielektrik Fonksiyonun Reel ve Sanal Kısımları

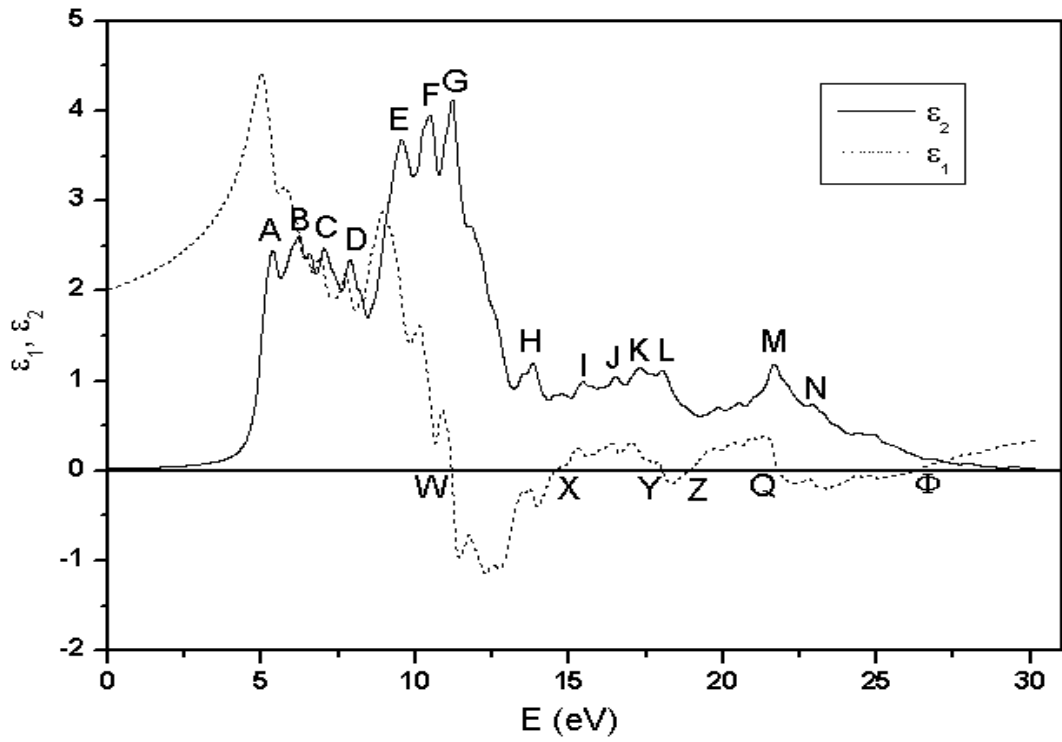
Paraelektrik kübik fazda AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristallerinin, tetragonal fazda AgNbO_3 kristali için hesaplanan, foton enerjisine bağlı lineer dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri şekil 4.7, şekil 4.8, şekil 4.9 ve şekil 4.10'da gösterilmiştir. Şekil 4.7'den görüldüğü gibi AgNbO_3 kristalinin paraelektrik kübik yapıda dielektrik fonksiyonunun reel kısmı ϵ_1 , $W=9.55$ eV, $X=10.12$ eV, $Y=10.69$ eV, $Z=13.58$ eV, $Q=21.25$ eV, $\Phi=23.25$ eV, $U=23.93$ eV ve $V=25.52$ eV enerji değerlerinde sıfır olmaktadır. Şekil 4.8'de AgTaO_3 için $W=11.13$ eV, $X=14.44$ eV, $Y=18.02$ eV, $Z=18.93$ eV, $Q=21.17$ eV ve $\Phi=26.38$ eV enerji değerlerinde sıfır olmaktadır. Tetragonal yapıda AgNbO_3 kristalinin dielektrik fonksiyonunun reel kısmı ϵ_1 sadece c-kristal eksenini yönünde iki noktada $W=9.64$ eV ve $X=12.53$ eV enerji değerlerinde sıfır olmaktadır. ϵ_1 'in sıfır olduğu bu noktalar yansımaların azaldığı noktalardır. ϵ_1 'in sıfırdan büyük olduğu yerlerde malzeme dielektrik özellik gösterir ve sıfırdan küçük olduğu yerlerde malzeme bir metal gibi davranır.

Şekil 4.7'de AgNbO_3 için ϵ_2 deki maksimum pik değeri yaklaşık 8.78 eV, Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktası M de $O 2p$ durumundan $Nb 4d$ durumuna geçişi belirtiyor. Şekil 4.8'de AgTaO_3 için ϵ_2 nin maksimum pik değeri yaklaşık 11.19 eV dir ve M noktasında $O 2p$ durumundan $Ta 5d$ durumuna geçişi belirler. Bu geçişleri diğer pikler takip ediyor. Şekil 4.9 ve şekil 4.10'da tetragonal fazda AgNbO_3 'ün dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı ϵ_2 'nin maksimum pik değerleri a ve c-kristal eksenleri yönünde sırasıyla 8.90 eV ve 8.66 eV dir.

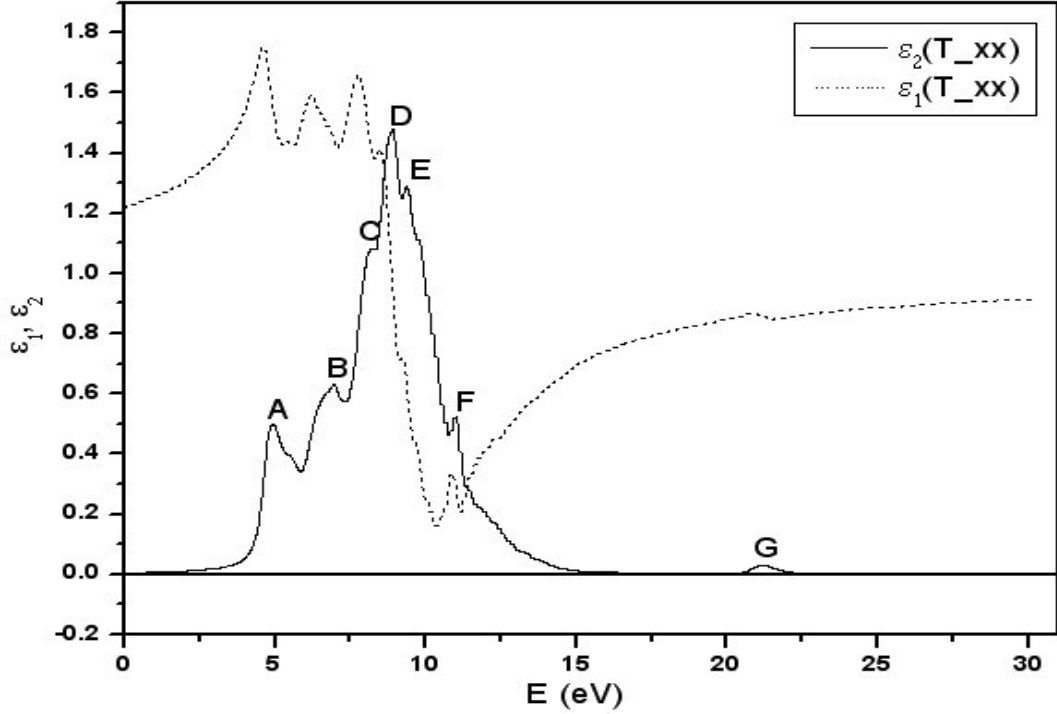
AgNbO_3 kristalinin kübik ve tetragonal fazda dielektrik fonksiyonun reel kısmı ϵ_1 , 0–4.62 eV ve 25.42 eV den sonraki bölgede, AgTaO_3 içinde 0–5 eV ile 26.38 eV den sonraki bölgede foton enerjisinin artmasıyla artış göstermektedir ve bu da normal dispersiyondur.



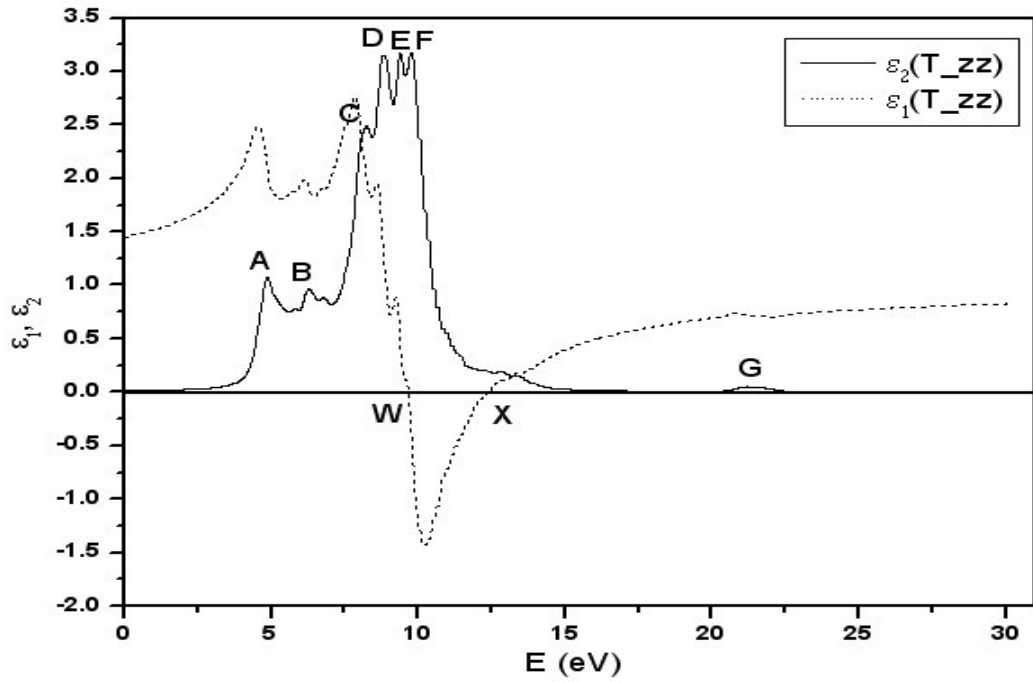
Şekil 4.7. Kübik fazda AgNbO_3 için dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri



Şekil 4.8. Kübik fazda AgTaO_3 için dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri



Şekil 4.9. Tetragonal yapıda AgNbO₃ için a-kristal ekseni yönünde dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri



Şekil 4.10. Tetragonal yapıda AgNbO₃ için c-kristal ekseni yönünde dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri

Şekil 4.7 ve şekil 4.8'den görüldüğü gibi paraelektrik kübik fazda AgNbO_3 ve AgTaO_3 için 0–3.3 eV enerji aralığı yüksek geçirgenlik karakterine sahiptir. Şekil 4.9 ve şekil 4.10'da tetragonal fazda AgNbO_3 'ün a ve c-kristal eksenleri yönünde sırasıyla 0–2 eV ve 0–2.9 eV enerji aralıkları yüksek geçirgenlik karakterine sahiptir. Bu enerji aralıklarında soğurma yoktur ve yansımalar vardır. Paraelektrik kübik yapıda AgNbO_3 için 3.3–4.81 eV enerji aralığında AgTaO_3 içinde 3.3–5.33 eV enerji aralığında hem güçlü soğurma vardır hem de yansıma da artış gözlenmektedir. Tetragonal yapıda AgNbO_3 için a-kristal eksen yönünde 2–4.93 eV enerji aralığında ve c-kristal eksen yönünde 2.9–4.82 eV enerji aralığında da soğurma ve yansımalar vardır.

Şekil 4.7, şekil 4.8, şekil 4.9 ve şekil 4.10'da foton enerjisine bağlı olarak dielektrik fonksiyonunun sanal kısımlarının pik değerleri çizelge 4.2 ve çizelge 4.3 verilmiştir. Bu pikler valans bandından iletim bandına elektronik geçişlere karşılık gelmektedir. Çünkü birleşik DOS ε_2 ile orantılı bir fonksiyondur ve ε_2 de gözlenen pikler, birleşik DOS'daki yoğunluk olasılığının yüksek olduğu noktalara karşılık gelir.

Çizelge 4.2. Paraelektrik kübik fazda AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristallerinin dielektrik fonksiyonunun sanal kısımlarının pik değerleri

Pikler(eV)							
ε_2	A	B	C	D	E	F	G
AgNbO_3	4.83	6.42	7.83	8.81	9.44	10.51	11.37
AgTaO_3	5.33	6.19	7.05	7.90	9.55	10.46	11.13

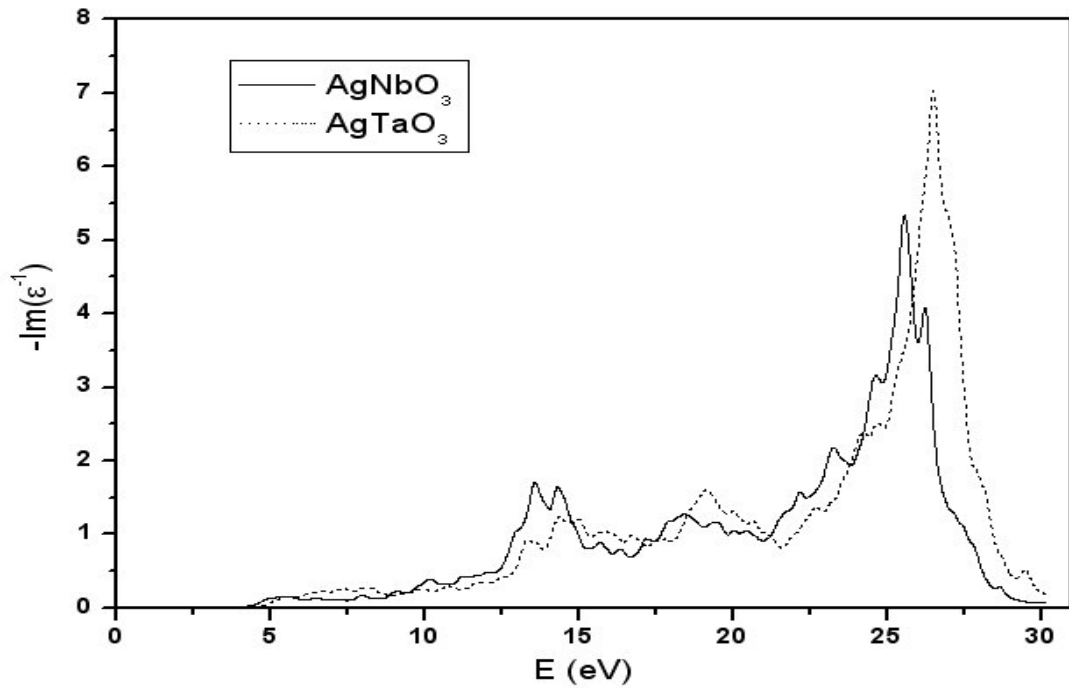
Pikler(eV)							
ε_2	H	I	J	K	L	M	N
AgNbO_3	14.04	15.45	16.20	16.88	17.45	21.15	23.93
AgTaO_3	13.86	15.40	16.49	17.27	18.02	21.66	22.97

Çizelge 4.3. Tetragonal yapıda AgNbO_3 kristalinin a ve c-kristal eksenleri yönünde dielektrik fonksiyonunun sanal kısımlarının pik değerleri

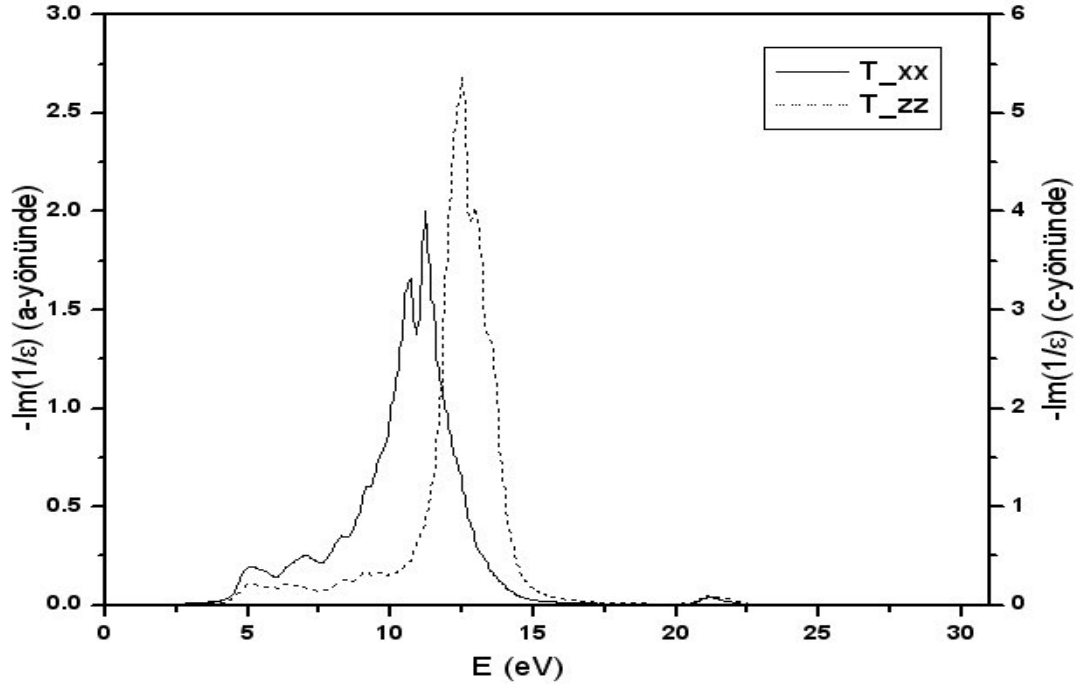
ε_2	Pikler(eV)						
	A	B	C	D	E	F	G
a-kristal ekseni	5.05	7.07	8.39	8.92	9.45	11.12	21.42
c-kristal ekseni	4.97	6.49	8.05	8.92	9.43	9.83	21.43

4.5.2. Enerji Kayıp Fonksiyonu

Denk 4.9 kullanarak AgNbO_3 ve AgTaO_3 için hesaplanan enerji kayıp fonksiyonları şekil 4.11 ve şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.11. Kübik fazda AgNbO_3 ve AgTaO_3 için enerji kayıp fonksiyonu



Şekil 4.12. Tetragonal fazda AgNbO_3 'ün a ve c-kristal eksenleri yönünde enerji kayıp fonksiyonu

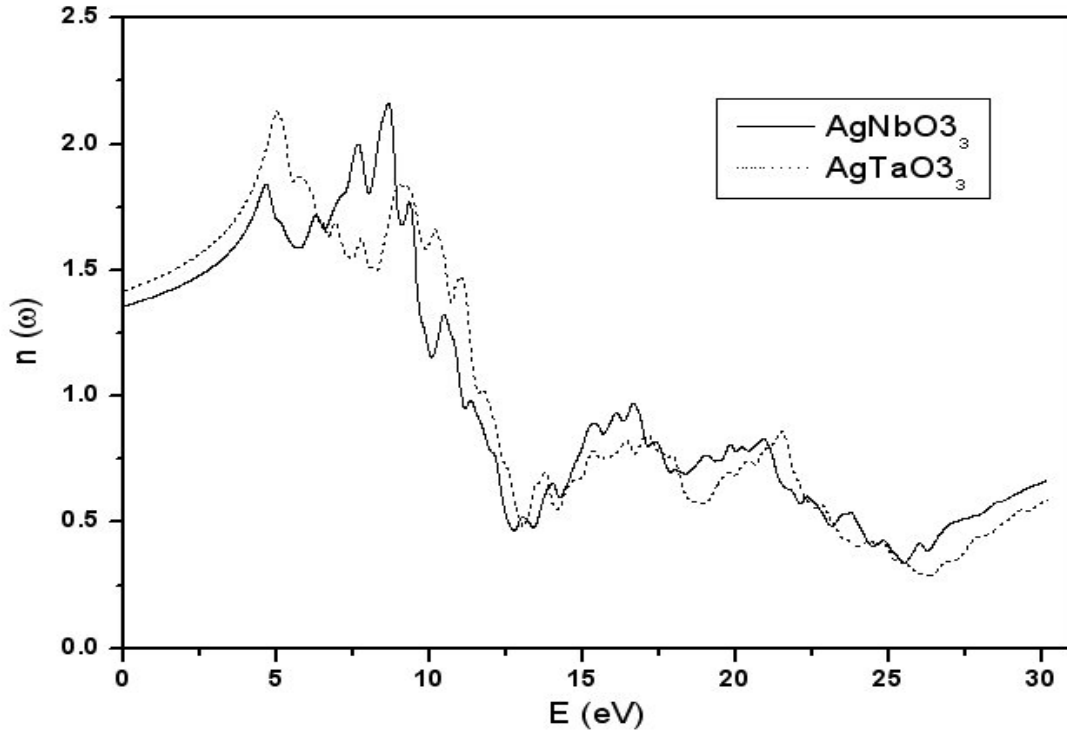
Enerji kayıp fonksiyonu materyali geçen hızlı elektronların enerji kaybını tanımlar. Enerji kayıp fonksiyonundaki keskin maksimumlar valans elektronlarının kollektif titreşimleri ile ilişkilidir. Şekil 4.11'den görüldüğü gibi kübik yapıda AgNbO_3 'ün enerji kayıp fonksiyonunun maksimumu yaklaşık 25.59 eV dir. Bu değer şekil 4.7'deki V noktasının enerji değerine çok yakın bir değerdir. AgTaO_3 'ün enerji kayıp fonksiyonunun maksimum değeri de yaklaşık olarak 26.50 eV dir ve bu değer şekil 4.8'deki Φ noktasının enerji değeriyle neredeyse çakışmaktadır. Burada ki diğer pikler de yaklaşık olarak şekil 4.7 ve şekil 4.8'deki ϵ_1 'in sıfır olduğu noktalara karşılık gelmektedir. Tetragonal yapıda AgNbO_3 'ün a-kristal eksen yönünde enerji kayıp fonksiyonunun maksimum pik değeri 11.20 eV ve diğer ikinci büyük pik değeri 10.66 eV dir. Tetragonal fazda AgNbO_3 'ün a-kristal eksen yönünde dielektrik fonksiyonun reel kısmı hiçbir noktada sıfır değerine sahip değildir fakat a-kristal eksen yönünde enerji kayıp fonksiyonunun bu iki büyük pik değerleri şekil 4.9'daki ϵ_1 'in iki minimum noktasıyla hemen hemen çakışmaktadır. c-kristal eksen yönünde ise enerji kayıp fonksiyonunun maksimum pik 12.50 eV

dir. c-kristal ekseni yönündeki bu değerde şekil 4.10'deki X noktası ile çakışmaktadır. Yani bu noktalar materyaller için metalik özellik den dielektrik özelliğe geçişleri gösteriyor.

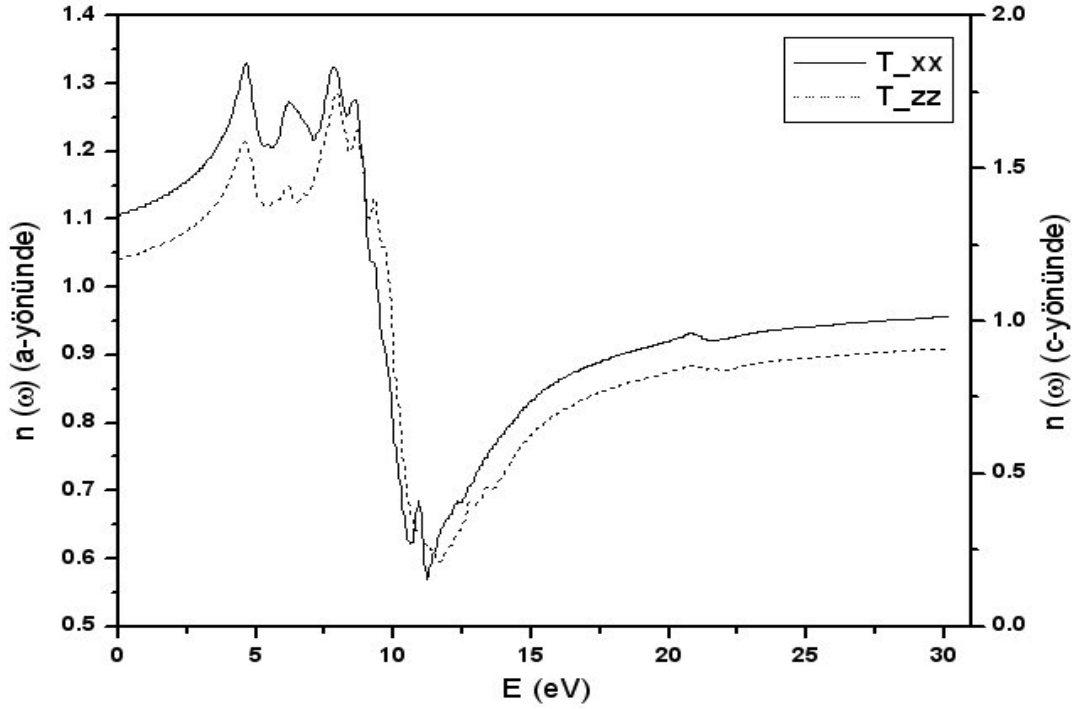
4.5.3. Kırılma İndisi

Denk. 4.5 kullanılarak paraelektrik kübik fazda AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristalleri için ve tetragonal fazda AgNbO_3 kristali için foton enerjisine ve dalga boyuna bağlı olarak hesaplanan kırılma indisleri sırasıyla şekil. 4.13 ve şekil 4.14'de gösterilmiştir.

Şekil 4.13'den görüldüğü gibi paraelektrik kübik fazda AgNbO_3 için 0–4.65 eV arasındaki bölgede foton enerjisine bağlı olarak kırılma indisi artmaktadır ve bu bölge normal dispersiyon bölgesidir. AgTaO_3 için 0–5 eV arasındaki bölge normal dispersiyon bölgesidir.



Şekil 4.13. Kübik yapıda AgNbO_3 ve AgTaO_3 için kırılma indisi

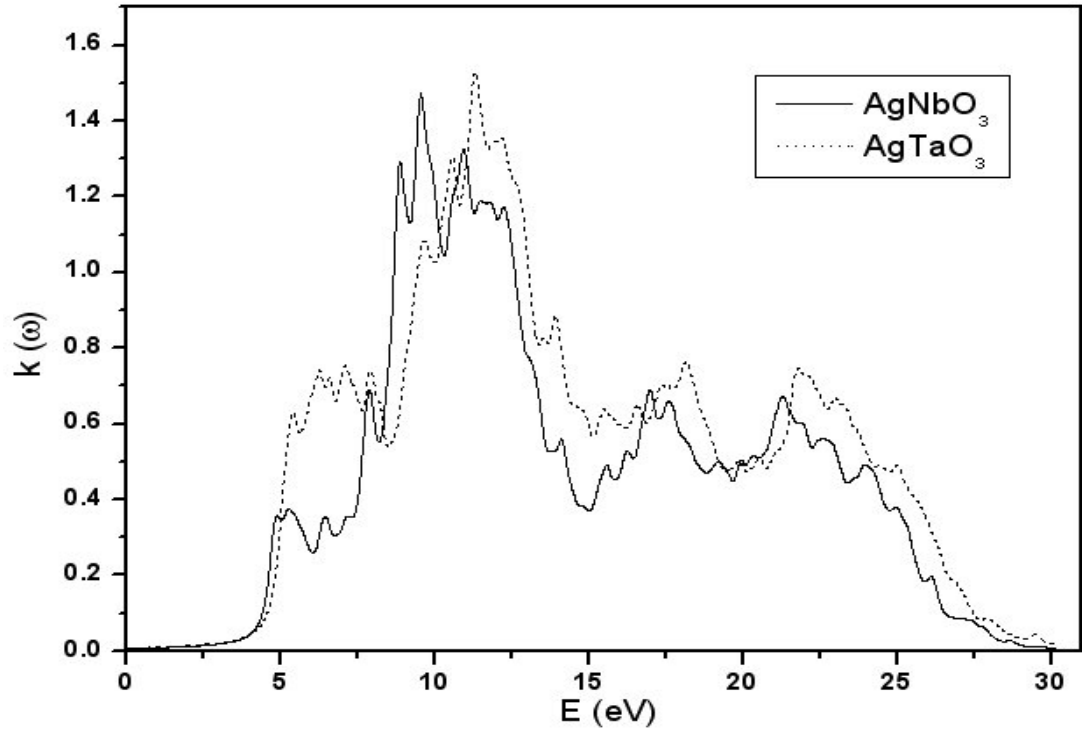


Şekil 4.14. Tetragonal yapıda AgNbO_3 'ün a ve c-kristal eksenleri yönünde kırılma indisi

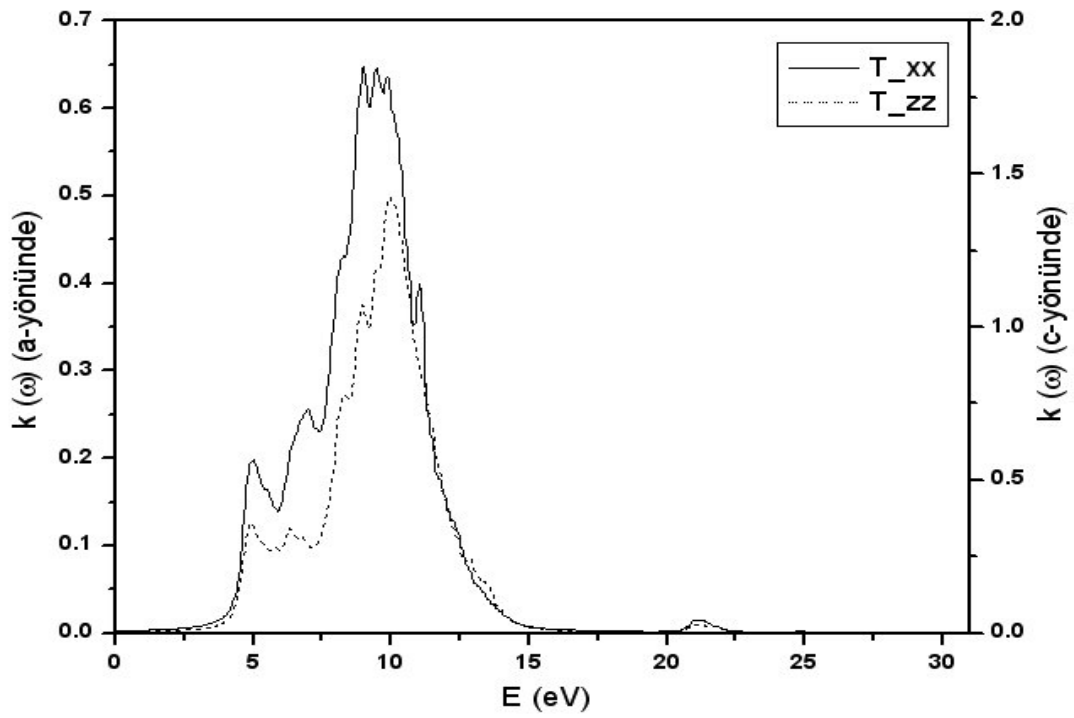
Ayrıca AgNbO_3 ve AgTaO_3 için 26.27 eV den sonra da foton enerjisine bağlı olarak kırılma indisi artmaktadır ve normal dispersiyon gözlenmektedir. Şekil 4.14'de tetragonal fazda AgNbO_3 için her iki kristal eksen yönünün de 0–4.61 eV arasındaki bölge normal dispersiyon bölgesidir. a ve c-kristal eksenleri yönünde sırasıyla 11.26 eV ve 11.68 eV den sonraki bölgelerde de foton enerjisine bağlı olarak kırılma indisi artmaktadır ve normal dispersiyon gözlenmektedir. Diğer bölgelerde ise hem normal hem de anormal dispersiyon gözlenmektedir.

4.5.4. Sönüm Katsayısı

Denk. 4.6 kullanılarak AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristalleri için hesaplanmış sönüm katsayıları şekil 4.15 ve şekil 4.16'da verilmiştir.



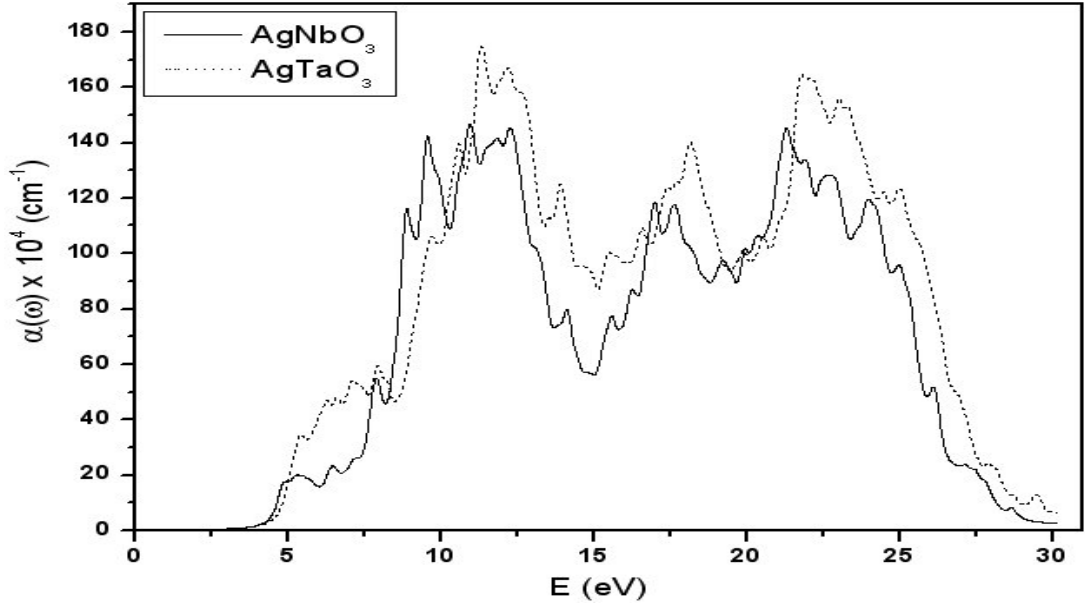
Şekil 4.15. Kübik yapıda AgNbO_3 ve AgTaO_3 için sönüm katsayısı



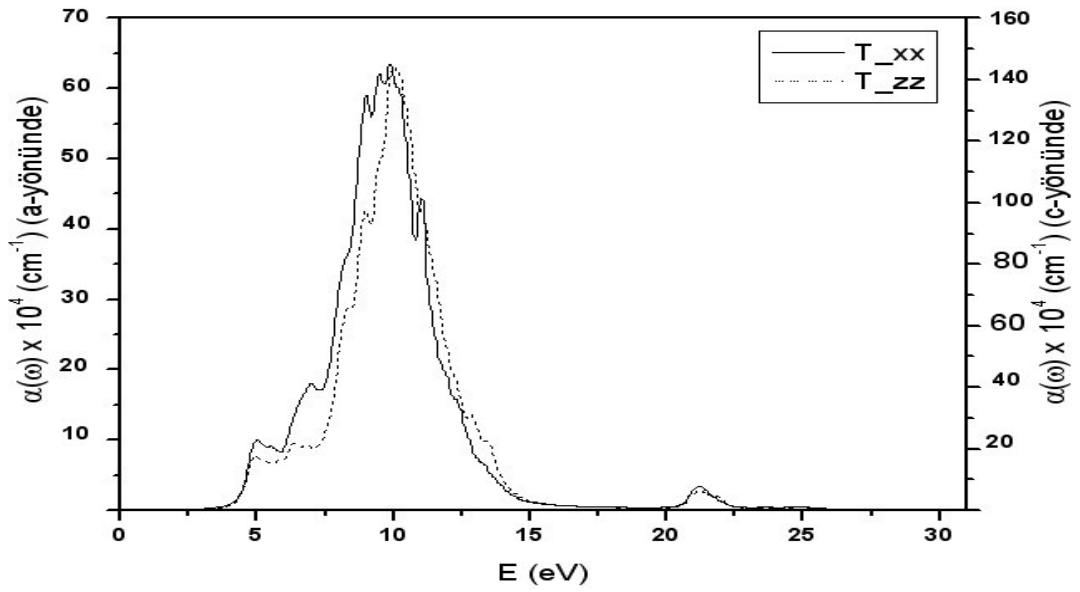
Şekil 4.16. Tetragonal yapıda AgNbO_3 'ün a ve c- kristal eksenleri yönünde sönüm katsayısı

4.5.5. Soğurma Katsayısı

AgNbO₃ ve AgTaO₃ kristalleri için Denk. 4.7 kullanılarak soğurma katsayıları hesaplandı ve şekil 4.17 ve şekil 4.18’de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Kübik yapıda AgNbO₃ ve AgTaO₃ için soğurma katsayıları

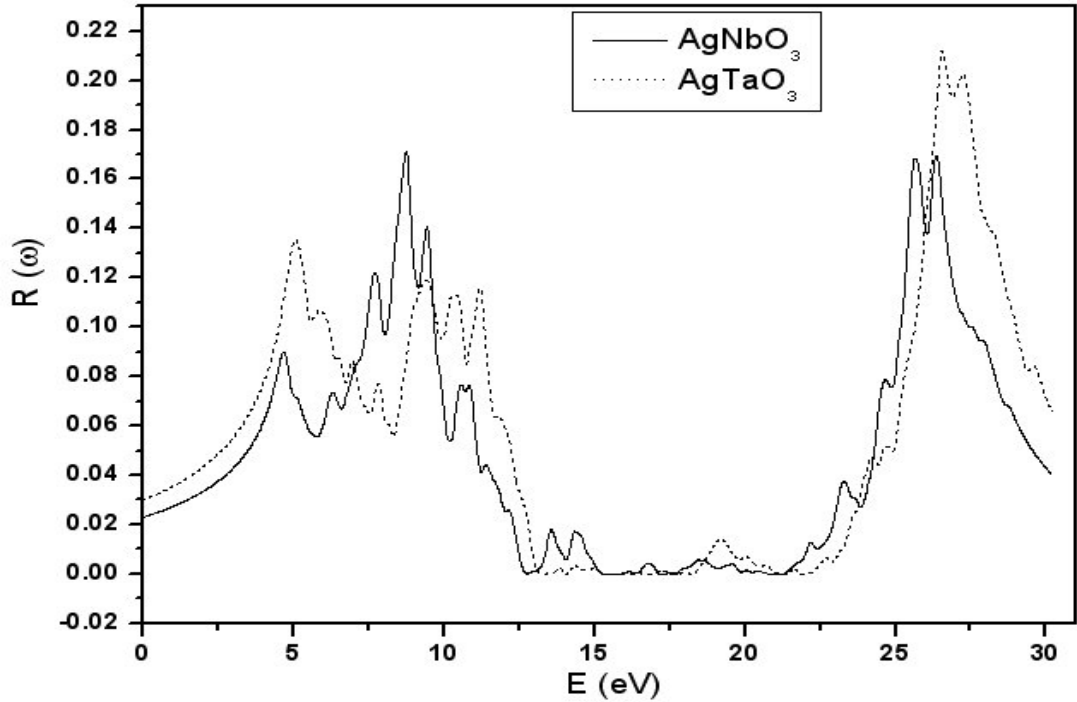


Şekil 4.18. Tetragonal yapıda AgNbO₃'ün a ve c- kristal eksenleri yönünde soğurma katsayıları

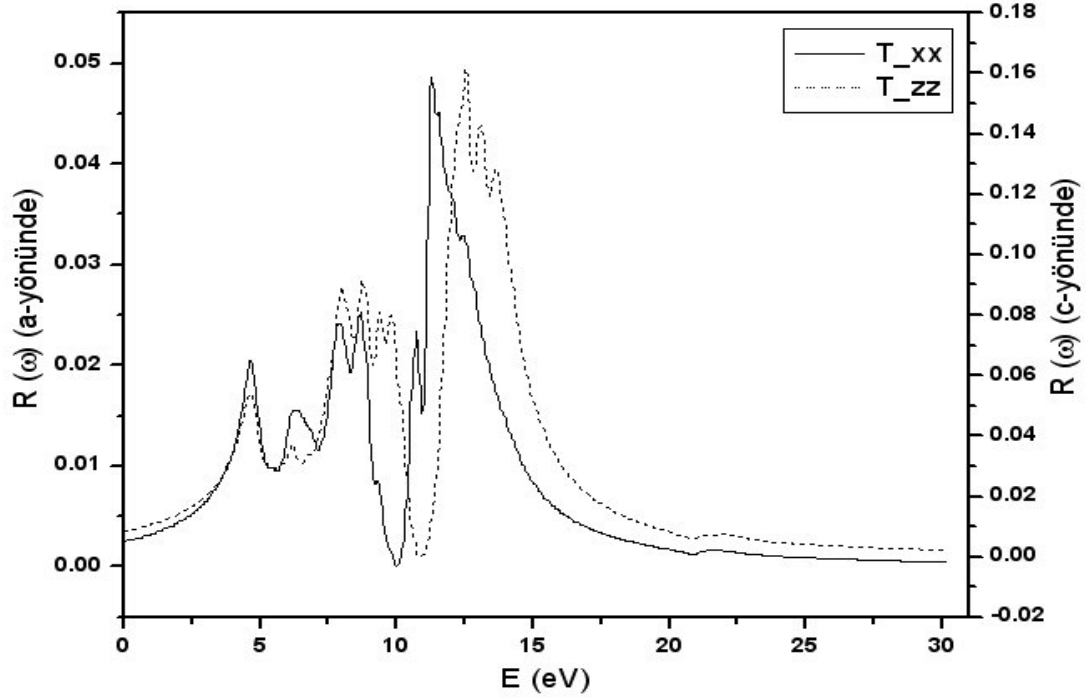
Şekil 4.17'den de görüldüğü gibi bu pikler soğurmalarla karşılık gelmektedir ve paraelektrik kübik fazda AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristalleri için 3.75 eV, Γ' daki soğurma kenarı başlangıcıdır ve $O 2p$ den $Nb 4d$ 'ye ve $O 2p$ den $Ta 5d$ ' geçişi ifade ediyor. Her iki kristal için 3.75–5.33 eV enerji aralığı çok güçlü bir soğurma bölgesine karşılık gelmektedir. Ayrıca, AgNbO_3 için 6.0–9.55 eV arası soğurmanın çok hızlı arttığı bölgelerdir. AgTaO_3 için 8.40–11.31 eV arasındaki bölge soğurmanın çok hızlı artış gösterdiği bölgedir. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi tetragonal fazda her iki kristal eksen yönünde 3.90 eV soğurma kenarı başlangıcıdır ve 3.90–4.97 eV arasındaki bölgede soğurmanın hızla arttığı bölgedir. a ve c- kristal eksenleri yönünde soğurmanın en hızlı artış gösterdiği bölgeler sırasıyla 5.92–9.01 eV ve 7.17–10.01 eV enerji aralığındaki bölgelerdir.

4.5.6. Yansıtıcılık

Denk. 4.8 kullanılarak AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristalleri için hesaplanmış yansıtıcılıklar Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.19. Kübik yapıda AgNbO_3 ve AgTaO_3 için hesaplanmış yansıtıcılıklar



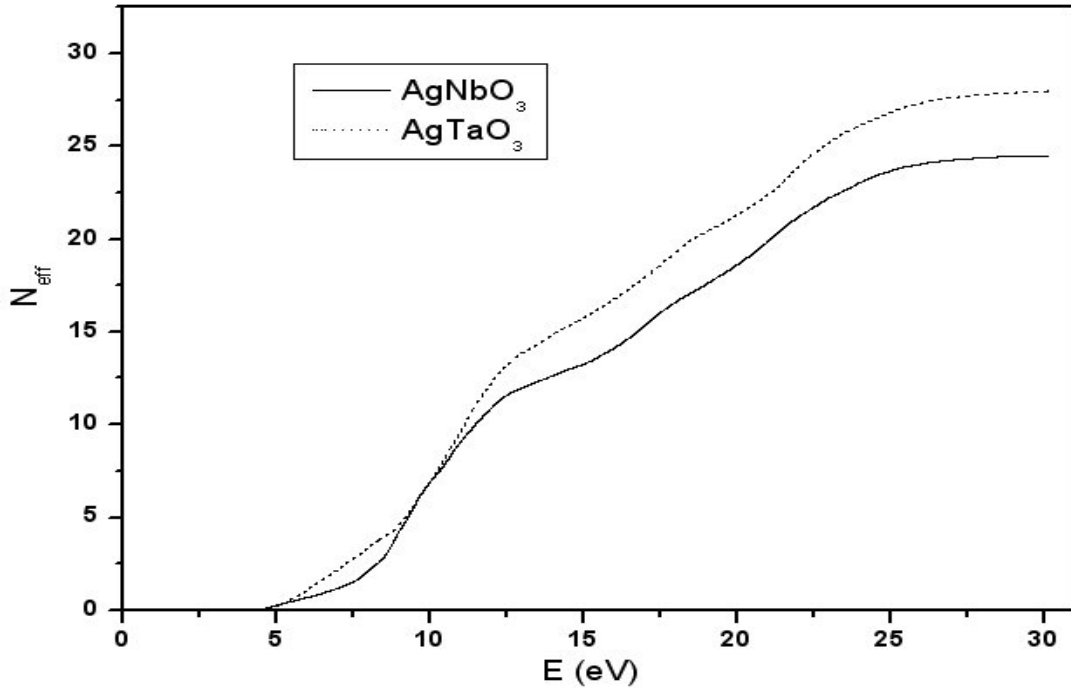
Şekil 4.20. Tetragonal yapıda AgNbO_3 'ün a ve c- kristal eksenleri yönünde hesaplanmış yansıtıcılıklar

Şekil 4.19'dan görüldüğü gibi AgNbO_3 için 0–4.65 eV arasında yansıtıcılık hızla artmaktadır ve 4.65–10.86 eV arasındaki bölge ile 24.62–27.98 eV arasındaki bölge AgNbO_3 için yansıtıcılık bölgesidir. AgTaO_3 için 0–5.12 eV enerji aralığında yansıtıcılık artmaktadır ve 5.12–11.20 eV arasındaki bölge ve 24.73–28.21 eV arasındaki bölgeler yansıtıcılık bölgeleridir. Tetragonal yapıda a ve c- kristal eksenleri yönünde 0–4.61 eV enerji aralığında yansıtıcılık artmaktadır. a-kristal eksenini yönünde 4.61–12.44 eV enerji aralığı ve c-kristal eksenini yönünde 4.61–13.62 eV enerji aralığındaki bölgeler yansıtıcılık bölgeleridir.

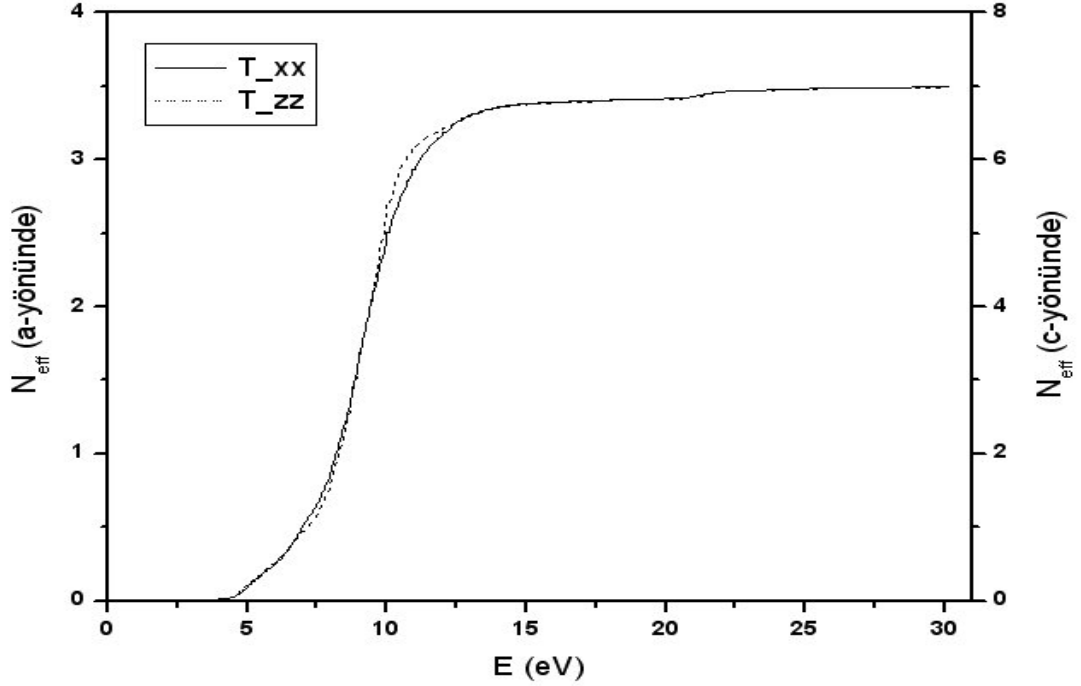
4.5.7. Valans Elektronlarının Etkin Sayısı ve Toplam Kuralı

Denk. 4.10 ve Denk. 4.11 ile verilen toplam kuralları kullanılarak N_{eff} ve ϵ_{eff} belirlenebilir. N_{eff} birim hücre başına düşen elektronların etkin sayısıdır. ϵ_{eff} ise etkin optik dielektrik sabitidir ve sıfır ile E_0 enerji aralığındaki bandlar arası

geçişlerin optik fonksiyona yaptığı katlıyı belirler. AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristalleri için hesaplanmış N_{eff} ve ε_{eff} grafikleri şekil 4.21, şekil 4.22, şekil 4.23 ve şekil 4.24’de verilmiştir. Şekil 4.21’den de görüldüğü gibi paraelektrik kübik fazda valans elektronlarının etkin sayısı N_{eff} yaklaşık olarak 4.71 eV’de sıfırdır ve daha sonra hızla artmakta ve yaklaşık 25 eV’de doyuma ulaşmaktadır. Bunun anlamı paraelektrik kübik yapıda AgNbO_3 ve AgTaO_3 için dip seviyedeki valans orbitallerinin bandlar arası geçişlere katkıda bulunduğunu gösterir. Tetragonal yapıda a ve c- kristal eksenleri yönünde N_{eff} yaklaşık 4.0 eV’de sıfırdır ve daha sonra hızla artmakta ve 15.46 eV de doyuma ulaşmaktadır. Tetragonal yapıda ise, dip seviyelerdeki orbitaller bandlar arası geçişlere katkı yapmamaktadır. Çünkü dip seviyedeki valans bandı ile fermi enerjisinin üzerindeki en yakın iletim bandı arasındaki enerji farkı yaklaşık 20 eV dir. Bu da dip seviyedeki orbitallerin bandlar arası geçişlere katkıda bulunmadığını gösterir.



Şekil 4.21. Kübik yapıda AgNbO_3 ve AgTaO_3 için hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayısı N_{eff}

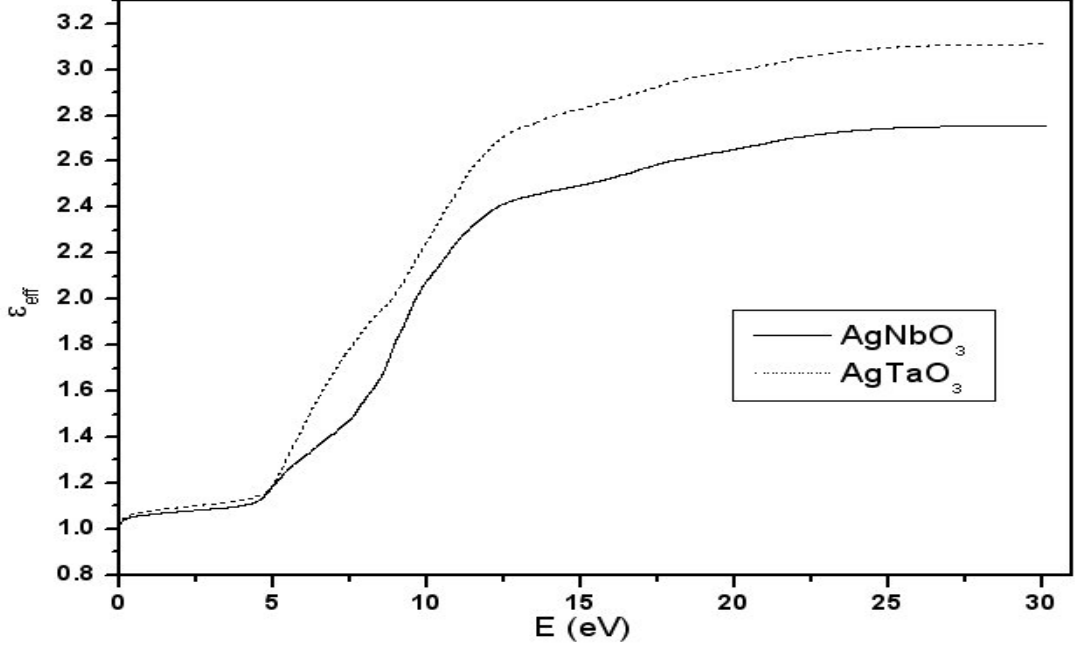


Şekil 4.22. Tetragonal yapıda AgNbO_3 'ün a ve c- kristal eksenleri yönünde hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayısı N_{eff}

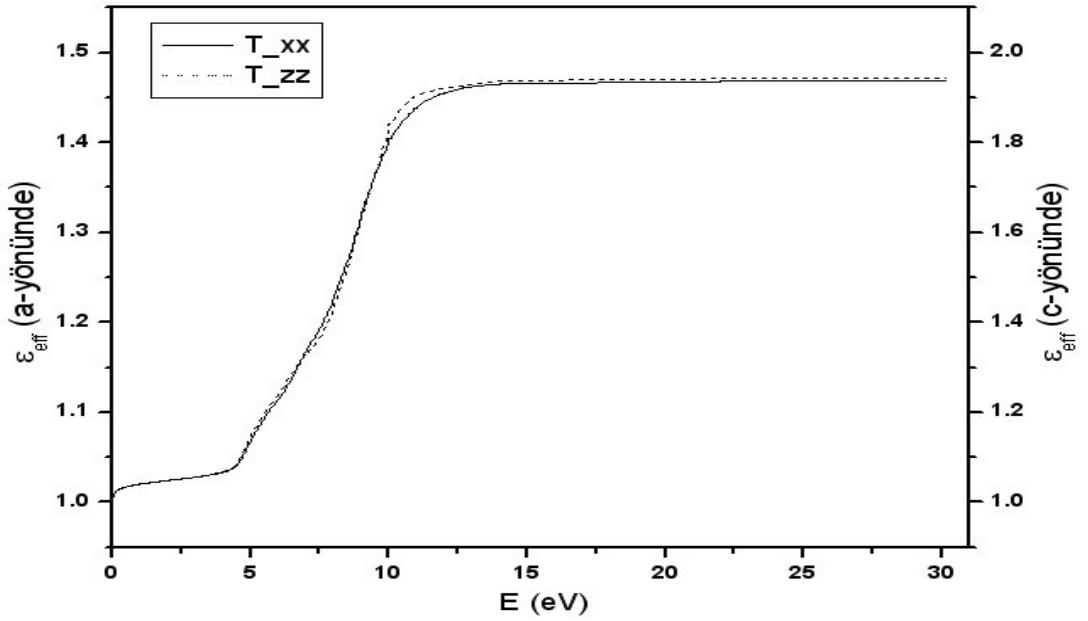
AgNbO_3 ve AgTaO_3 için foton enerjisine bağlı olarak elde edilen ε_{eff} eğrileri iki bölgeye ayrılabilir. Paraelektrik kübik yapıda ilk bölge yaklaşık olarak 4.8 eV den 12 eV foton-enerji aralığına kadar hızlı bir yükselişle karakterize edilebilir. İkinci bölge 12 eV den sonra biraz daha düz ve daha yavaş artıyor ve 25 eV'de doyumuna ulaşıyor. Bunun anlamı ε_{eff} 'ye en büyük katkıyı yaklaşık olarak 4.8 eV ve 12 eV'de bandlara karşılık gelen geçişler yapmaktadır (yani yaklaşık olarak %80 oranında bir katkı sağlıyor). Tetragonal yapıda 4.26 eV ile 13.40 eV enerji aralığı çok hızlı bir şekilde artmaktadır. ε_{eff} 'ye en büyük katkıyı 4.26 eV ile 13.40 eV enerji aralığında bandlara karşılık gelen geçişler yapmaktadır.

$E > E_0$ foton-enerji değerinde optik geçişlerin statik dielektrik fonksiyonuna yaptığı katkı, ε_{eff} 'in maksimum değeri ile şeffaf bölgede ölçülen kırılma indisinin karesi n^2 ile belirlenir. $\delta\varepsilon = n^2 - \varepsilon_{eff}$ 'in sıfırdan farklı olması şunu gösterir (AgNbO_3 için $\delta\varepsilon = 0.1$ ve AgTaO_3 için $\delta\varepsilon = 0.07$) : valans bandındaki elektronların kutuplanabilirliklerinin statik dielektrik sabitine katkısından başka, valans

elektronlarının altında, enerjileri $E > E_0$ olan elektronlarında katkısı göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 4.23. Kübik yapıda AgNbO_3 ve AgTaO_3 için hesaplanmış etkin optik dielektrik sabiti ϵ_{eff}



Şekil 4.24. Tetragonal yapıda AgNbO_3 'ün a ve c- kristal eksenleri yönünde hesaplanmış etkin optik dielektrik sabiti ϵ_{eff}

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri kullanılarak ilk defa AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristallerin elektronik ve optik özellikleri temel prensiplere dayanan ABİNİT yazılım programı kullanılarak aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır:

1. AgNbO_3 kristalinin paraelektrik kübik ve tetragonal, AgTaO_3 kristalinin ise paraelektrik kübik fazda örgü parametreleri hesaplanmıştır. Her iki kristalinde örgü parametreleri deneysel sonuçlar ile uyum içinde olduğu görülmüştür.
2. AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristallerinin paraelektrik kübik fazda ve tetragonal fazda toplam ve parçalı durum yoğunlukları (DOS, JDOS) hesaplanmış ve DOS ve JDOS'un enerjiyle değişimi incelenmiştir.
3. AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristallerinin paraelektrik kübik fazda ve tetragonal fazda yüksek simetri yönlerindeki elektronik band yapısı hesaplanmış ve optik geçişler belirlenmiştir. AgNbO_3 kristalinin valans bandını oksijen atomunun $2s$ ve $2p$ orbitalleri ve gümüş atomunun $4d$ orbitalleri tarafından oluşturulmuştur. İletim bandı ise Nb atomunun $4d$ ve gümüş atomunun $5s$ orbitalleri tarafından oluşmaktadır. AgTaO_3 içinde valans bandını O'nin $2s$ ve $2p$ ve Ag'nin $4d$ orbitalleri tarafından oluşturulurken iletim bandını Ta atomunun $5d$ ve Ag atomunun $5s$ orbitalleri tarafından oluşturulduğu gözlenmiştir.
4. AgNbO_3 ve AgTaO_3 kristallerinin dolaylı band aralığına sahip kristaller olduğu görülmüştür. Kübik yapıdaki AgNbO_3 ve AgTaO_3 için band aralığı sırasıyla 1.565 eV ve 1.532 eV dir. Tetragonal yapıdaki AgNbO_3 için ise 1.621 eV bulundu. Bu

değerler LDA'nın yasak enerji aralığını küçük hesaplamasından dolayı deneysel değerlerden oldukça küçüktür.

5. AgNbO_3 kristalinin kübik ve tetragonal ve AgTaO_3 kristalinin ise kübik fazda tüm optik fonksiyonları yani; foton enerjisine bağlı lineer dielektrik tensörünün reel (ϵ_1) ve sanal (ϵ_2) bileşenleri, enerji kayıp fonksiyonu $-\text{Im}(1/\epsilon)$, kırılma indisi $n(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$, yansımaya katsayısı $R(\omega)$ ve soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$, valans elektronlarının etkin sayısı N_{eff} ve etkin optik dielektrik sabiti ϵ_{eff} hesaplanmış ve yorumlanmıştır.

AgNbO_3 kristalinin ortorombik ve monoklinik ve AgTaO_3 kristalinin tetragonal, monoklinik ve rombohedral fazlarında elektronik band yapısı ve optik özellikleri yeterince incelenmemiştir. Aynı zamanda bu iki malzeme bulk olarak alınarak da elektronik ve optik özellikleri incelenebilir. Bunların dışın her iki malzemenin lineer olmayan optik özellikleri de araştırılabilir.

Yapılan bu tez çalışmasının sunulduğu toplantılar ve yayınlar:

1. Ş. Şimşek, S. Çabuk, İlk Prensipl Yöntemiyle AgNbO_3 Kristalinin Elektronik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Türk Fizik Derneği, 24. Uluslararası Fizik Kongresi, 28–31 Ağustos 2007.
2. Ş. Şimşek, S. Çabuk, Paraelektrik fazdaki AgTaO_3 kristalinin elektronik ve optik özelliklerinin incelenmesi: Ab initio hesabı, 14. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, 2 Kasım 2007.
3. Ş. Şimşek, S. Çabuk, First-principles studies of the electronic structure and optical properties of AgBO_3 (B=Nb, Ta) in the paraelectric phase, Central European Journal of Physics, (basılacak).

KAYNAKLAR

- AKKUŞ, H., 2007, SbSI Kristalinin Elektronik Ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Uygulanması, ADANA, 113s.
- ABDULLAH, N, A, 2004, Finite-temperature properties of complex perovskites from first principles calculations, University of Arkansas, 145s.
- AULBUR, WG, JONHSON, L., AND WILKINS, JW., 2000. Quasiparticle Calculations In Solids. Solid State Physics. 54: 1–231.
- CEPERLEY, D. M, AND ALDER, B. J., 1980. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett. 45: 566 – 569.
- COHEN, R, E., KRAKAUER, H., 1990. Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO₃: Linearized-augmented-plane-wave total-energy calculations, Phys. Rev. B 42: 6416 – 6423.
- FRANCOMBE, M.H., AND LEWIS, G., 1958. Structural and Electrical Properties Of Silver Niobate and Silver Tantalite. Acta Cryst, 11: 175–178.
- FUCHS, M., SCHEFFLER, M., 1999. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. Comput. Phys. Commun., 119: 67-98.
- GONZE, X., BEUKEN, M., CARACAS, R., DETRAUX, F., FUCHS, M., RIGNANESE, G. M., SINDIC, L., VERSTRATE, M., ZERAH, G., JOLLET, F., TORRENT, M., ROY, A., MIKAMI, M., GHOSEZ, P., RATY, J, Y., ALLAN, D.C., 2002. First-principles computation of material properties: the ABINIT software Project. Computational Materials Science, 25: 478–492. URL <http://www.abinit.org>
- GRINBERG, I and ROPPE, A.M., 2003. Ab initio study of silver niobate. Fundamental Physics of Ferroelectrics. 667: 130–138.
- HAMANN, D. R., 1989. Generalized Norm-Conserving Pseudopotentials, Phys. Rev. B 40, 2980 – 2987.
- HOHENBERG, P, AND KOHN, SHAM. 1964. Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136, B864 - B871.

- HUGHES, J. L. P., AND SIPE, J. E., 1996 Calculation Of Second-Order Optical Response In Semiconductors. *Phys. Rev. B*, 53: 10751–10763.
- JONA, F and SHIRANE, G., 1993. *Ferroelectric Crystals*. Dover Publications, Inc. 397s.
- KANIA, A., 2001. Dielectric properties of $\text{Ag}_{1-x}\text{A}_x\text{NbO}_3$ (A:K, Na and Li) and $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ solid solutions in the vicinity of diffuse phase transtions. *J.Phys.D:Apply.Phys.*, 34: 1447-1455.
- KANIA, A., ROLEDER, K and LUKASZEWSKI, M., 1984. The Ferroelectric Phase in AgNbO_3 . *Ferroelectrics*. 52: 265–269.
- KANIA, A and ROLEDER, K., 1984. Ferroelectricity in $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ solid solutions. *Ferroelekctric lett.* 2: 51–54.
- KATO, H., KOBAYASKI, H., and KUDO, A., 2002. Role of the Ag^+ in the Band Structures and Perovskite Structure. *J.Phys. Chem. B*, 106: 12441–12447.
- KLEINMAN, L, AND BYLANDER, D. M., 1988. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* 48: 1425 – 1428.
- KOHN, S, AND SHAM,L.J.,1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140: A1133 - A1138.
- KUGEL, G. E., FANTANO, M. D., HAFID, M., ROLEDAR, K., KANIA, A. and PAWELCZYK, M., 1987. A Raman Study Of Silver Tantalate (AgNbO_3) and its Structurel Phase Transtions Sequence. *J.Phys. C: Solid state Phys*, 20: 1217–1230.
- LINES, M. E., GLASS, A. M., 1977. *Principles and Applications of Ferroelctrics and Related Materials*. Clarendon Pres, Oxford, 680s.
- METE, E, 2003, *ELECTRONIC PROPERTIES OF TRANSTION METAL OXIDES*, ANKARA, 80s.
- MONKHORTST, H. J., AND PACK, J. D., 1976. Special Points For Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B*, 13: 5188–5192.
- NYE, J. F., 1957. *Physical Properties of Crystals*. Clarendon Pres, Oxford, 315s.
- PAYNE, M. C., TETER, M. P., ALLAN, D. C., ARIAS, T. A., and JOANNOPOULOS, J. D., 1992. Iterative Minimization Techniques for ab

- initio Total-Enerji Calculations: Moleculer Dynamics and Conjugate Gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045-1097.
- PAWELCZYK, M, 1987. Phase transitions in $\text{AgTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions, phase transtions, 8: 273 – 292.
- PERDEW, J. P., WANG, Y., 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation enerji. *Phys. Rev. B*, 45: 13244–13249.
- PINES, D., 1963. *Elemantary Excitations in Solids*, Benjamin Inc., NY-Amsterdam, 299s.
- PROSANDEEV, S, A.,2005. Compartive Analysis Of The Phonon Modes In AgNbO_3 . *Physics Of Solid State*, 47: 2130–2134.
- RATUSZNA, A, PAWLUK, J., AND KANIA, A, 2003. Temperature Evolution of the Crystal Structure of AgNbO_3 , *Phase Transitions*, 76: 611-620.
- SAI, N, 2002, *First-Prencibles Modeling of Structural and Electronic Properties in Ferroelectric Compounds*, New Brunswick, New Jersey, 112s.
- SCIAU, PH., KANIA, A., DKHIL, B., SUARD, E AND RATUSZNA, A., 2004. Structurel Investigation Of AgNbO_3 Phases Using X-Ray and Neutron Diffraction. *J.Phys: Condens Matter*, 16: 2795–2810.
- SUCHANICZ, J., KANIA, A., STOPA, G., BUJAKIEWICZ-KORONSKA, R., 2007. Influence Of Axial Pressure On Dielectric Properties Of AgNbO_3 Singel Crystals and Ceramics. *Phase Transtions.*, 80: 123-129.
- TROULLIER, N., AND MARTIENS, J. L., 1991. Efficient Pseudo Potentials for Plane-Wave Calculations. *Phys. Rev B*, 43: 1993–2006.
- _____, 1990. A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. *Solid State Commun.*, 74: 613-616.
- VALANT, M., SUVOROV, D.,HOFFMANN, C., SOMMARIVA, H., 2001. $\text{Ag}(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$ -Based Ceramics with Suppressed Temperature Dependence Of Permittivity. *Jounal Of European Ceramic Society*, 21: 2647–2651.
- VERWERFT, M., VAN DYCK, D., BRABERS, V. A. M., VAN LAYDUNT, J., AMELINCKX, S., 1989. Electron Microscopic Study of The Phase Transformations in AgNbO_3 . *Phys. Status Solidi (a)*, 112: 451–466.
- VOLKOV, A, A., GORSHUNOV, B, P., KOMANDIN, G., FORTIN, W., KUGEL, G, E., KANIA, A and Grigas, J., 1995. High-Frequency Dielectric Spectra

- Of AgTaO₃-AgNbO₃ Mixed Ceramics. J. Phys: Condens. Matter, 7: 785–793.
- WANG, C. S., and KLEIN, B. M., 1981. First-principles electronic structure of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS, and ZnSe. II. Optical Properties. Phys. Rev. B, 24: 3417–3429.
- GONZE, X, KÄCKELL, P and SCHEFFLER, M., 1990. Ghost states for separable, norm-conserving, *ab initio* pseudopotentials, Phys. Rev. B 41: 12264 – 12267.
- XU, J., 2000, The Low Temperature Synthesis, Characterization And Properties Of Ferroelectric, United States, 238s.
- ZIMMERMANN, F., MENESKLOU, W., IVERS-TIFFEE, E., 2004. Investigation Of Ag(Ta,Nb)O₃ as Tunable Microwave Dielektrik. Journal Of European Ceramic Society, 24: 1811–1814.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Adana'nın Kozan ilçesinde doğdum. Kozan 60.Yıl İlkokulu' nu bitirdikten sonra Ortaokulu ve Liseyi Kozan 50.Yıl lisesinde 1998 yılında tamamladım. 2000 yılında Erciyes Üniversitesi Yozgat Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü kazandım. 2004 yılında Erciyes Üniversitesi Yozgat Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünden mezun oldum ve aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik anabilim dalında yüksek lisans öğrenimime başladım.