

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**XYF₃ (X=Ag, K VE Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn)
MALZEMELERİNİN YAPISAL VE ELASTİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doaa A. AHMED

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sadık BAĞCI

Şubat 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**XYF₃ (X=Ag, K VE Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn)
MALZEMELERİNİN YPISAL VE ELASTİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doaa A. AHMED

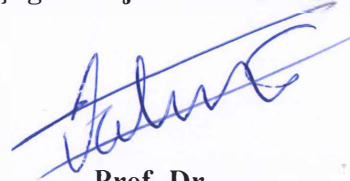
Enstitü Anabilim Dalı


:

FİZİK

Bu tez 14.02.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Fehim FINDIK
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ
Üye


Doç. Dr.
Sadık BAĞCI
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Doaa A. Ahmed

14.02.2019

TEŞEKKÜR

Tez konusu seçiminde ve tez çalışmam boyunca bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, çok değerli hocam Doç. Dr. Sadık Bağcı'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımnda hep yardımcı ve destek olan değerli hocam Hüseyin Yasin Uzunok'a ve yine bana yardımcı olan Dr. Ertuğrul Karaca'ya teşekkür ederim.

İlkokuldan şimdiye kadar bana hem maddi hem manevi desteğini esirgemeyen ve bana hep güvenen sevgili annem İntesar Mahmud'a ve babam Asef Ahmed'e çok teşekkür ederim.

Türkçe dili konusunda hep yardımcı olan arkadaşlarım Şehed Luay, Emrullah Çimenli ve özellikle güzel yürekli arkadaşım Esin Mutlu'ya çok teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLOLAR LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
YAPISAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Perovskit Yapısı	3
2.2. Goldschmidt Tolerans Faktörü	4
2.3. Elastik Sabitler	6
2.4. Mekanik Sabitler	11
BÖLÜM 3.	
TEORİ	16
3.1. Giriş	16
3.2. Thomas-Fermi-Dirac Yaklaşımı	17
3.3. Hohenberg-Kohn Teorisi	18
3.3.1. Hohenberg-Kohn teoremi I	19
3.3.2. Hohenberg-Kohn teoremi II	21

3.4. Kohn-Sham Şeması	22
3.5. Değiş-Tokuş ve Karşılıklı Etkileşme Fonksiyonları.....	24
3.5.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	24
3.5.2. Genelleştirilmiş-Gradyan yaklaşımı (GGA)	24
3.6. LDA ve GGA potansiyeli için ifadeler $V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r})$	26
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	28
4.1. Giriş	28
4.2. Yapısal Özellikler	29
4.3. Mekanik Özellikler	37
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	44

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	: Örgü sabiti
t	: Goldschmidt Tolerans Faktörü
C_{ij}	: Elastik sabiti
σ	: zor
ϵ	: zorlanma
B	: Bulk modülü
E	: Young modülü
ν	: Poisson oranı
G	: Shear (kayma) modülü
λ	: İlk Lamé katsayıları
μ	: İkinci Lamé katsayıları
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
Ψ	: Dalga Fonksiyonu
F_{HK}	: Kinetik ve Coulomb enerjilerinin toplamı
U	: Potansiyel enerji
T	: Kinetik enerji
E_{TF}	: Thomas – Fermi enerjisi
V_{XC}	: Değiş-tokuş ve karşılık etkileşme potansiyeli
E_{XC}	: Değiş-tokuş ve karşılık etkileşme enerjisi
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
GGA	: Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı
B	: Hacim modülü
\hat{B}	: Hacim modülünün basınca göre birinci türevi
A	: Anizotropik faktör

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Oda sıcaklığında basit kübik yapıya sahip perovskitlerin ideal kübik yapısı	4
Şekil 2.2. Basit kübik yapı için rotasyon koordinatı	8
Şekil 2.3. X yönünde Poisson oranını anlatan bir şekil	12
Şekil 2.4. Shear (Kayma) modülünü anlatan bir şekil	13
Şekil 2.5. Bulk modülünü anlatan bir şekil	14
Şekil 3.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin ana fikrinin gösterimi	16
Şekil 3.2. Birbiriyle etkileşen elektronların oluşturduğu toplam enerjinin, elektron yoğunluğuna göre grafiği	22
Şekil 4.1. AgCoF_3 için Enerji-Hacim grafiği	29
Şekil 4.2. AgMgF_3 için Enerji-Hacim grafiği	30
Şekil 4.3. AgMnF_3 için Enerji-Hacim grafiği	30
Şekil 4.4. AgNiF_3 için Enerji-Hacim grafiği	31
Şekil 4.5. AgZnF_3 için Enerji-Hacim grafiği	31
Şekil 4.6. KCoF_3 için Enerji-Hacim grafiği	32
Şekil 4.7. KMgF_3 için Enerji-Hacim grafiği	32
Şekil 4.8. KMnF_3 için Enerji-Hacim grafiği	33
Şekil 4.9. KNiF_3 için Enerji-Hacim grafiği	33
Şekil 4.10. KZnF_3 için Enerji-Hacim grafiği	44

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Farklı kristal yapılar için t değerleri	6
Tablo 4.1.	XYF_3 (X=Ag, K ve Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn) malzemelerinin hesaplanan örgü sabitlerinin teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	35
Tablo 4.2.	XYF_3 (X=Ag, K ve Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn) malzemelerinin hesaplanan hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi değerlerinin teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	35
Tablo 4.3.	XYF_3 (X=Ag, K ve Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn) malzemelerinin bağ uzunluğu ve Goldschmidt Tolerans Faktörü değerlerinin daha önceki teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	36
Tablo 4.4.	XYF_3 (X=Ag, K ve Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn) malzemelerinin hesaplanan elastik sabitlerinin daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	37
Tablo 4.5.	XYF_3 (X=Ag, K ve Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn) malzemelerinin hacim modülü, kayma modülü ve B/G oranı parametrelerinin teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması	38
Tablo 4.6.	XYF_3 (X=Ag, K ve Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn) malzemelerinin hesaplanan Young modülü, Poisson oranı ve Kleinman parametresi değerlerinin daha önceki teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	39
Tablo 4.7.	XYF_3 (X=Ag, K ve Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn) malzemelerinin anizotropik faktör ve İlk Lamé katsayıları parametrelerinin daha önceki teorik sonuçlarla karşılaştırılması	40

ÖZET

Anahtar kelimeler: Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Perovskitler, Yapısal özellikler, Mekanik özellikler.

Genel formülü ABF_3 (A: Alkali metaller, B: Alkali toprak metaller) olan Florid Perovskitler; fotolüminesans, piezoelektriklik, ferromagnetiklik ve magnetik direnç gibi ilginç özellikleri nedeniyle dikkatleri üzerlerine çekmişlerdir. Bu eşsiz özellikleri, ABF_3 bileşiklerini optik uygulamalarda, lenslerde, magnetik tünel eklemlerinde ve medikal uygulamalarda kullanılmak üzere elverişli duruma getirmiştir. Bununla birlikte bir malzemenin teknolojik veya endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir olup olmadığını anlamak için özellikle onun elastik ve mekanik özelliklerinin de bilinmesi gerekmektedir.

Bu tezde, XYF_3 (X=Ag, K and Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn) bileşiklerinin yapısal ve elastik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. Çalışılan malzemelerin örgü parametrelerinin daha önceki deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu bulunmuştur. Ayrıca, çalışılan tüm malzemeler için shear (kayma) modülü, Young modülü, Poisson oranı, Kleinman parametresi, elastik anizotropik faktörü ve Lamé katsayıları da hesaplanmış ve detaylı bir şekilde tartışılmıştır. Bunun yanı sıra B/G oranı ve Poisson oranı sonuçları kullanılarak, çalışılan tüm malzemelerin esnek ya da kırılğan olup olmadıkları tanımlanmıştır.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND ELASTIC PROPERTIES OF XYF_3 (X=Ag, K and Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn) THEORITICALLY

SUMMARY

Keywords: Density functional theory, Perovskites, Structural properties, Mechanical properties.

Fluoride Perovskites with the general formula ABF_3 (A: Alkali metals, B: Alkaline earth metals) have received great attention because of their interesting properties such as photoluminescence, piezoelectricity, ferromagnetism and magnetoresistivity. These unique properties of ABF_3 compounds make them favorable materials to use in optical applications, lenses, magnetic tunnel junctions and medical applications. However, in order to determine whether a material can be used in technological or industrial applications, it is necessary to know especially its elastic and mechanical properties.

The structural and elastic properties of XYF_3 (X=Ag, K and Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn) compounds have been calculated by using generalized gradient approximation within the density functional theory in this thesis. The calculated lattice parameters of studied compounds have been found in good agreement with the corresponding experimental results. Additionally, the shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, Kleinman parameter, elastic anisotropic factor and Lamé's coefficients for all studied compounds are also calculated and discussed in detail. Besides, the ductile and brittle characters of the studied compounds have been determined using B/G ratio and Poisson's ratio.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Genel formülü ABX_3 (A iki değerlikli bir organik ve/veya inorganik katyon, B bir katyon ve X bir anyon) olan kübik perovskit malzemeler, basit kristal yapıları, eşsiz ferroelektrik ve dielektrik özellikleri, yüksek sıcaklık süperiletkenliği, devasa manyeto direnci nedeniyle son zamanlarda daha fazla dikkat çekmeye başlamışlardır [1-3]. Bütün bu özellikler kübik perovskit malzemeleri çeşitli teknolojik cihazların geliştirilmesinde ve üretilmesinde kullanılabilir hale getirmektedir [2].

Perovskit terimi ilk önce Rus mineralog Lev Perovski tarafından keşfedilen doğal mineral kalsiyum titanat ($CaTiO_3$) için kullanılmıştır [4]. Günümüzde, 'perovskit' aynı kristal yapıya sahip olan büyük bir bileşik grubu olarak adlandırılır [1]. İlk halojen bazlı perovskit yapısı 1958 yılında Moller tarafından sezyum kurşun halitlerinde ($CsPbX_3$) gözlemlenmiştir. Halide perovskitlerde organik katyon, metilamonyum (MA) ilk olarak 1978'de Weber ve Naturforsch tarafından kullanılmıştır. 1990'larda, Mitzi, güçlü eksitonik özelliklere sahip olan, ince film transistörlere ve LED'lerde uygulama gösteren katmanlı organik/inorganik halojen perovskitlere odaklanmıştır. 2006 yılında hibrit perovskit ilk kez fotovoltaik hücre yapımında kullanılmıştır. 2009 yılında Br'nin I ile değiştirilmesiyle %3.8'lik bir güç dönüşüm verimliliği (PCE) elde edilmiştir. 2011 yılında Park ve arkadaşları, hassaslaştırıcılar olarak perovskit QD'leri kullanarak %6.5'lik bir verimlilik sağlamışlardır. Son zamanlarda, Perovskit malzemelerle üretilen güneş pillerinin fotovoltaik verimliliği %22.1'e kadar ulaşmıştır [4].

Perovskitler arasında kompleks perovskit florürler piezoelektrik özellikler, ferromanyetik özellikler, manyetik olmayan izolatör davranışı ve fotoluminesans gibi çeşitli önemli özellikleri göstermektedir [5]. Ayrıca optoelektronik uygulamalarda aktif materyal olarak büyük potansiyel göstermişlerdir. Bu bileşikler çift kırıcı olmayan

lensler gibi birçok uygulamaya sahiptirler [6]. Elektrik seramikleri, jeofizik, astrofizik, parçacık hızlandırıcıları, fisyon, füzyon reaktörleri, heterojen katalizde büyük önem taşırlar. Yakıt hücrelerinde veya hidrojen sensörlerinde uygulama olasılığı olan yüksek sıcaklık proton iletkenleri olarak büyük ilgi görmüşlerdir [2]. Bu bileşikler derin ultraviyole bölgesinde ışık yayan malzemeler olarak da kullanılırlar [7].

Perovskitin örgü sabitlerini belirlemenin önemi, ferroelektrik ince filmler, mikrodalga ve yarı iletken teknolojiler gibi farklı uygulamalar için tasarlanmış yeni malzemelerin geliştirilmesinde yardımcı olmasıdır [8]. Ayrıca bu malzemelerin fizikokimyasal özellikleri, kristal yapısı, örgü kusurları, parçacık boyutu gibi yapısal özellikleriyle yakından ilişkilidir [9].

Geleneksel katıhal reaksiyonu, mikroemülsiyon yöntemi, hidrotermal teknik ve düşük sıcaklıklı hidrotermal sentez gibi yöntemlerle fluro-perovskitin hazırlanması pahalı ekipmana ihtiyaç duyar ve yüksek sıcaklık ve sıcaklık kontrolü gerektirir [5]. XRD tekniği ve elektron veya nötron kırınımı gibi deneysel yöntemler ile örgü sabiti ve diğer parametrelerin ölçümleri zor ve zaman alıcıdır [4].

Öte yandan teorik yöntemler, Schrödinger denklemini çözmek için, girdi parametreleri olarak sadece atomik sabitleri kullanılarak ve herhangi bir ayarlanabilir parametresi olmayan malzemelerin temel durum özelliklerini tahmin ederek bu sabitleri hesaplamak için kullanılabilir [3].

Bu tez kapsamında XYF_3 ($X = Ag, K$ ve $Y = Co, Mg, Mn, Ni$ ve Zn) perovskit bileşiklerinin yapısal ve elastik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi ile teorik olarak incelenmiştir.

BÖLÜM 2. YAPISAL VE MEKANİK ÖZELLİKLER

2.1. Perovskit Yapısı

İdeal kübik simetriye sahip ABX_3 perovskitlerinde; A, oniki kat kübokondredal koordinasyonunda divalent ve genellikle büyük bir organik ve/veya inorganik katyon, B, dört kat koordinasyon içinde tetravalent anyonların bir oktahedronu ve genellikle orta boyutlu bir metalik katyon ve X bir anyon (oksitler veya halojen) dur. A ve B pozitif bir yüke sahipken X negatif yüklüdür [1,9,10,11].

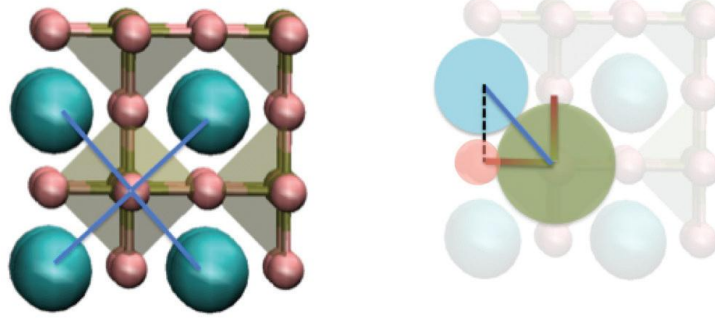
İyonik yapı, elektriksel olarak nötr olmalı ve aşağıdaki denklemi sağlamalıdır;

$$q_A + q_B = -3q_X \quad (2.1)$$

$q_A + q_B$ A ve B iyonları üzerindeki yük olduğunda, q_X , X iyonu üzerindeki yüküdür, örneğin $KNiF_3$ için [11]:

$$q_X = -1 ; (q_A, q_B) = (1, 2)$$

olur. Bunun yanı sıra iyonların büyüklükleri arasındaki ilişki de kristal yapının oluşumunda etkili olmaktadır. Bu ilişki, ileride anlatılacak olan Goldschmidt kriterleri ile belirlenebilir [10].



Şekil 2.1. Oda sıcaklığında basit kübik yapıya sahip perovskitlerin ideal kübik yapısı

Perovskitler oda sıcaklığında genellikle ideal basit kübik yapıda kristalleşirler. Ayrıca Pm-3m uzay grubuna sahiptirler ve atom pozisyonları aşağıdaki gibidir [11].

$$A : 1 \quad (0,0,0)$$

$$B: 1 \quad (0.5,0.5,0.5)$$

$$X: 3 \quad (0.5, 0.5,0); (0.5,0, 0.5); (0, 0.5, 0.5)$$

2.2. Goldschmidt Tolerans Faktörü

Tolerans faktörü ilk olarak 1926 yılında V. M. Goldschmidt tarafından formüle edilmiştir. Bu olasılık çift iyonlarının bir perovskit yapı oluşturacağını tahmin etmek için kullanılan geometrik bir parametredir [10,11]. İdeal perovskit yapısı esnek olmadığı için, herhangi bir bileşim değişikliği örgü parametresinde bir değişiklik karşılmalıdır [11].

Kübik örgünün (a) kenarı, d_{B-X} bağ uzunluğunun iki katına eşittir.

$$a = 2d_{B-X} \quad (2.2)$$

Ayrıca d_{A-X} bağ uzunluğu için aşağıdaki formül kullanılabilir.

$$\sqrt{2}a = 2d_{A-X} \quad (2.3)$$

İdeal yapı için ($a=a$);

$$d_{A-X} \setminus d_{B-X} = \sqrt{2} \quad (2.4)$$

olur. Başka bir deyişle;

$$d_{A-X} \setminus \sqrt{2} d_{B-X} = 1 \quad (2.5)$$

$$d_{A-X} = r_A + r_X$$

$$d_{B-X} = r_B + r_X$$

$$t = (r_A + r_X) / \sqrt{2}(r_B + r_X) = 1 \quad (2.6)$$

yazılabilir. Tolerans faktörünü $t=1$ 'e eşit olacak şekilde elde etmek için, A iyonu, B'den daha büyük olmalıdır [10].

Genel olarak kübik perovskit yapı elde etmek için, t değeri (0.9-1.0) aralığında bir değere sahip olmalıdır. t değeri 1'den daha büyük ($t > 1$) bir değere sahipse, yani A iyonu B'den daha büyük ise, yüz paylaşımli oktahedra katmanlarının yerleştirildiği altıgen yapılara yol açar. $t = (0.71 - 0.9)$ aralığında değere sahipse, A ve B iyonları benzer büyüklükte ve özellikle oktahedral çerçeveye benzer bir yapıya sahiptir ve kübik-merkez koordinasyon polihedronunu kapatır, bu da kübikten daha düşük simetrlili bir kristal yapısına yol açar [10,11]. Genellikle, daha küçük t , düşük simetrlili tetragonal veya ortorombik yapılara yol açabilir. t değerine göre perovskit malzemelerin sahip olacakları yapılar Tablo 2.1' de görünmektedir.

Tablo 2.1. Farklı kristal yapılar için t değerleri

t	Kristal Yapı
> 1	Hegzagonal
0.9 – 1	Kübik
0.71 - 0.9	Ortorombik/ Rombohedral
< 0.71	Farklı Yapılar

Oda sıcaklığında, perovskitlerin çoğunun yapısı ideal bir kübik yapıya yakındır, ancak sıcaklık değiştikçe iyonların etki boyutunu artırır, bu da değişime yol açar ve tolerans faktörü kristal yapıda bir deformasyona neden olur. Genel olarak, sıcaklığı yükselterek, ortorombik, tetragonal, rombohedral, trigonal sistemler ve benzerleri gibi, farklı kristal sistemlerinde de malzemeler bulunabilir. Sıcaklığa ek olarak, basınç, kimyasal bileşim ve bazı durumlarda, örgü bozulmalarına ve yapı değişikliklerine yol açan elektrik alanı gibi birçok parametre bulunmaktadır [10,11].

2.3. Elastik Sabitler

Hooke yasası, herhangi bir türden bir kuvvet (etki) tarafından üretilen deformasyon (gerinim) kuvvetiyle orantılı olarak tanımlanabilir. Matematiksel olarak, Hooke yasası şöyle yazılabilir;

$$F = -ku \quad (2.7)$$

k, bir interatomik kuvvet sabiti ve u, yer değiştirme olarak tanımlanır. Zor (Stres) (σ), zorlanmanın (strain) (ϵ) neden olduğu malzemenin alanına uygulanan kuvvet olduğunda, aşağıdaki denklem formüle edilebilir.

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{-ku}{A} \quad (2.8)$$

Hooke yasası, aşağıdaki denklemde olduğu gibi, elastik malzemedeki lokal zor durumu ile lokal zorlanma durumu arasındaki ilişkiyi temsil etmek için kullanılabilir [12].

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad (2.9)$$

C malzemelerin elastik özelliklerini belirleyen elastik sabit (veya tensör sertliği) tir. Zor ve zorlanma aşağıdaki gibi tanımlanabilir [12];

$$\sigma = [\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz} + \sigma_{yz} + \sigma_{zx} + \sigma_{xy}]$$

ve ya

$$\sigma = [\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} + \sigma_{23} + \sigma_{31} + \sigma_{12}] \quad (2.10)$$

Bu durumda;

$$\epsilon = [\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} + \epsilon_{yz} + \epsilon_{zx} + \epsilon_{xy}]$$

veya

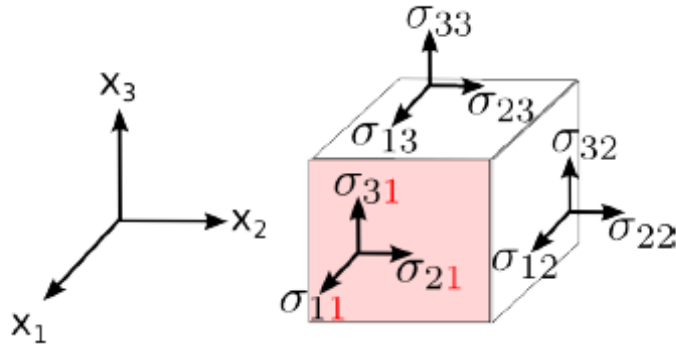
$$\epsilon = [\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} + \epsilon_{23} + \epsilon_{31} + \epsilon_{12}] \quad (2.11)$$

olur. Böylece $\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}$ olduğu için bu denklemleri matris olarak yazabiliriz.

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{32} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{32} \\ \epsilon_{31} \\ \epsilon_{12} \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

Neumann'ın ilkesine göre, bir kristalin fiziksel özelliklerinin simetri elemanları, kristalin nokta grubunun simetri elemanlarını içermelidir. Örneğin (001)'de dört katlı rotasyon simetrisine sahip olan kübik yapı için stres gerilimi (001) düzlemi içinde 90°'lik artışlarla aynı uyumla ortaya çıkabilmelidir.

Eğer simetri kristaldeki atomların düzeninde mevcutsa, bu da bu simetrinin esneklik tensöründe varlığına yol açar. Bu, eksenlerin döndürülmesi ve kristal simetri ile eşdeğer olması durumunda tensörün aynı kalması gerektiği anlamına gelir. Bu simetri, belirli bir kristal sınıfı için toplam değer sayısını azaltacaktır. Şekil 2.2.'de basit kübik kristal yapı için rotasyon koordinatları görülmektedir. Bu koordinatlar için rotasyon işlemi uygulayarak, basit kübik yapı için elastik sabitleri elde edebiliriz.



Şekil 2.2. Basit kübik yapı için rotasyon koordinatı

X_2 koordinatı boyunca rotasyon uygulanırsa,

$$\hat{C}_{ijkl} = a_{im} a_{jn} a_{ko} a_{lp} C_{mnop} \quad (2.13)$$

$$a = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

elde edilir. Bu değişime göre hangi elemanların eşit olması gerektiğini ve sıfır olması gerektiğini görebiliriz. Yani X_1 eksenini boyunca tensör normal sertliğini alırsak, \hat{C}_{1111} ;

$$\hat{C}_{1111} = a_{12}^4 C_{2222} \quad (2.15)$$

$$\hat{C}_{1111} = C_{2222} \quad (2.16)$$

sonucu elde edilir.

Böylece;

$$\hat{C}_{ijkl} = C_{ijkl} \quad (2.17)$$

ve ya

$$C_{1111} = C_{2222} \quad C_{11} = C_{22} \quad (2.18)$$

yazılabilir. Eşitlik $C_{11} = C_{33}$ de X_2 boyunca bir dönme eksenini alınarak gösterilebilir.

Aynı matris X_3 koordinatı etrafında dört kat döndürmek için uygulanırsa;

$$C_{1133} = a_{1m}a_{2n}C_{mn33} \quad (2.19)$$

olur. Sıfır olmayan bileşenler ile sadece $m = n = 2$ için;

$$C_{1133} = C_{2233} \quad (2.20)$$

elde edilir.

Matris formunda, bunlar $C_{13} = C_{23}$ 'tür ve her üç eksen eşdeğer olduğundan;

$$C_{13} = C_{23} = C_{12} \quad (2.21)$$

bulunur.

Ardından, kesme bileşeni için C_{2323} :

$$C_{2323} = a_{2m}a_{2o}C_{m3o3} \quad (2.22)$$

yazılabilir.

Sıfır olmayan bileşenler ile sadece $m = o = 1$ için;

$$C_{2323} = C_{1313} \quad (2.23)$$

bulunur.

Tüm üç eksen eşdeğer olduğundan, $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ da yazılabilir.

Sonra normal gerilmelerin kayma gerilmesine yol açıp açmayacağı da test edilecektir.
Şimdi

$$C_{1233} = a_{1m}a_{2o}C_{mn33} \quad (2.24)$$

alınırsa, sıfır olmayan değerler için;

$$C_{1233} = -C_{2133} \quad (2.25)$$

yazılabilir.

Ya da genel simetriden, ilk iki terimi birbiriyle eşitleyebiliriz.

$$C_{1233} = -C_{1233} \quad (2.26)$$

Sadece bu elemanın sıfıra eşit olması durumunda mümkündür. Böylece matris notasyonunda, kübik sistemler için $C_{63} = C_{62} = C_{61} = C_{53} = C_{52} = C_{51} = C_{43} = C_{42} = C_{41} = 0$ 'dır. Ayrıca;

$$C_{2331} = a_{2m}a_{1p}C_{m33p} \quad (2.27)$$

$$C_{2331} = -C_{1332} \quad (2.28)$$

$$C_{2331} = -C_{2331} \quad (2.29)$$

olarak yazılabilir.

Bu yüzden bu eleman aynı zamanda sifıra eşit olmalıdır. Kübik sistemlerde yok olması gereken matris bileşenleri daha sonra $C_{45} = C_{46} = C_{56} = 0$ 'dır. Böylece C matrisini aşağıdaki gibi yazabiliriz;

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

Şimdi malzemelerin elastik özelliklerini tanımlamak için kullanılan 3 bağımsız C_{11} , C_{12} ve C_{44} , parametremiz vardır.

$C_{11} = \frac{\sigma_{xx}}{\epsilon_{xx}}$ Bir kristal yönü boyunca normal strese ve aynı kristal yönü boyunca normal bir gerinime sahiptir.

$C_{12} = \frac{\sigma_{xx}}{\epsilon_{yy}}$ Bir kristal yönü boyunca normal strese ve başka bir kristal yönü boyunca normal bir gerinime sahiptir.

$C_{44} = \frac{\sigma_{xy}}{\epsilon_{xy}}$ Bir kristal yönü ve aynı kristal yönü hakkında bir kesme gerilmesi ve kesme gerilmesinin sertliğine sahiptir [13].

2.4. Mekanik Sabitler

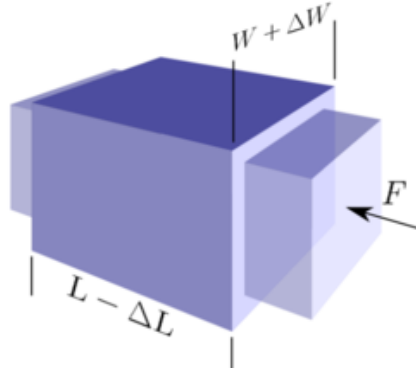
Bu parametreler C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri kullanılarak hesaplanan Bulk modülü, Young modülü, Poisson oranı, Kleinman parametresi, Anisotropy parametresi, Shear (kayma) modülü ve Lames parametreleri gibi malzemenin mekaniksel özelliklerini veren sabitlerdir.

Hooke kanunu'na göre elastik gerilme, elastikiyet modülü vasıtasıyla elastik zorlama ile doğrusal olarak ilişkilidir.

$$\sigma_x = E \cdot \epsilon_x \quad (2.31)$$

E, çekme ya da basmada etkili olan Young modülüdür. X yönünde bir gerilme kuvveti uygulanırsa, aynı eksen boyunca bir uzantı üretir. Aynı zamanda y ve z yönünde bir daralma üretir. Bir malzeme boyunca uygulanan zorlama sonucunda, malzemenin enine birim deformasyonlarının boyuna birim deformasyonlarına oranına Poisson oranı denir ve ν ile gösterilir [13].

$$\epsilon_y = \epsilon_z = -\nu\epsilon_x = -\frac{\nu\sigma_x}{E} \quad (2.32)$$



Şekil 2.3. X yönünde Poisson oranını anlatan bir şekil

Mükemmel izotropik yapıya sahip bir malzeme için Poisson oranı 0.25'tir, ancak metaller için ν değeri 0.33'e yakındır. Üç boyutlu gerilme için gerilme-gerinme ilişkisini geliştirmek için, normal gerilmeleri $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ ve kesme gerilmeleri $\tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{zx}$ varsayabiliriz. Elastik gerilmelerin küçük olması ve malzemenin izotropik olması nedeniyle, σ_x normal gerilmelerinin x, y veya z düzlemlerinde kayma gerilimi üretmediğini varsayabiliriz. Bu durumda, örneğin σ_x zoru normal bir ϵ_x zorlanması ve iki enine zorlanma üretir [13].

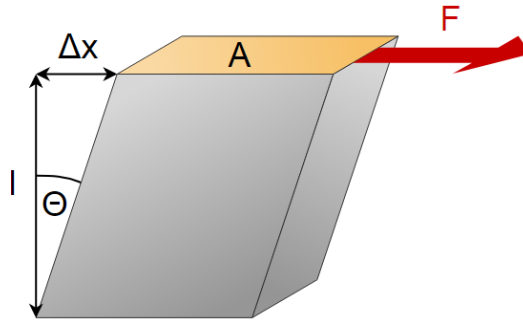
$$\epsilon_y = -\nu\epsilon_x \text{ ve } \epsilon_z = -\nu\epsilon_x. \quad (2.33)$$

Seçilen x, y ve z yönlerindeki zorlanma bileşenleri için aşağıdaki denklemler yazılabilir.

$$\epsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] \quad (2.34)$$

$$\epsilon_y = \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_z + \sigma_x)] \quad (2.35)$$

$$\epsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)] \quad (2.36)$$

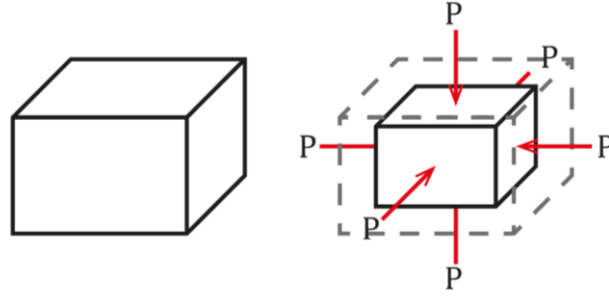


Şekil 2.4. Shear (Kayma) modülünü anlatan bir şekil.

Şekil 2.4.'deki gibi birim küp üzerine etki eden kesme gerilmeleri Shear (kayma) modülünü üretir [13].

$$\begin{aligned} \tau_{xy} &= G\gamma_{xy} \\ \tau_{yz} &= G\gamma_{yz} \\ \tau_{xz} &= G\gamma_{xz} \end{aligned} \quad (2.37)$$

Yukarıdaki denklemlerdeki orantı sabiti G, Shear modülü olarak tanımlanır. Yine bir başka elastik sabit, Bulk modülü veya hacimsel elastikiyet modülü B'dir. Bulk modülü, hidrostatik basıncın, bu basınç sonucu oluşan malzemedeki şekil değişimine oranıdır [13].



Şekil 2.5. Bulk modülünü anlatan bir şekil

$$B = \frac{\sigma_m}{\Delta} = \frac{-P}{\Delta} = \frac{1}{\beta} \quad (2.38)$$

Burada P hidrostatik basınç, β ise sıkıştırılabilirliktir.

$$\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z = \frac{1-2\nu}{E}(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) \quad (2.39)$$

Yukarıdaki denklemde eşitliğin solundaki terim hacimce zorlanma (Δ) iken sağ taraftaki terim $3\sigma_m$ değerine eşittir. Buradaki Δ terimi aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$\Delta = \frac{1-2\nu}{E} 3\sigma_m \quad (2.40)$$

Böylece;

$$B = \frac{3\sigma_m}{\Delta} = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (2.41)$$

bulunur. Bir başka önemli ilişki E , G ve ν ile ilgili ifadedir. Bu denklem genellikle malzemelerin dayanımı bakımından önemlidir.

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (2.42)$$

Küçük elastik zorlamalar düşünüldüğünde, (2.34), (2.35), (2.36), ve (2.37) denklemleri kullanılarak aşağıdaki ifadeler türetilebilir [13].

$$(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) = \frac{E}{1-2\nu} \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z \quad (2.43)$$

$$\epsilon_x = \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_x - \frac{\nu}{E} (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) \quad (2.44)$$

Buradan;

$$\sigma_x = \frac{E}{(1+\nu)} \epsilon_x + \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} (\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z) \quad (2.45)$$

veya tensör notasyonunda;

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{(1+\nu)} \epsilon_{ij} + \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} (\epsilon_{kk} \delta_{ij}) \quad (2.46)$$

bulunur. Bu eşitlikteki ikinci terimin sabit olan katsayısı aşağıdaki gibi Lamé sabiti olarak adlandırılır.

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (2.47)$$

Lamé katsayıları λ ve μ bir izotropik ortam tarafından depolanan toplam elastik enerjiyi ifade eder. İlk katsayı normal gerinime bağlı elastik enerjiyi tanımlar. İkinci katsayı ise kesme gerilmeleri nedeniyle oluşan elastik enerjiyi ifade eder [13].

$$\mu = \frac{\nu}{(1-\nu)(1+2\nu)} \quad (2.48)$$

Diğer bir önemli parametre Kleinman parametresi (ξ) dir. Bu parametre, sabit hacim altındaki zorlanma deformasyonları ile katyon ve anyonların göreceli pozisyonlarını tanımlamada kullanılır ve aşağıdaki denklemlerle hesaplanır [13].

$$\xi = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad (2.49)$$

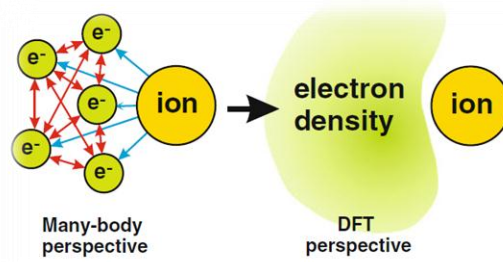
BÖLÜM 3. TEORİ

3.1. Giriş

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, 1964 yılında Hohenberg-Kohn tarafından, elektron yoğunluğunun bir çok elektron dalga fonksiyonunda yer alan tüm bilgilere sahip olduklarını belirledikten sonra başlamıştır. Bu teoride elektronun \vec{r} noktasındaki elektronik yoğunluğu, aşağıdaki denklem ile tanımlanır [14];

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi | \sum_{l=1}^N \delta(\vec{r}-\vec{R}_l) | \Psi \rangle$$
$$= N \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.1)$$

Hohenberg ve Kohn, teoremine göre bir çok elektron sisteminin temel durum yoğunluğu bulunarak, elektronların içinde bulunduğu dış potansiyeli elde edilebilir ve bu da tüm diğer sabitlerin bulunmasını sağlar.



Şekil 3.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin ana fikrinin gösterimi. Elektronların karşılıklı etkileşimleri ve iyonlar ile etkileşimleri sadece elektron yoğunluğu ile açıklanmış.

Eğer ε temel durum enerjisi, T kinetik enerji ve U potansiyel enerji olarak kabul edilirse, o zaman aşağıdaki denklem yazılabilir.

$$\varepsilon[n] = T[n] + U[n] + U_{ee}[n] \quad (3.2)$$

Enerji fonksiyonu $\varepsilon[n]$ ayrıca aşağıdaki gibi de yazılabilir.

$$\varepsilon[n] = \int n(\vec{r}) U(\vec{r}) + F_{HK}[n] \quad (3.3)$$

F_{HK} kinetik ve Coulomb enerjilerinin toplamıdır ve potansiyele bağlı değildir. Bu nedenle bu fonksiyonun değeri biliniyorsa, çok elektron sistem problemi çözülebilir [14].

3.2. Thomas-Fermi-Dirac Yaklaşımı

1927 yılında Thomas ve Fermi bağımsız olarak kuantum sisteminin DFT temelini dikkate alan ve nasıl çalıştığını açıklayan bir yöntem önermişlerdir. Bu yöntemde kinetik E_{kin}^{Ψ} , potansiyel E_{pot}^{Ψ} ve hamilton E_H^{Ψ} enerjileri toplam enerjiye göre incelenir. Bu yöntemde varsayımlar: Sistemin N-elektronlarının kinetik enerjisi, açık bir yoğunluk fonksiyonu olarak düşünülür, elektronlar arasındaki etkileşim, homojen gazda ihmal edilir ve herhangi bir noktadaki yoğunluğa eşittir.

1930'da Dirac, bu teoriyi Thomas-Fermi tarafından ihmal edilen değişim ve korelasyonu dikkate alarak genişletmiştir [15]. Buna göre toplam enerji aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$E_{TF}[n] = C_1 \int d^3 r n \left(r^{5/3} \right) + \int d^3 r v_{ext}(r) n(r) + C_2 \int d^3 r n \left(r^{4/3} \right) + \int d^3 r d^3 r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (3.4)$$

Burada C_1 ve C_2 aşağıdaki gibi tanımlanan sabitlerdir.

$$C_1 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (3.5)$$

$$C_2 = -\frac{3}{10} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.6)$$

Taban durumu yoğunluğu ve enerjisi, elektronların toplam sayısı üzerindeki kısıtlamaya tabi tüm olası $n(r)$ yoğunlukları için enerji fonksiyoneli $E_{TF}[n]$ 'nin minimize edilmesiyle belirlenebilir. Toplam elektron sayısı

$$N = \int d^3 r n(r) \quad (3.7)$$

olarak alınırsa, Lagrange çarpanları kullanılarak aşağıdaki ifade yazılabilir [15].

$$\Omega_{TF}[n] = E_{TF}[n] - \mu \left\{ \int d^3 r n(r) - N \right\} \quad (3.8)$$

Burada μ Fermi enerjisi ve Ω hacimdir.

Küçük $\delta(r)$ yoğunluk değişimleri için;

$$\int d^3 r \{ \Omega_{TF}[n(r) + \delta n(r)] - \Omega_{TF}[n(r)] \} \leftrightarrow \int d^3 r \left\{ \frac{5}{3} C_1 n \left(r^{2/3} \right) + V(r) - \mu \delta n(r) \right\} = 0 \quad (3.9)$$

yazılırsa toplam potansiyel aşağıdaki gibi elde edilir.

$$V(r) = V_{ext}(r) + V_{Hartree}(r) + V_x(r) \quad (3.10)$$

3.3. Hohenberg-Kohn Teorisi

1964 yılında Hohenberg ve Kohn, çok cisim sistemi için tam yoğunluk fonksiyonu teorisini formüle etti. Bu teori, sistem içinde dış potansiyel altında birbiriyle etkileşen elektronların ve sabit çekirdeklerin oluşturduğu problemi çözmek için kullanılabilir. DFT'yi açıklamak için Hamilton'un "ikinci" kuantizasyonu ve yoğunluk operatörünün temel durum beklenti değerleri araştırılmıştır. Sonra, Schrödinger denklemini çözülerek enerji değerleri bulunabilir [15].

$$E_{\varphi_0} = \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle \quad (3.11)$$

$$n_{\Psi_0}(x) = \langle \Psi_0 | \hat{n}_0 | \Psi_0 \rangle \quad (3.12)$$

DFT'nin standart ifadelerini takip etmek için, spin ihmal edilir $\zeta = 0$. Sistem, spin-polarize olmayan sistemler ve çekirdek potansiyeli ile tanımlanan keyfi bir harici potansiyel kullanılarak genelleştirilmiştir. Bu durumda $V_n(x) = V_{ext}(x)$ alınarak Hamiltonyeni aşağıdaki gibi ayrıştırmak mümkün olur.

$$H_0 = H_{int} + H_{ext} \quad (3.13)$$

H_{int} , elektronların kinetik enerjisinin ve elektron-elektron etkileşim enerjisinin toplamıdır.

$$H_{int} = \hat{T} + \hat{U} \quad (3.14)$$

H_{ext} ise elektron-çekirdek etkileşimine aittir. Aşağıdaki gib tanımlanan H_{ext} enerji ifadesini oluşturan V_{ext} potansiyeli, Coulomb potansiyelinden farklı da olabilen bir dizi potansiyelin katkılarını da içerir.

$$H_{ext} = \hat{V} = \int d^3x V_{ext}(x) \hat{n}(x) \quad (3.15)$$

Kolaylık olması açısından, taban durumunun dejenere olmadığını varsayalım. Bu durumda sistemdeki herhangi bir değişim V_{ext} 'in, sistemin simetrisini uygun bir şekilde getiren, keyfi küçük bir modifikasyonu ile giderilebilir [16].

3.3.1. Hohenberg-Kohn teoremi I

H_0 'ın taban durumuna ait Ψ_0 dalga fonksiyonu seçilen harici potansiyele $V_{ext}(x)$ bağlıdır [16]. Dış potansiyel altındaki herhangi bir sistemin etkileşen parçacıkları, dış potansiyel $n_0(x)$ taban durum yoğunluğuna bağlı olarak tekil olarak belirlenebilir. Böylece sistemin tüm özellikleri, $n_0(x)$ taban durum yoğunluğuna bağlıdır [15] ve taban durumu dalga fonksiyonu seçilen dış potansiyele bağlı olduğundan, yoğunluk operatörü aşağıdaki gibi yazılabilir [16];

$$n(x) = \langle \Psi_0 V_{\text{ext}} | \hat{n}_0 | \Psi_0 [V_{\text{ext}}] \rangle \quad (3.16)$$

Bu teoremi kanıtlamak için, farklı \hat{H}^1 ve \hat{H}^2 Hamitonyenlerine yol açan iki farklı dış potansiyel \vec{V}_{ext}^1 ve \vec{V}_{ext}^2 olduğu düşünülebilir. Bu Hamitonyenler, aynı taban durumuna karşılık gelen farklı taban durumu dalga fonksiyonlarına Ψ_0^1 ile Ψ_0^2 ve durum yoğunluğuna $n_0(x)$ sahiptir [15].

Ψ_0^2 , \hat{H}^1 taban durum olmadığı için;

$$E^1 = \langle \Psi_0^1 | \hat{H}^1 | \Psi_0^1 \rangle < \langle \Psi_0^2 | \hat{H}^1 | \Psi_0^2 \rangle \quad (3.17)$$

olarak yazılabilir. Buradaki son terim şöyle yazılabilir;

$$\langle \Psi_0^2 | \hat{H}^1 | \Psi_0^2 \rangle = \langle \Psi_0^2 | \hat{H}^2 | \Psi_0^2 \rangle + \langle \Psi_0^2 | \hat{H}^1 - \hat{H}^2 | \Psi_0^2 \rangle \quad (3.18a)$$

$$= E^2 + \int d^3 x [V_{\text{ext}}^2 - V_{\text{ext}}^1] \hat{n}(x) \quad (3.18b)$$

Böylece;

$$E^1 < E^2 + \int d^3 x [V_{\text{ext}}^1 - V_{\text{ext}}^2] \hat{n}(x) \quad (3.19)$$

elde edilir.

Diğer taraftan E^2 'yi tam olarak aynı şekilde ele alırsak, aynı denklemi üst simgeleri değiştirerek aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$E^2 < E^1 + \int d^3 x [V_{\text{ext}}^2 - V_{\text{ext}}^1] \hat{n}(x) \quad (3.20)$$

ve yukarıdaki iki denklemi toplarsak aşağıdaki ifadeyi elde ederiz.

$$E_{V_{\text{ext}}^1} + E_{V_{\text{ext}}^2} < E_{V_{\text{ext}}^2} + E_{V_{\text{ext}}^1} \quad (3.21)$$

Denklemin sol tarafındaki taban durumu yoğunluğunu etiketlemek için, Ψ_0 kaldırılmıştır. Buna paralel olarak, enerji özdeğerinin bu kısmını sabit Schrödinger denkleminde yazmıyoruz.

$$H_0|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \quad (3.22)$$

Böylece $n(x)$ taban durumu yoğunluğu tarafından belirlenen tüm sistem özellikleri Hohenberg-Kohn teoremi I'de $E = E_{(V_{\text{ext}})}[n]$ ile ifade edildiği gibi yazılabilir [16].

3.3.2. Hohenberg-Kohn teoremi II

Kinetik enerji gibi özellikler, eğer elektron yoğunluğu $n(r)$ belirtilmiş ise bulunabilir, o zaman toplam enerji fonksiyonu gibi tüm bu özellik $n(r)$ 'nin bir fonksiyonu olarak görülebilir [15,16].

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3x V_{\text{ext}}(r)n(r) + E_{11} \quad (3.23a)$$

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int d^3x V_{\text{ext}}(x)n(x) + E_{11} \quad (3.23b)$$

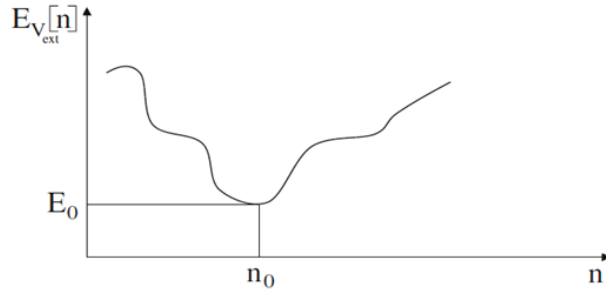
E_{11} , bir sistemin etkileşimli elektronlarının etkileşim enerjisi, F_{HK} ise bir sistemin etkileşimli elektronlarının kinetik ve potansiyel enerjisini içerir.

Sistemin, dış potansiyel $V_{\text{ext}}^1(r)$ 'ye karşılık gelen $n^1(r)$ taban durumu yoğunluğuna sahip olduğunu düşünelim, Daha sonra Hohenberg-Kohn işlevselliği, Ψ^1 dalga fonksiyonuna sahip olan taban durumundaki Hamiltoniyen'in beklenen değerine eşit olacaktır.

$$E^1 = E_{HK}[n^1] = \langle \Psi^1 | \hat{H}_0 | \Psi^1 \rangle \quad (3.24)$$

Başka bir dalga fonksiyonu Ψ^2 'ye karşılık gelen $n^2(r)$ farklı yoğunluğu olduğunu düşünelim. Bu durumda E^2 'nin E^1 'den daha büyük olması gerekir [15].

$$E^1 = \langle \Psi^1 | \hat{H}^1 | \Psi^1 \rangle < \langle \Psi^2 | \hat{H}^1 | \Psi^2 \rangle = E^2 \quad (3.25)$$



Şekil 3.2. Birbiriyle etkileşen elektronların oluşturduğu toplam enerjinin elektron yoğunluğuna göre grafiği. n_0 ve E_0 sırasıyla taban durumdaki elektron yoğunluğu ve enerjisi göstermektedir.

3.4. Kohn-Sham Şeması

DFT'de Hohenberg ve Kohn, taban durumu enerjisini bulmak için elektron yoğunluğunun nasıl kullanılacağını doğru bir şekilde açıklamamış ve teoriyi örneğin yoğunlaştırılmış madde gibi gerçek sistemlere uygulamak için herhangi bir kullanışlı hesaplama şeması sağlamamışlardır. Ancak Hohenberg-Kohn teorem II, Kohn-Sham yaklaşımı için çok büyük katkı sağlamıştır [16].

Kohn-Sham yaklaşımı, etkileşimli sistemin temel durum enerjisinin, seçilen bazı etkileşimli olmayan sisteminkine eşit olduğunu varsayar [15].

Kohn-Sham formülasyonu iki yaklaşım temelinden oluşur:

(a) Belirlenen taban durumu yoğunluğu, etkileşmeyen parçacıklar sisteminin taban durumu yoğunlukları ile temsil edilebilir.

(b) Seçilen Hamiltonyen, kinetik enerji operatörü ile r konumundaki σ spinli bir elektronun $V_{eff}^\sigma(r)$ şeklindeki yerel potansiyelinden oluşur. Bu Hamiltonyen aşağıdaki gibi yazılabilir [15].

$$\hat{H}_{aux}^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^\sigma(r) \quad (3.26)$$

Bu durumda Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi olur.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^\sigma(r)\right]\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r) \quad (3.27)$$

Elektron yoğunluğu ise;

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (3.28)$$

ifadesinden elde edilir. Ve etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisi [16]:

$$T^\sigma[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle \quad (3.29)$$

şeklinde yazılabilir.

Kohn-Sham yoğunluğu $n(r)$ alınırsa kinetik enerji

$$T^\sigma[n] \neq T[n] \quad (3.30)$$

olarak ifade edilebilir.

Kinetik enerji açısından etkileşimli bir sistemin taban durumu için aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$F[n] = T_S[n] + U[n] + E_{XC}[n] \quad (3.31)$$

T_S bağımsız elektronların toplam kinetik enerjisidir.

$\frac{\delta F}{\delta n(r)} + v_{ext}(r) = \mu$ sistemin kimyasal potansiyeli olduğunda, bu denklemi, Euler denklemiyle $\left(\frac{\delta T^\sigma}{\delta n(r)} + v_s(r) = \mu\right)$ karşılaştırarak aşağıdaki denklemi elde edebiliriz.

$$v_s(r) = v_{ext}(r) + \int d^3 \frac{n(r')}{|r-r'|} + v_{XC}[n](r) \quad (3.32)$$

Burada $v_{XC}[n](r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(r)}$ şeklinde tanımlanır. V_{XC} ve ya E_{XC} biliniyorsa, taban durumu yoğunluğu ve ya taban durumu enerjisi bulunabilir [16].

3.5. Değiş-Tokuş Ve Karşılıklı Etkileşme Fonksiyonları

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini Kohn-Sham yaklaşımı çerçevesinde uygulamak için, yoğunluk ve konuma bağlı olan değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi bilgisi gereklidir [16]. Bu enerjiyi bulmak için yaygın olarak kullanılan iki yaklaşım vardır. Bunlar, yerel yoğunluk yaklaşımı ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımıdır.

3.5.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Kohn ve Sham, katıların homojen elektron gazına sahip olarak düşünülebileceğini ve değişim ve korelasyonun etkilerinin yerel olduğunu ifade eder. Bu durumda LDA için değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi aşağıdaki gibi yazılabilir [15,16].

$$E_{XC}^{LDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3 r n(r) \varepsilon_{XC}^{hom}(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r)) \quad (3.33a)$$

$$= \int d^3 r n(r) [\varepsilon_X^{hom}(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r)) + \varepsilon_C^{hom}(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r))] \quad (3.33b)$$

LDA, spin yoğunluğu (n^\uparrow, n^\downarrow) veya toplam yoğunluk $n(r)$ ile formüle edilebilir [15];

$$\zeta = \frac{n^\uparrow(r) - n^\downarrow(r)}{n(r)} \quad (3.34)$$

ζ , fraksiyonel spin polarizasyonudur.

3.5.2. Genelleştirme gradyan yaklaşımı (GGA)

Bu bölümde, GGA için temel olan bazı fiziksel fikirleri kısaca açıklayacağız. İlk olarak, yoğunluk gradyanının büyüklüğü ∇n^σ ve her noktadaki yoğunluk (n)

kullanılarak GGA için değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi aşağıdaki gibi yazılabilir [15,16];

$$E_{XC}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3 r n(r) \varepsilon_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \quad (3.35a)$$

$$= \int d^3 r n(r) \varepsilon_x^{hom}(n) F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \quad (3.35b)$$

F_{xc} , değiş-tokuş karşılıklı etkileşme fonksiyonu ve $\varepsilon_x^{hom}(n)$, polarize olmayan gazın değişim enerjisidir. Enerji değişimi için karşılıklı spin etkileşme enerjisi aşağıdaki denklemlerle verilir.

$$E_X[n^\uparrow, n^\downarrow] = \frac{1}{2} [E_X[2n^\uparrow] + E_X[2n^\downarrow]] \quad (3.36)$$

Değişim için, sadece spin-polarize edilmemiş durumu düşünmeliyiz. $F_{xc}(n, |\nabla n|)$ için aşağıdaki açılımı yaparsak;

$$F_{xc} = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \quad (3.37)$$

olur. Burada

$$s_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_f)^m n} \quad (3.38)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki k_f ,

$$k_f = 2 \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{1/3} r_s^{-1} \quad (3.39)$$

olarak tanımlanırsa;

$$s_1 \equiv s_m = \frac{|\nabla n|}{(2k_f)n} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3} r_s} \quad (3.40)$$

şeklinde elde edilir.

Korelasyonun fonksiyonel açıdan bulunması zordur, ancak toplam enerjiye katkısı genellikle değişimden çok daha küçüktür. Yüksek yoğunlukta en düşük dereceli gradyan genişlemesi Ma ve Brueckner tarafından belirlenmiştir [15].

$$F_c = \frac{\epsilon_c^{LDA}(n)}{\epsilon_x^{LDA}(n)} (1 - 0.219,51s_1^2 + \dots) \quad (3.41)$$

3.6. LDA ve GGA Potansiyeli İçin İfadeler $V_{xc}^\sigma(r)$

Kohn–Sham potansiyelinin değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme ile ilgili kısmını $V_{xc}^\sigma(r)$, LDA ve GGA fonksiyonları ile açıklanabilir.

LDA fonksiyonu için, $V_{xc}^\sigma(r)$ nedeniyle Kohn-Sham potansiyelinin bir kısmı, her bir spin $n(r, \sigma)$ ve onun yerel yoğunluğunun fonksiyonları ile ifade edildiğinden $n(r, \sigma)$ noktasında gradyanlar [15,16];

$$\delta E_{xc}[n] = \sum_\sigma \int dr \left[\epsilon_{xc}^{hom} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}}{\partial n^\sigma} \right]_{r,\sigma} \delta n(r, \sigma) \quad (3.42)$$

olarak yazılabilir. Bu durumda;

$$V_{xc}^\sigma(r) = \left[\epsilon_{xc}^{hom} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}}{\partial n^\sigma} \right]_{r,\sigma} \quad (3.43)$$

şeklinde ifade edilebilir. GGA'da $\delta E_{xc}[n]$ değişimi, δn ve $\delta \nabla n = \nabla \delta n$, lineer sırası dikkate alınarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\delta E_{xc}[n] = \sum_\sigma \int dr \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n^\sigma} + n \frac{\partial \epsilon_{xc \nabla}}{\partial \nabla n^\sigma} \right]_{r,\sigma} \delta n(r, \sigma) \quad (3.44)$$

Köşeli parantez içindeki terim potansiyel olarak kabul edilebilir; bununla birlikte, bir diferansiyel operatör olan son terim nedeniyle bir lokal potansiyel formuna sahip

değildir. Son terimi ele almak için üç yaklaşım vardır. En çok kullanılan köşeli parantez içindeki terimin kısmi integrasyonu ile yerel $V_{xc}^\sigma(r)$ değerini bulmaktır.

$$V_{xc}^\sigma(r) = \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n^\sigma} + \nabla \left(n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n^\sigma} \right) \right]_{r,\sigma} \quad (3.45)$$

İkinci yaklaşım, Kohn-Sham denklemlerini değiştirerek doğrudan operatörü kullanmaktır. Bu dalga fonksiyonu kullanılarak aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\langle \Psi_j | \widehat{V}_{xc} | \Psi_i \rangle = \int V_{xc} \Psi_j^* \Psi_i + \Psi_j^* V_{xc} \cdot \nabla \Psi_i + (V_{xc} \cdot \nabla \Psi_j^*) \Psi_i \quad (3.46)$$

White Bird tarafından önerilen üçüncü yaklaşım, E_{xc} 'yi kesinlikle yoğunluğun bir fonksiyonu olarak ele almaktır, daha sonra denklem (3.44) zincir kuralları kullanılarak yazılabilir.

$$\begin{aligned} \delta E_{xc}[n] = & \sum_\sigma \int dr \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n^\sigma} \right]_{r,\sigma} \delta n(r, \sigma) + \\ & + \iint dr d\hat{r} n(r) \left[\frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n^\sigma} \right]_{r,\sigma} \frac{\delta \nabla n(\hat{r})}{\delta n(r)} \delta n(r, \sigma) \end{aligned} \quad (3.47)$$

ve

$$\nabla n(\hat{r}_m) = \sum_{\hat{m}} C_{m-\hat{m}} n(\hat{r}_{\hat{m}}) \quad (3.48)$$

şeklinde tanımlanırsa

$$V_{xc}^\sigma(\hat{r}_m) = \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n^\sigma} \right]_{r,\sigma} + \sum_{\hat{m}} n \left[\frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial |\nabla n|} \frac{\nabla n}{|\nabla n|} \right]_{\hat{r},\sigma} C_{m-\hat{m}} \quad (3.49)$$

olur. Bu sonuç, gerçek hesaplamalarda avantajdır, çünkü E_{xc} ve V_{xc} arasında tutarlılık sağlar [15].

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Giriş

Bu bölümde, basit kübik örgüye sahip XYF_3 ($X = Ag, K$ ve $Y = Mg, Ni, Zn, Co, Mn$) perovskitleri için örgü sabiti, hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre birinci türevleri DFT tabanlı bir simülasyon programı kullanılarak teorik olarak hesaplanmıştır.

Hesaplamalarımızın doğru olduğundan emin olmak için, sonuçlarımız önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Özellikle varolan deneysel sonuçlarla hesaplamalarımızın uyumu, DFT ile yaptığımız hesaplamaların güvenilirliğini artıracaktır.

Ayrıca, her bir malzeme için yapısının basit kübik olup olmadığını anlamamızı sağlayacak Goldschmidt Tolerance faktörü (t) de bu tez kapsamında hesaplanmıştır.

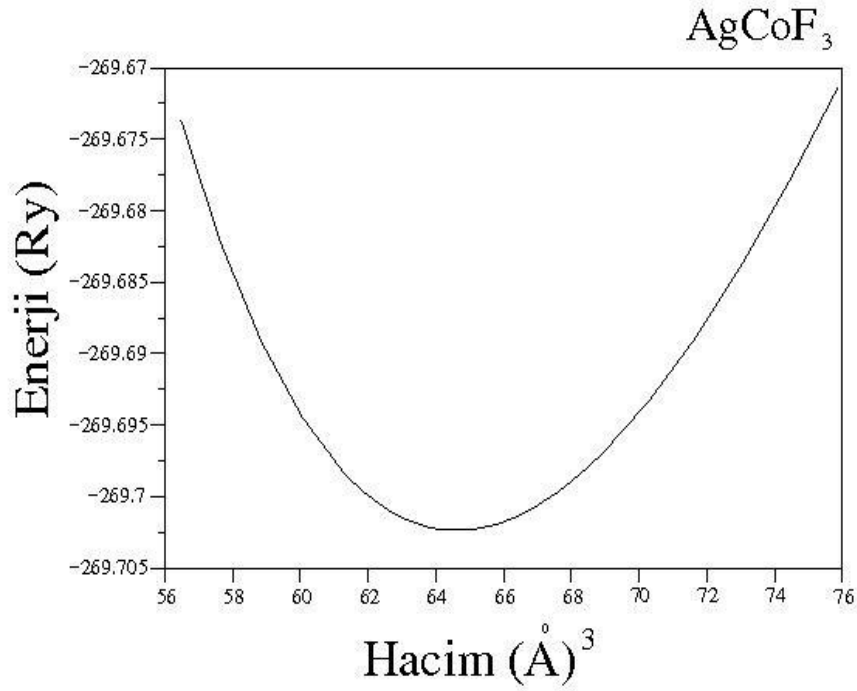
Bundan sonra hesaplanan örgü sabitlerini kullanarak basit kübik yapıda bulunan her bir malzeme için C_{11} , C_{22} ve C_{44} elastik sabitleri belirlenmiştir.

Tezin son kısmında, tüm malzemeler için hesaplanan elastik sabitler kullanılarak, her bir malzemenin mekanik özelliklerini belirlemede faydalı olan Bulk modülü B , Young modülü E , Poisson oranı ν , Shear modülü G , Lamé katsayıları λ ve μ , Kleinman parametresi ξ ve anizotropik faktör A parametreleri hesaplanmıştır.

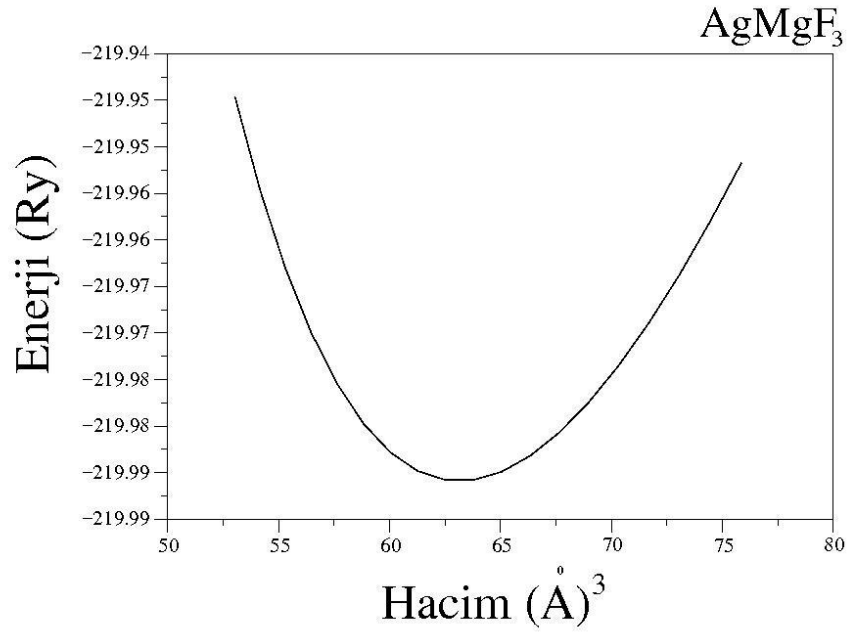
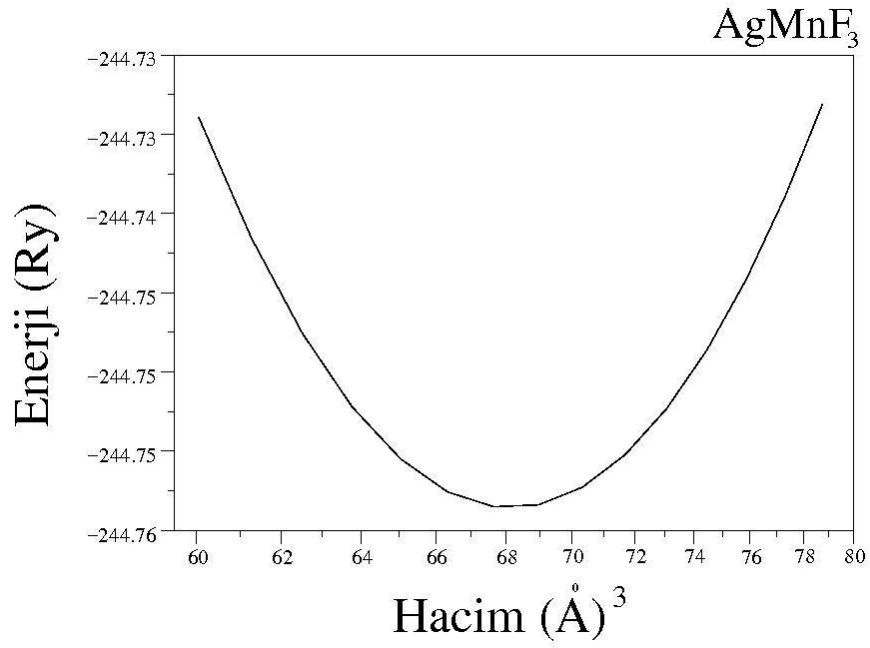
4.2. Yapısal Özellikler

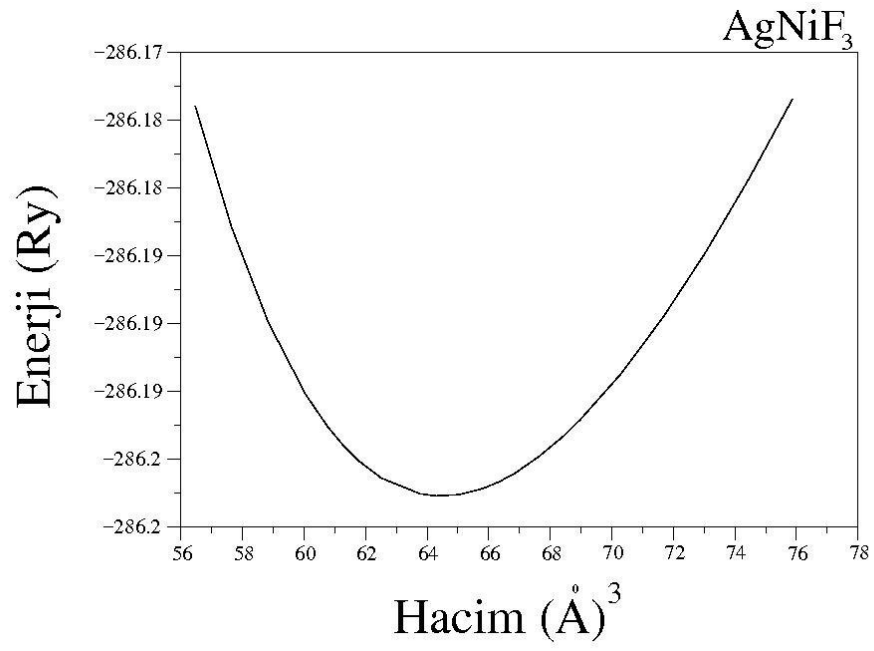
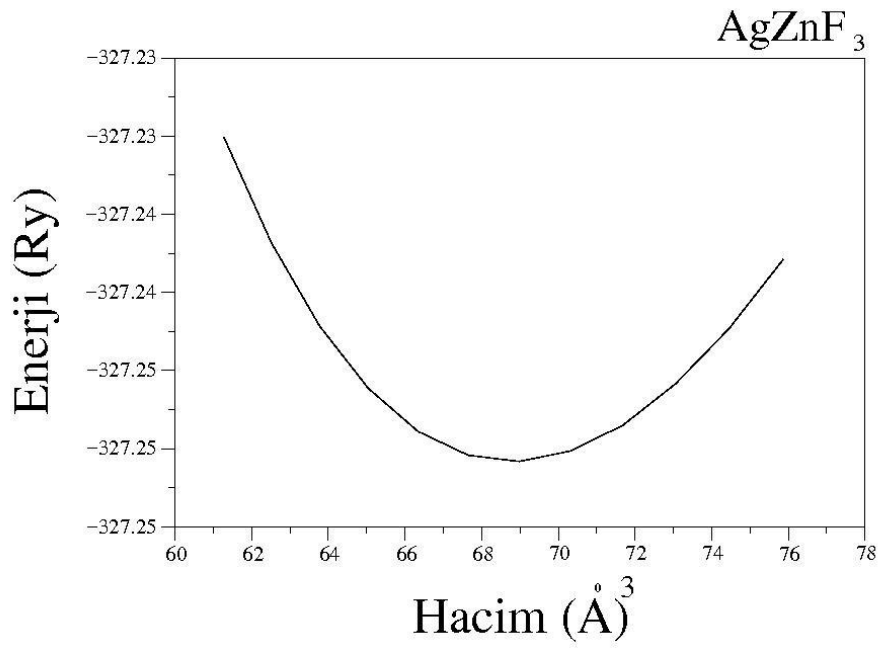
Öncelikle her bir malzeme için Quantum Espresso simülasyon programını kullanarak örgü sabiti hesaplanmıştır. Bunun için farklı örgü sabiti değerlerinden yararlanılarak hesaplanan hacim değerlerine karşı toplam enerji grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.1. 4.10.). Bu grafiklerdeki minimum enerjiye karşılık gelen hacim değeri ve dolayısıyla örgü sabiti elde edilmiştir. Bulunan bu örgü sabiti, malzemenin kararlı durumuna karşılık gelir.

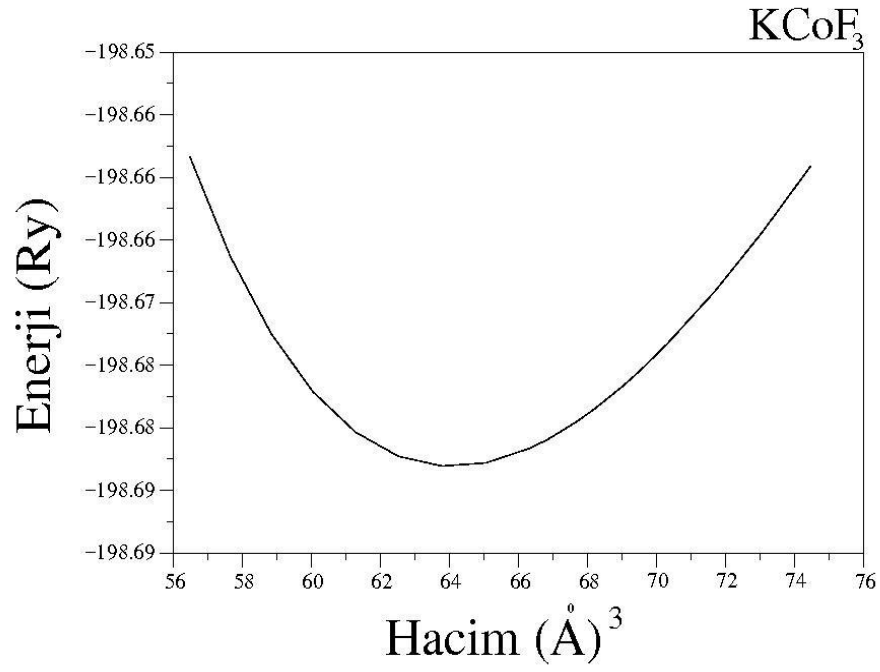
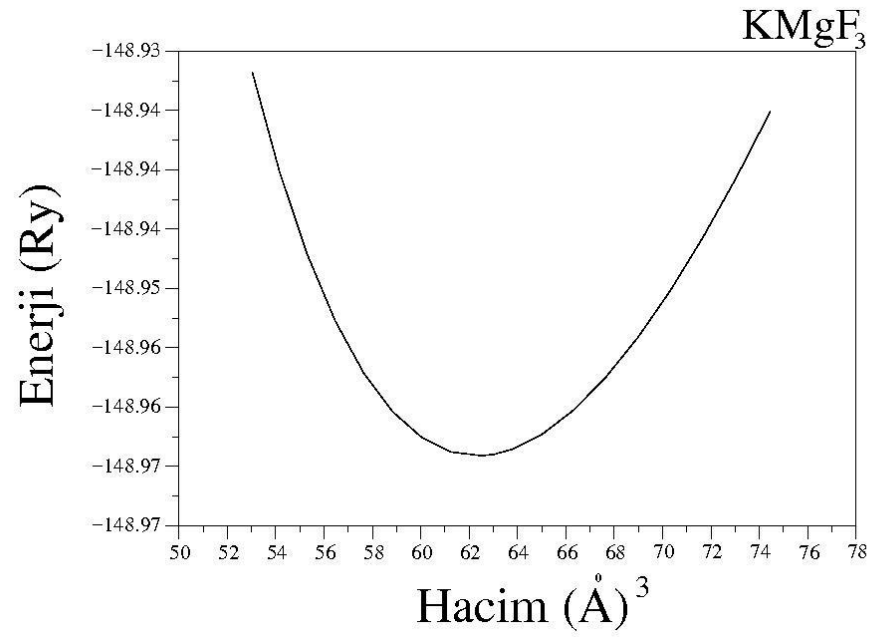
AgCoF₃, AgMgF₃, AgMnF₃, AgNiF₃, AgZnF₃, KCoF₃, KMgF₃, KMnF₃, KNiF₃, KZnF₃ malzemeleri için hesaplanan örgü sabitleri sırasıyla 4.012, 3.982, 4.084, 4.009, 4.097, 4.009, 4.010, 3.965, 4.078, 4.089 Å⁰ olarak bulunmuştur.

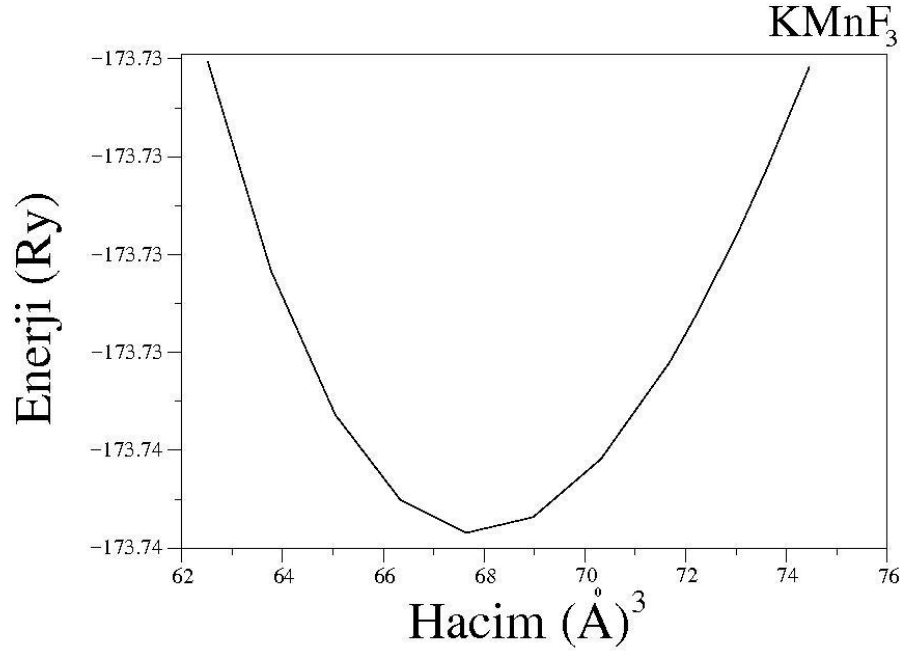
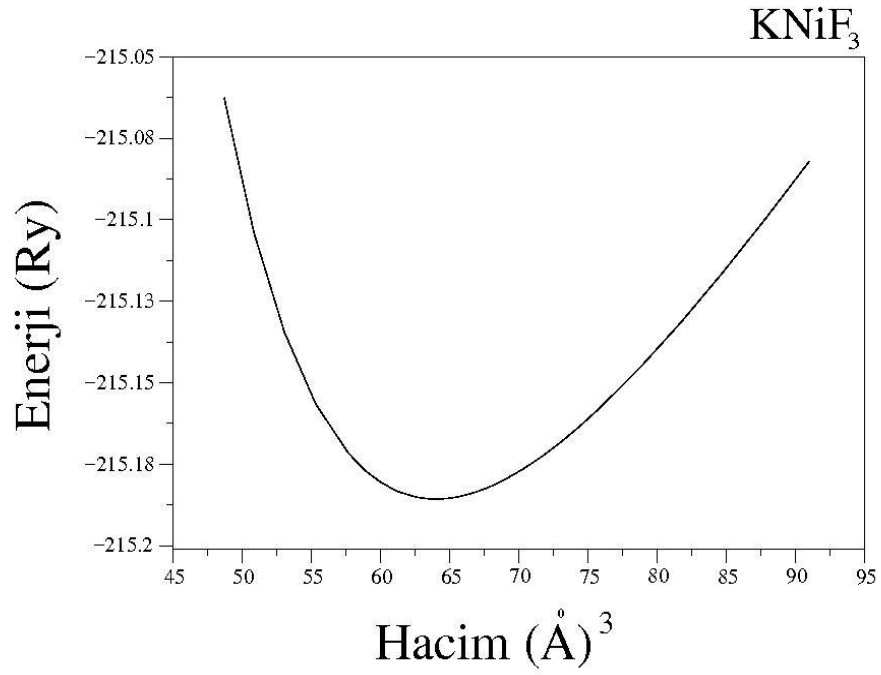


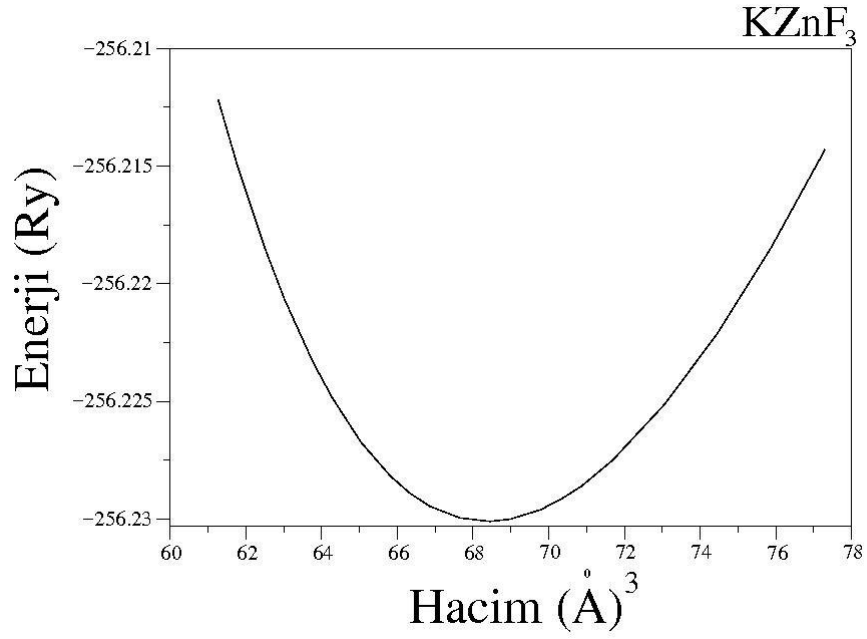
Şekil 4.1. AgCoF₃ için Enerji-Hacim grafiği

Şekil 4.2. AgMgF_3 için Enerji-Hacim grafiğiŞekil 4.3. AgMnF_3 için Enerji-Hacim grafiği

Şekil 4.4. AgNiF_3 için Enerji-Hacim grafiğiŞekil 4.5. AgZnF_3 için Enerji-Hacim grafiği

Şekil 4.6. KCoF3 için Enerji-Hacim grafiğiŞekil 4.7. KMgF3 için Enerji-Hacim grafiği

Şekil 4.8. KMnF₃ için Enerji-Hacim grafiğiŞekil 4.9. KNiF₃ için Enerji-Hacim grafiği



Şekil 4.10. KZnF₃ için Enerji-Hacim grafiği

Daha sonra aşağıdaki Murnaghan eşitliklerinden yararlanılarak hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi hesaplanmıştır [17].

$$P = \frac{B}{B} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^B - 1 \right] \quad (4.1)$$

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{(V_0/V)^B}{B-1} + 1 \right) - \frac{BV_0}{B-1} \quad (4.2)$$

Bu tez kapsamında çalışılan her bir malzeme için hesaplanan örgü sabiti, hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi ile daha önceki teorik ve deneysel sonuçlar Tablo 4.1. ve Tablo 4.2.'de sunulmuştur.

Tablo 4.1. XYF_3 (X=Ag, K ve Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn) malzemelerinin hesaplanan örgü sabitlerinin (a) teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

Malzemeler	a (Å)	a (Å)	a (Å)
	Bu Çalışma	Deneysel	Teorik
AgCoF ₃	4.012	3.966 [18] 3.955 [19]
AgMgF ₃	3.982	3.920 [20]	3.930 [19]
AgMnF ₃	4.084	4.030 [19]
AgNiF ₃	4.009	3.984 [18]
AgZnF ₃	4.097	3.970 [20]	4.077 [21]
KCoF ₃	4.001	4.070 [5]	4.041 [3]
KMgF ₃	3.965	3.988 [5]	3.989 [19]
KMnF ₃	4.078	4.182 [5]	4.012 [2]
KNiF ₃	3.999	4.012 [5]	4.013 [19]
KZnF ₃	4.089	4.055 [5]	4.058 [3] 4.056 [19]

Tablo 4.2. XYF_3 (X=Ag, K ve Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn) malzemelerinin hesaplanan hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi (\dot{B}) değerlerinin teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

Malzemeler	B (GPa)	B (GPa)	B (GPa)	\dot{B}	\dot{B}	\dot{B}
	Bu Çalışma	Deneysel	Teorik	Bu Çalışma	Deneysel	Teorik
AgCoF ₃	93.10	96.511[18]	4.84	5.28 [18]
AgMgF ₃	80.10	98.08 [22]	4.43	5.00 [22]
AgMnF ₃	87.60	4.61
AgNiF ₃	91.10	92.740 [18]	6.08	5.30 [18]
AgZnF ₃	90.90	106.52 [22]	3.87	5.20 [22]
KCoF ₃	87.30	6.12	4.89 [23]
KMgF ₃	74.10	71.20 [24]	90.97 [25]	4.64	4.64 [25]
KMnF ₃	79.80	6.19
KNiF ₃	78.30	80.13 [23]	5.37	5.05 [23]
KZnF ₃	79.400	77.12 [21]	6.53	4.37 [21] 4.40 [7]

Ayrıca $\langle d_{X-F} \rangle$ ve $\langle d_{Y-F} \rangle$ bağ uzunluklarını ve aşağıdaki denklemi kullanarak Goldschmidt Tolerans Faktörü t'yi belirleyebiliriz.

$$t = \frac{(r_X+r_F)}{\sqrt{2}(r_Y+r_F)} \text{ veya } t = \frac{\langle X-F \rangle}{\sqrt{2}\langle Y-F \rangle} \quad (4.3)$$

Basit kübik kristal yapılar için t değeri 1'e yakın olmalıdır.

Her bir malzeme için hesaplanan bağ uzunlukları ve t değerleri Tablo 4.3.'de görülmektedir. Bu tablodan da açıkça görüldüğü gibi tüm malzemeler için hesaplanan t değerleri 1'e yakındır ve bu sonuç her bir malzemenin basit kübik kristal yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir.

Tablo 4.3. XYF_3 (X=Ag, K ve Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn) malzemelerinin hesaplanan bağ uzunlukları ($\langle d_{X-F} \rangle$ ve $\langle d_{Y-F} \rangle$) ve Goldschmidt Tolerans Faktörü değerlerinin daha önceki teorik sonuçlarla karşılaştırılması

Malzemeler	$\langle d_{X-F} \rangle$		$\langle d_{Y-F} \rangle$		t	
	Bu	Diğer	Bu	Diğer	Bu	Diğer
	Çalışma	Çalışma	Çalışma	Çalışma	Çalışma	Çalışma
AgCoF ₃	2.836	2.000	1.00	1.00 [18]
AgMgF ₃	2.815	1.991	0.99
AgMnF ₃	2.888	2.042	1.00
AgNiF ₃	2.834	2.000	1.00	1.00 [18]
AgZnF ₃	2.897	2.048	1.00
KCoF ₃	2.829	2.000	1.00	0.99 [23]
KMgF ₃	2.803	1.982	1.00	0.93 [19]
KMnF ₃	2.883	2.039	1.00	0.99 [3]
KNiF ₃	2.827	1.999	1.00	0.94 [19]
KZnF ₃	2.891	2.044	1.03	9.92 [19]

4.3. Mekanik Özellikler

XYF₃ (X = Ag, K ve Y = Co, Mn, Mg, Ni, ve Zn) perovskit malzemeleri için hesaplanan örgü sabiti sonuçlarını kullanarak elde edilen C₁₁, C₁₂ ve C₄₄ elastik sabitleri Tablo 4.4.'de sunulmuştur.

Malzemeler basit kübik yapıda kararlı ise aşağıdaki şartları sağlamaları gerekir [18].

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0$$

Tablo 4.4.'de sunulan C₁₁, C₁₂ ve C₄₄ sonuçları incelendiğinde tüm malzemelerin yukarıda belirtilen kararlılık şartlarını sağladıkları görülmektedir.

Tablo 4.4. XYF₃ (X=Ag, K ve Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn) malzemelerinin hesaplanan elastik sabitlerinin daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

Malzemeler	C ₁₁	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₂	C ₄₄	C ₄₄
	Bu	Diğer	Bu	Diğer	Bu	Diğer
	Çalışma	Çalışma	Çalışma	Çalışma	Çalışma	Çalışma
AgCoF ₃	133.989	130.100 [18]	74.232	86.640 [18]	28.356	11.660 [18]
AgMgF ₃	155.560	65.180	30.100
AgMnF ₃	132.600	38.209	10.964
AgNiF ₃	159.286	147.790 [18]	83.650	65.120 [18]	29.900	1.570 [18]
AgZnF ₃	152.160	152.030 [21]	59.320	61.810 [21]	19.160	36.020 [21]
KCoF ₃	140.169	122.280 [23]	65.930	62.420 [23]	32.474	32.190 [23]
KMgF ₃	150.415	138.5 ± 0.5 [26] ^a	42.689	44.100 [26] ^a	49.998	50.010 [26] ^a
KMnF ₃	140.639	69.260 [3]	53.028	23.570 [3]	23.971	8.360 [3]
KNiF ₃	164.590	121.230 [23]	65.710	58.980 [23]	31.244	41.630 [3]
KZnF ₃	160.820	134.500 [27] ^a	63.610	52.700 [27] ^a	30.460	38.170 [27] ^a

^a deneysel

Tüm malzemeler için hesaplanan elastik sabitler kullanılarak hacim modülü, Shear modülü ve B/G oranı değerleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.5.'de sunulmuş ve daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bilindiği gibi B/G oranı bir malzemenin esnek veya kırılğan (brittle) olup olmadığı ile ilgili bilgi vermektedir. Eğer B/G oranı 1.75 değerinden büyük ise malzeme esnek, küçük ise

kırılımandır. Tablo 4.5.'den de görüleceği gibi KMgF_3 dışında tüm malzemeler B/G oranına göre esnektirler.

Tablo 4.5. XYF_3 (X=Ag, K ve Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn) malzemeleri için hesaplanan Bulk modülü (B), Shear modülü (G) ve B/G oranı parametrelerinin teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

Malzemeler	B		G		B/G	
	Bu Çalışma	Diğer Çalışma	Bu Çalışma	Diğer Çalışma	Bu Çalışma	Diğer Çalışma
AgCoF_3	99.753	101.130 [18]	27.135	15.000 [18]	3.670	6.740 [18]
AgMgF_3	95.306	98.090 [22]	35.430	2.860
AgMnF_3	78.594	23.835	3.290
AgNiF_3	107.850	92.680 [18]	32.310	10.010 [18]	3.330	9.260 [18]
AgZnF_3	90.266	77.570 [21]	27.553	35.640 [21]	3.270	2.170 [21]
KCoF_3	90.676	34.258	42.640 [3]	2.646
KMgF_3	78.597	71.200 [24] ^a 64.180 [28]	51.509	1.500	1.400 [28]
KMnF_3	82.231	30.588	13.080 [3]	2.688	2.970 [3]
KNiF_3	98.670	37.580	31.120 [23]	2.400	2.010 [3]
KZnF_3	96.0133	77.214 [21]	36.762	34.740 [21]	2.611	1.950 [21]

^a deneysel

Tez kapsamında çalışılan malzemeler için C_{11} , C_{12} ve C_{44} kullanılarak hesaplanan Young modülü, Poisson oranı ve Kleinman parametresi sonuçları Tablo 4.6.'da sunulmuştur. Bir malzemenin esnek ya da kırılımandır olup olmadığını anlamak için kullanılan bir diğer parametre de Poisson oranıdır. Poisson oranı 0.33 değerinden büyük ise malzeme esnek, küçük ise kırılımandır. Tablo 4.6.'da Poisson oranı sonuçları incelendiğinde KMgF_3 dışındaki tüm malzemelerin esnek yapıda oldukları bulunmuştur.

Bulunan bu sonuç B/G oranı değerlendirilerek elde edilen sonuç ile de tutarlıdır.

Tablo 4.6. XYF_3 ($X=Ag, K$ ve $Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn$) malzemelerinin hesaplanan Young modülü (E), Poisson oranı (ν) ve Kleinman parametresi (ξ) sonuçlarının daha önceki teorik verilerle karşılaştırılması

Malzemeler	E Bu Çalışma	E Diğer Çalışma	ν Bu Çalışma	ν Diğer Çalışma	ξ Bu Çalışma	ξ Diğer Çalışma
AgCoF ₃	74.636	42.880 [18]	0.375	0.429 [18]	0.721	0.760 [18]
AgMgF ₃	94.590	0.334	0.555
AgMnF ₃	64.942	0.362	0.390
AgNiF ₃	88,140	28.990 [18]	0.360	0.447 [18]	0.654	0.570 [18]
AgZnF ₃	75.025	92.730 [21]	0.361	0.301 [21]	0.529
KCoF ₃	91.280	102.910 [3]	0.332	0.200 [3]	0.599	0.410 [3] 0.630 [23]
KMgF ₃	126.824	110.500 [29]	0.231	0.213 [28]	0.432
		126.300 [24]		0.228 [29]		
KMnF ₃	81.641	35.280 [3]	0.334	0.350 [3]	0.517	0.480 [3]
KNiF ₃	100.039	95.140 [3]	0.331	0.200 [3]	0.537	0.590 [3] 0.620 [23]
		97.804		98.0730 [21]		0.330
KZnF ₃		137.020 [30]		0.240 [30]	

XYF_3 ($X = Ag, K$ ve $Y = Mg, Ni, Zn, Co, Mn$) malzemeleri için elde edilen elastik sabitler kullanılarak hesaplanan anizotropik faktör (A) ve Lamé katsayıları (λ, μ) Tablo 4.7.'de görülmektedir. Elastik anizotropi sabiti 1.0 ise malzeme izotropik, aksi durumda ise anizotropiktir. Tablo 4.7.'deki sonuçlar incelendiğinde tez kapsamında çalışılan tüm malzemelerin elastik anizotropik olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

Tablo 4.7. XYF_3 ($X=Ag, K$ ve $Y=Mg, Ni, Zn, Co, Mn$) malzemelerinin hesaplanan anizotropik faktör (A) ve Lamé katsayıları (μ, λ) parametrelerinin daha önceki teorik sonuçlarla karşılaştırılması

Malzemeler	A		μ		λ	
	Bu Çalışma	Diğer Çalışma	Bu Çalışma	Diğer Çalışma	Bu Çalışma	Diğer Çalışma
AgCoF ₃	1.096	0.540 [18]	2.134	81.663
AgMgF ₃	0.666	35.438	71.680
AgMnF ₃	0.185	23.835	62.704
AgNiF ₃	0.823	0.040 [18]
AgZnF ₃	0.412	1.0270 [21]	27.553	71.897
KCoF ₃	0.874	0.880 [3]	34.258	31.780 [23]	67.837	51.850 [23]
KMgF ₃	0.928	1.060 [28]	51.509	44.257
KMnF ₃	0.547	0.370 [3]	30.588	61.839
KNiF ₃	0.631	1.350 [3]	37.580	39.970 [23]	53.420 [23]
KZnF ₃	0.626	0.960 [21]	36.762	71.505	52.430 [30]

KAYNAKLAR

- [1] Lim, E. L., Yap, C. C., Jumali, M. M. H., Teridi, M. A. M., Teh, C. H., Can graphene be a novel material for perovskite solar cell applications, *Nano-Micro Lett*, 10, 27, 2017.
- [2] Verma, A. S., Kumar, A., ve Bhardwaj, S. R., Correlation between ionic charge and the lattice constant of cubic perovskite solids, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 245, 1523-1525, 2008.
- [3] Hayatullah, Murtaza, G., Khenata, R., Muhammad, S., Reshak, A. H., Wong, K. M. A. H., Omran, S. B., Alahmed, Z. A., Structural, chemical bonding, electronic and magnetic properties of KMF_3 (M = Mn, Fe, Co, Ni) compounds, *Computational Materials Science*, 85, 402–408, 2014.
- [4] Zhang, J., Yang, X., Deng, H., Qiao, K., Farooq, U., Ishaq, M., Yi, F., Liu, H., Tang, J., Song, H., Low-Dimensional Halide Perovskites and Their Advanced Optoelectronic Applications, *Nano-Micro Lett*, 9, 36, 2017.
- [5] Manivannan, V., Parhi, P., ve Kramer J. W., Metathesis synthesis and characterization of complex metal fluoride, KMF_3 (M = Mg, Zn, Mn, Ni, Cu and Co) using mechanochemical Activation, 31, 990, 2008.
- [6] Nishimatsu, T., Terakubo, N., Mizuseki, H., Kawazoe, Y., Pawlaki, D. A., Shimamura K., ve Fukuda, T., Band Structures of Perovskite-Like Fluorides for Vacuum-Ultraviolet-Transparent Lens Materials, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, L365 – L367, 2002.
- [7] Vaitheeswaran, G., Kanchana, V., Zhang, X., Ma, Y., Svane A., ve Christensen., N E., Calculated high-pressure structural properties, lattice dynamics and quasi particle band structures of perovskite fluorides $KZnF_3$, $CsCaF_3$ and $BaLiF_3$, *J. Phys: Condens. Matter* 28, 315403, 2016.
- [8] Roberto L. Moreira ve Dias, A., Comment on “Prediction of lattice constant in cubic perovskites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 1617–1622, 2007.
- [9] Borowski, M., *Perovskites: structure, properties and uses* nova science Publishers, Inc. New York Copyright, 2010.

- [10] Giorgi, G., ve Yamashita, K., Theoretical Modeling of Organohalide Perovskites for Photovoltaic Applications, CRC Press, Boca Raton, 2008.
- [11] Tilley, R. J. D., Perovskites: Structure–Property Relationships, John Wiley and Sons Ltd., West Sussex, UK, 2016.
- [12] Toonder, D. J. M. J., Dommelen, J. A. W., ve Baaijens, F. P. T., The relation between single crystal elasticity and the effective elastic behaviour of polycrystalline materials: theory, measurement and computation, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 7, 909–928, 1999.
- [13] Bailey, W. E., Notes on mechanical properties of solids, January 19, 2017., George E., Dieter Mechanical Metallurgy, McGraw-Hill, 1976.
- [14] Marder, M. P., Condensed Matter Physics, A Wiley Interscience publication, New York, 2000.
- [15] Martin, R. M., Electronic structure basic theory and Practical Methods, Cambridge University, 2004.
- [16] Bechstedt, F., Many-Body Approach to Electronic Excitations Concepts and Applications, 18, Springer, Germany, 2014.
- [17] Murnaghan, F. D., The Compressibility of Media under Extreme Pressures, Proc. Natl. Acad. Sci., 30, 244-247, 1944.
- [18] Mubarak, A. A., Ab initio Study of Ag-Based Fluoroperovskite AgMF_3 (M = Co and Ni) Compounds, Journal of Electronic Materials, 47, 889-890, 2017.
- [19] Jianga, L.Q., Guob, J.K., Liua, H.B., Zhua, M., Zhoua, X., Wuc, P. ve Wuc C.H., Prediction of lattice constant in cubic perovskites, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1533-1535, 2006.
- [20] Hiadsi, S., Bouafia, H., Sahli, B., Abidri, B., Bouaza, A. ve Akriche, A., Structural, mechanical, electronic and thermal properties of KZnF_3 and AgZnF_3 Perovskites: FP-(L)APWlo calculations, Solid State Sciences, 58, 3-7, 2016.
- [21] Geguzina, G. A. ve Sakhnenko, Correlation between the Lattice Parameters of Crystals with Perovskite Structure, V. P., 49, 20–24, 2004.
- [22] Murtaza, G., Sadique, G., Aliabad, R., H. A., Khalid, M. N., Naeem, S., Afaq, A., Amin, B., Ahmad, I., First principle study of cubic perovskites: AgTF_3 , (T=Mg, Zn), Physica B: Condensed Matter, 406, 4584–4589, 2011.
- [23] Erum, N. ve Azhar M., Iqbal, Mechanical and magneto-opto electronic investigation of transition metal based fluoro-perovskites: An ab-initio DFT study, Solid State Communications 264, 39–48, 2017.

- [24] Vaitheeswaran, G., Kanchana, V., Kumar, R. S., Cornelius, A. L., Nicol, M. F., Svane, A., Delin, A., ve Johansson, B., High-pressure structural, elastic, and electronic properties of the scintillator host material KMgF_3 , *Physical Review B*, 76, 014107, 2007.
- [25] Sahnoun, M., Zbiri, M., Daul, C., Khenata, R., Baltache, H., Driz, M., Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of KMgF_3 , *Materials Chemistry and Physics* 91, 185–191, 2005.
- [26] Leonie, E. A., Jones, Pressure and Temperature Dependence of the Single Crystal Elastic Moduli of the Cubic Perovskite KMgF_3 , *Phys. Chem. Minerals* 4, 2342, 1979.
- [27] Burrielt, R., Bartolome, J., Gonzalez, D., Navarrot, R., Ridou, C., Rousseau, M., ve Bulou, A., KZnF_3 , Cubic perovskite: Heat capacity and lattice Dynamics, *Journal of Physics C*, 20, 2819-2827, 1986.
- [28] Sahli, B., Boua, H., Abidriz, B., Bouaza, A., Akrichey, A., Study of hydrostatic pressure effect on structural, mechanical, electronic and optical properties of KMgF_3 , $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MgF}_3$ and NaMgF_3 cubic fluoro-perovskites via ab initio calculations, *International Journal of Modern Physics B*, 30, 32, 2016.
- [29] Cui, S., Feng, W., Hu, H., Feng, Z., Wang, Y., High Pressure structural, electronic and optical properties of KMgF_3 : A first-principles study, *Journal of Alloys and Compounds*, 484, 599, 2009.
- [30] Seddik, T., Khenata, R., Merabiha, O., Bouhemadou, A., Bin-Omran, S., Rached, D., Elastic, electronic and thermodynamic properties of fluoro-perovskite KZnF_3 via first-principles, *Appl. Phys. A*, 106, 647-648, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Doaa A. Ahmed, 14.02.1992'da Bağdat'ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bağdat'ta tamamladı. 2010 yılında liseden mezun oldu. 2010 yılında başladığı Bağdat Üniversitesi Collage of Sience for Women, Fizik Bölümü'nü 2014 yılında bitirdi. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.