T.C.
HAKKARİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Ta KATKILI $LiNbO_3$' IN ELEKTRONİK, OPTİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ: Ab INITIO HESABI

Furkahan ACAR

Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Şevket ŞİMŞEK

HAKKARİ
2022

T.C.
HAKKARİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
HAKKARİ

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Furkahan ACAR tarafından hazırlanan **"Ta Katkılı $LiNbO_3$' ın Elektronik, Optik ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi: Ab İnitio Hesabı"** başlıklı tez, 04/07/2022 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan :	Prof. Dr. Hüsnü KOÇ	Siirt Üniversitesi	
Üye :	Doç. Dr. Şevket ŞİMŞEK	Hakkari Üniversitesi	
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Semra GÜRTAŞ DOĞAN	Hakkari Üniversitesi	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun ……Sayılı kararıyla ……. tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Can YILMAZ

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

04/07/2022

Furkahan ACAR

ÖZET

Ta KATKILI $LiNbO_3$' IN ELEKTRONİK, OPTİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ: Ab INITIO HESABI

Furkahan ACAR

Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Şevket ŞİMŞEK

2022, 76s

Bu çalışmada farklı konsantrasyonlarda x=0' dan x=1' e kadar 0,1 katkılama adımı ile Niyobyum (Nb) yerine Tantal (Ta) ekleyerek $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$' ın elektronik, optik ve mekanik özellikleri ab initio (veya temel ilke) metodunu ile incelendi. Ta katkısının $LiNbO_3$ bileşiğinin elektronik yapısı üzerine etkileri araştırıldı. Ta katkılı $LiNbO_3$' ın dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal kısımları hesaplandı ve bandlar arası optik geçişler belirlendi. Ta katkılı $LiNbO_3$' ın ikinci mertebeden elastik sabitleri hesaplandı ve malzemenin mekaniksel kararlılığı belirlendi. Ayrıca hesaplanan elastik sabitler kullanılarak Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Young Modülü (Y), enine ve boyuna elastik dalga hızları ve Debye sıcaklıkları (Θ_D) hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, Elektronik Özellikler, Optik Özellikler, Elastik Özellikler, Bowing Parametresi

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ELECTRONIC, OPTICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF Ta DOPED $LiNbO_3$: Ab INITIO CALCULATION

Furkahan ACAR

Master of Science, Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Şevket ŞİMŞEK

2022, 76p

In this study, electronic, optical and mechanical properties of $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ were investigated by ab initio (or first principle calculation) method by adding Tantalum (Ta) instead of Niobium (Nb) with 0,1 doping step from x=0 to x=1 at different concentrations. The effects of Ta additive on the electronic structure of $LiNbO_3$ were investigated. The real and imaginary parts of the dielectric function of the $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ were calculated and the optical transitions between the bands were determined. Second order elastic constants of Ta doped $LiNbO_3$ were calculated and the mechanical stability of the material was determined. In addition, using the calculated elastic constants, the Bulk modulus (B), Shear modulus (G), Young's Modulus (Y), transverse and longitudinal elastic wave velocities and Debye temperatures (Θ_D) were calculated.

Keywords: $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, Electronic Properties, Optical Properties, Elastical Properties, Bowing Parameter

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bilgi ve yardımını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Şevket ŞİMŞEK' e ve her türlü maddi manevi desteğini aldığım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bu Çalışma **FM21LTP1** proje numarası ile Hakkari Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir ve destekleri için teşekkür ederiz.

Furkahan ACAR

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv
ABSTRACT v
ÖNSÖZ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
1. GİRİŞ 1
2. KAYNAK ÖZETLERİ 4
3. MATERYAL VE YÖNTEM 13
3.1. Optik Özellikler 13
3.2. Elastik Sabitler 14
3.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi 17
3.4. Çok Cisim Problemi 18
3.5. Born-Oppenheimer Yaklaşımı 19
3.6. Hartree Yaklaşımı 20
3.7. Hartree-Fock Yaklaşımı 21
3.8. Hohenberg-Kohn Teoremi 22
3.9. Kohn-Sham Teoremi 24
3.10. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı 26
3.11. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı 26
4. BULGULAR 27
4.1. Hesaplama Metodu 27
4.2. Yapısal Özellikler 28
4.3. Elektronik Özellikler 31
4.4. Optik Özellikler 37
4.4.1. Dielektrik Fonksiyonun Reel ve Sanal Kısımları 37
4.4.2. Yansıtıcılık 42
4.4.3. Soğurma Katsayısı 43
4.4.4. Kırılma İndisi 45
4.4.5. Enerji Kayıp Fonksiyonu 47

4.4.6. Sönüm Katsayısı 49
4.4.7. Etkin Optik Dielektrik Sabiti ε_{eff} ve Valans Elektronlarının Etkin Sayısı N_{eff} 51
4.5. Elastik Özellikler 54
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 65
KAYNAKLAR 68
ÖZGEÇMİŞ 76

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$LiNbO_3$	: Lityum niyobat
Li	: Lityum
Nb	: Niyobyum
Ta	: Tantal
Cu	: Bakır
O	: Oksijen
Fe	: Demir
Mn	: Mangan
Mg	: Magnezyum
Zn	: Çinko
In	: İndiyum
Sc	: Skandiyum
Ce	: Seryum
K	: Kelvin
MHz	: Mega Hertz
℃	: Santigrad derece

Kısaltmalar

$LiNbO_3$	: LN
ODR	: Optik hasara dayanıklı
B	: Bulk modülü
G	: Shear modülü
Y	: Young Modülü
Θ_D	: Debye sıcaklıkları
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisine
CASTEP	: Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı ab initio yazılımı
C_{ij}	: Elastik katsayılar
AFM	: Atomik kuvvet mikroskopu
GPa	: Giga paskal
PILS	: Işıkla uyarılan ışık saçılımı

LSAW	: Sızıntılı yüzey akustik dalgaları
eV	: Elektrovolt
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
LDA+U	: Yerel yoğunluk yaklaşımı+Hubbard-U
LLR	: Geniş örgü relaksyonuna
GGA	: Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
DRS	: Dağınık yansıma spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TG	: Termogravimetri
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRF	: X-ışını floresan spektrometrisi
$\boldsymbol{\rho}$	: Yoğunluk
V_{ext}	: Elektrona etkiyen dış potansiyel
V_{XC}	: Değiş tokuş-korelasyon potansiyeli
E_{XC}	: Değiş tokuş-korelasyon enerjisi
PDOS	: Parçalı durum yoğunluğu
DOR	: Durum yoğunluğu
VCA	: Hayali Kristal Yaklaşımı
ω	: Frekans
v_t	: Enine akustik dalga hızı
v_l	: Boyuna akustik dalga hızı
v_m	: Ortalama akustik dalga hızı
TB-mBJ	: Tran ve Blaha tarafından önerilen modifiye edilmiş Becke Johnson fonksiyonları

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. ABO_3 tipi perovskit oksitlerin kristal yapısı (Şimşek, 2011). 1
Şekil 3.1. Kohn-Sham temel durum hesaplaması (Erdem, 2015)..... 25
Şekil 4.1. $LiNbO_3$ kristalinin ferroelektrik fazda Rombohedral yapıda birim hücresi (a) ve Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktaları (b)..... 28
Şekil 4.2. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan örgü parametresi..... 30
Şekil 4.3. x=0,0 (a), x=0,5 (b) ve x=1,0 (c) için $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için elektronik band yapısı..... 33
Şekil 4.4. x=0,0 (a), x=0,5 (b) ve x=1,0 (c) için $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Parçalı (PDOS) ve Toplam Durum Yoğunluğu (DOS). 35
Şekil 4.5. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan yasak band aralığı. 36
Şekil 4.6. $LiNbO_3$ için frekansa bağlı dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları. 38
Şekil 4.7. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan dielektrik fonksiyonun reel kısımları..... 40
Şekil 4.8. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan dielektrik fonksiyonun sanal kısımları. 41
Şekil 4.9. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan statik dielektrik sabiti. 42
Şekil 4.10. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan yansıtma katsayısı. 43
Şekil 4.11. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan soğurma katsayısı. 44
Şekil 4.12. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan kırılma indisi..... 46
Şekil 4.13. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan enerji kayıp fonksiyonu. 48
Şekil 4.14. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesapanan $Lmax$ değerleri. 49

Şekil 4.15. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan sönüm katsayısı..... 50
Şekil 4.16. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan etkin optik dielektrik sabiti. 51
Şekil 4.17. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan valans elektronlarının etkin sayısı..... 53
Şekil 4.18. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan elastik sabitleri (a) ve elastik modülleri (b). 55
Şekil 4.19. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan Vickers sertliği. 61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. $LiNbO_3$ kristalinin rombohedral yapıda hesaplanmış örgü parametreleri 29

Çizelge 4.2. Ferroelektrik fazda $LiNbO_3$'ün teorik ve deneysel yasak band aralıkları 32

Çizelge 4.3. $LiNbO_3$ kristali için $\varepsilon_2(\omega)$' nin maksimum pik noktalarına karşılık gelen enerji değerleri 39

Çizelge 4.4. $LiNbO_3$'ün Rombohedral yapıda hesaplanmış elastik sabitleri (GPa) 56

Çizelge 4.5. Rombohedral yapıda hesaplanmış $LiNbO_3$'ün bulk modülü B (GPa), shear modülü G (GPa), Young modülü E (GPa) ve Poisson oranı υ 58

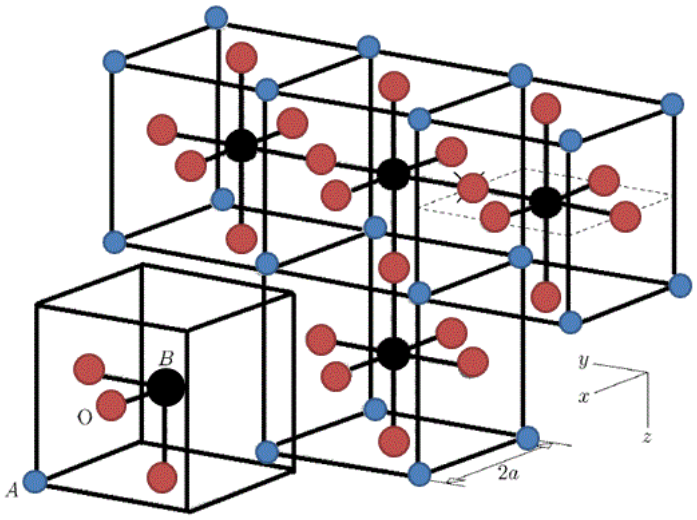
Çizelge 4.6. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanmış bulk modülü B_V ve B_R, shear modülü G_V ve G_R, Poisson oranı υ ve B/G oranı 59

Çizelge 4.7. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanmış shear anizotropik faktörleri (A_1, A_2, $A_C(\%)$ ve $A_S(\%)$) 62

Çizelge 4.8. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanmış Debye sıcaklığı ($\Theta_D(K)$), enine ($v_t(m/s)$), boyuna ($v_l(m/s)$), ortalama ($v_m(m/s)$) ses hızları ve yoğunluk ($\rho(g/cm^3)$) 64

1. GİRİŞ

Perovskit yapısı ilk olarak 1839 yılında Ural dağlarında Rus yer bilimci Gustav Rose tarafından keşfedilmiştir. İlk keşfedilen perovskit tipi malzeme de $CaTiO_3$ minerali olmuştur. Daha sonra Rus maden bilim adamı Count Lev Alexevich von Perovski onuruna perovskit ismi verilmiştir. Bundan sonra ABO_3 formuna sahip bileşikleri adlandırmak için perovskit ismi kullanılmıştır. Şekil 1.1' de ABO_3 tipi perovskit yapının kübik birim hücresi verilmiştir (Şimşek, 2011). Burada A ve B atomları metal katyonlarını, O ise oksijen anyonunu ifade eder. ABO_3 tipi perovskit yapının kübik birim hücresinde, A atomu küpün köşe konumlarını (0, 0, 0) işgal ederken, B atomu gövde merkezi konumunda (1/2, 1/2, 1/2) ve oksijen atomları ise yüzey merkezli konumlarda bulunur (1/2, 1/2, 0).



Şekil 1.1. ABO_3 tipi perovskit oksitlerin kristal yapısı (Şimşek, 2011).

Perovskit bileşikleri, çeşitli endüstriyel ve teknolojik uygulamaları nedeniyle araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Bu malzemeler yüksek kritik sıcaklık (T_c) süper iletkenliği, ferromanyetik, ferroelektrik, spine bağlı transport ve yüksek termo güç gibi olağandışı fiziksel özellikler gösterir (Hossain, 2019).

Farklı fiziksel özellikler gösteren ve teknolojik öneme sahip olan ferroelektrik perovskitler, ABO_3 tipi perovskitler arasında önemli bir yere sahiptir.

Lityum niyobat, $LiNbO_3$, (LN) kristalide, ABO_3 tipi ferroelektrik perovskit malzeme sınıfına aittirler. $LiNbO_3$ teknolojik olarak en önemli optoelektronik malzemelerden biridir. Büyük piezoelektrik sabiti ve benzersiz elektro-optik, akustik-optik, fotokondüktif, fotorefraktif ve nonlineer optik özellikleri nedeniyle çok yönlü bir malzemedir. Fotorefraktif cihazlarda, katı hal lazerlerinde, dalga kılavuzlarında ve diğer optoelektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. LN kristali "Optik silikon" olarak adlandırılmıştır (Bridges, 2012). LN kristallerinin çeşitli özelliklerini değiştirmek veya kontrol etmek için spesifik katkı maddeleri kullanılabilir. Örneğin, LN kristalleri, oldukça yüksek konsantrasyonlarda Mg^{2+}, Zn^{2+}, In^{3+} ve Sc^{3+} gibi optik hasara dayanıklı (ODR) iyonlar ile katkılandığında, fotorefraktif (PR) özellikleri büyük ölçüde bastırılır ve bu da frekansın ikiye katlanmasına izin verir (Yali, 2007). Buna ek olarak, LN; Cu, Fe, Mn, Ce, vb. gibi geçiş metali iyonlarıyla katkılanırsa, kristal önemli fotorefraktif özellikler sergileyebilir ve holografik bellek için potansiyel malzemeler olabilir (Tsuboi 2002; Wang 2013). ABO_3 genel formuna sahip perovskit yapı oksitlerinin, yüksek dielektrik sabiti, ferroelektrik polarizasyon, devasa manyetorezistans ve süper iletkenlik gibi çok çeşitli fiziksel özellikler sergilediği bilinmektedir. Bu nedenle teknolojik uygulamalar için en önemli malzeme sınıflarından birini oluştururlar. Peroksit yapı oksitlerinden biri olan LN, R3c simetrisine sahip olan lityum niyobat tipi yapıdır. Kristal [111] yönü boyunca kendiliğinden polarizasyonu sahiptir ve opto-elektronik cihazlarda kullanıma uygundur (Ok 2006; Yuanhui 2013). LN, trigonal simetrinin ($R\bar{3}c$) paraelektrik yapısında yüksek sıcaklıkta kristalleşir. Düşük sıcaklıklarda R3c simetrisinin ferroelektrik fazına dönüşür. Ferroelektrik faz, paraelektrik durumunun küçük bir deformasyonuna karşılık gelir. LN, oda sıcaklığında trigonal ferroelektrik fazda 3m nokta grubuna aittir (Çabuk, 2010).

$LiNbO_3$ üzerinde önemli deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır. Ancak, bildiğimiz kadarıyla, Ta katkılı $LiNbO_3$' nun elektronik, optik ve mekanik özelliklerin kapsamlı teorik çalışması literatürde hala eksiktir. Bu bileşiğin ilginç benzersiz fiziksel özellikleri nedeniyle, malzeme hakkında daha fazla ayrıntı bilmek önemlidir. Ab initio yöntemiyle Ta katkılı $LiNbO_3$ kristalinin elektronik, optik ve mekanik özellikleri kapsamlı olarak çalışılacaktır.

Bu çalışmada farklı konsantrasyonlarda x=0' dan x=1' e kadar 0,1 katkılama adımı ile Niyobyum (Nb) yerine Tantal (Ta) ekleyerek $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için elektronik, optik ve mekanik özellikleri ab initio (veya temel ilke) metodunu ile incelenecektir. Ta katkısının $LiNbO_3$ bileşiğinin elektronik yapısı üzerine etkileri araştırılacak ve yasak band aralığı için bowing parametresi belirlenecektir. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$' nin dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal kısımları hesaplanacak ve bandlar arası optik geçişler belirlenecektir. Ta katkılı $LiNbO_3$' ın ikinci mertebeden elastik sabitleri hesaplanacak ve malzemenin mekaniksel kararlılığı belirlenecektir. Ayrıca hesaplanan elastik sabitler kullanılarak Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Young Modülü (Y), enine ve boyuna elastik dalga hızları ve Debye sıcaklıkları (Θ_D) hesaplanacaktır. Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Young Modülü (Y), Poisson oranı ve Debye sıcaklıkları (Θ_D) için bowing parametresi belirlenecektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Warner ve vd. (1966) tarafından *3m* sınıfındaki bir kristalin tüm elastik ve piezoelektrik sabitlerini belirlemek için bir yöntem tartışılmıştır. Bu yöntemin ince plakalarda esas olarak yüksek tonların rezonans frekanslarından yararlanarak, oldukça küçük kristallerin kullanımına izin verdiği görülmüştür. Lityum niyobat ($LiNbO_3$) ve lityum tantalatin ($LiTaO_3$) elastik sabitleri belirlenmiştir. Temel rezonansın yanı sıra antirezonansın frekans sabitlerinin değişimi, faydalı kesimlerin seçilebilmesi için X, Y ve Z−eksenleri etrafındaki dönüş açısının fonksiyonları olarak hesaplanmıştır. Her iki malzemenin çeşitli kesimleri ve özellikle çok yüksek etkili birleştirme faktörleri nedeniyle lityum niyobat, dönüştürücü uygulamaları için faydalı görünmektedir.

Lityum niyobat ($LiNbO_3$) ve lityum tantalet ($LiTaO_3$) tek kristallerinin elastik, pieroelektrik ve dielektrik sabitleri ve bu sabitleri 0−110°C aralığında sıcaklığa bağımlılıkları Smith ve vd. (1971) tarafından belirlenmiştir. Her iki malzeme için sabitler, birçok ultrasonik faz−hız ölçümünün, tek bir uzatmalı çubuk rezonatörün ölçülen rezonans ve antirezonans frekanslarının ve iki ince düz plaka örneğinin ölçülen düşük frekans kapasitanslarının bir kombinasyonundan çıkarılmıştır. Lityum tantalat için, elastik sabitlerin normalleştirilmiş birinci sıcaklık türevleri -0,4 den -6.7×10^{-4} ℃ arasında değişirken, piezoelektrik stres sabitleri için türevler -1,3 den $+1,5\times10^{-4}$ ℃ arasında değişmektedir. Lityum niyobat durumunda, elastik sabit sıcaklık türevlerinin tümü -2×10^{-4} ℃ mertebesindeyken, piezoelektrik sıcaklık türevlerinin tümü $0,8\text{-}8,9\times10^{-4}$ ℃ aralığında pozitiftir. Dielektrik veya geçirgenlik sıcaklık türevleri her iki malzeme için de pozitiftir.

Uyumlu olarak büyütülen katkısız $LiNbO_3$'ün temel soğurma kenarının spektral bağımlılığı, 10 ila 667 K arasında ayrıntılı olarak ölçüldü. $LiNb0_3$' ün stokiyometrik örnekleri 80 ve 300 K' da ölçüldü ve uyumlu olarak büyütülen malzeme ile karşılaştırıldı. Stokiyometrik materyaldeki soğurma kenarının, uyumlu olarak büyütülen materyalden yaklaşık 0,1 eV daha yüksek enerjiye kaydırıldığı bulundu. Tüm numuneler için tüm sıcaklıklarda kenar oldukça geniştir, özelliksizdir ve esasen hiçbir dikroizm göstermemiştir. Kenar, 300 K' nin üzerinde

bir Urbach spektral bağımlılığına giden düşük sıcaklıklarda önemli bir eğrilik sergilemiştir (Redfield, 1974).

Dhar ve vd. (1990) tarafından $LiNbO_3$ tek kristallerinin optik geçirgenliği, temel soğurma kenarına yakınında $LiNbO_3$' ın optik özellikleri üzerindeki indirgemenin etkisini incelemek için farklı indirgeme dereceleri ile 200-900 nm dalga boyu aralığında ölçülmüştür. $LiNbO_3$' deki optik geçişlerin dolaylı (indirect) geçişler olduğu bulunmuş ve indirgenme derecesinin artmasıyla band aralığının azaldığı gözlenmiştir. Ağır şekilde indirgenmiş numunelerde soğurma spektrumunda 2,48 eV' de gözlemlenen band, polaronların oluşumuna yorumlanmıştır.

Damle (1992) tarafından lityum niyobatın ($LiNbO_3$) tüm elastik sabitleri, seri rezonans yöntemi kullanılarak yalnızca Z−kesimli plakalardan hazırlanan numunelerden belirlenmiştir. Bu çalışmada bir çubuk numune kullanılarak C_{12}, C_{13} ve C_{14} sertlik sabitlerinin belirlenmesi için Damle tarafından basit yöntemler önerilmiştir. Bu çalışmada C_{13} sabiti, geleneksel yöntemlerde gerekli olan C_{11}, C_{12} ve C_{13} sabitlerine herhangi bir referans olmadan değerlendirilmiştir. C_{14} sabiti, küçük bir çubuk numune kullanılarak belirlenmiştir. C_{12} sabitinin 45° döndürülmüş bir çubuk kullanılarak da ölçülebildiği ve C_{11}, C_{13} ve C_{14} sabitlerinin ölçümü için ZX−kesim çubuklarının kullanılabileceği gösterilmiştir. (Damle, 1992).

Çabuk ve vd. (1998) tarafından $LiNbO_3$ ve $LiTaO_3$ soğurma kenarı, band aralığı, Urbach sabitleri ve fonon enerjisi optik spektroskopi yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. $LiNbO_3$ ve $LiTaO_3$' ın optik özellikleri 3−4,6 eV aralığında incelenmiştir. $LiNbO_3$ ve $LiTaO_3$' ın band yapısının oluşumunda BO_6 oktahedron rolü ortaya konmuştur.

Kato ve vd. (2001) perovskit benzeri yapıya sahip alkali tantaletlerin $ATaO_3$ (A:Li, Na ve K) fotokatalitik aktivitelerini iyileştirmek için alkali tantalatlar üzerindeki hazırlanma şartları ve fotokatalitik reaksiyonların optimum koşulları araştırılmıştır. Özellikle, hazırlamadaki fazla alkalinin ve yardımcı katalizör yüklemesinin fotokatalitik su parçalanması üzerindeki etkileri detaylı olarak

incelenmiştir. Fotokatalistler, fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörleri açığa çıkarmak için dağınık yansıma spektroskopisi (DRS), fotolüminesans spektroskopisi, BET ölçümü, taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetri (TG), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve X-ışını floresan spektrometrisi (XRF) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, kristal yapılar ve fotokatalitik aktiviteler arasındaki ilişki de tartışılmıştır.

Takanaga (2002) tarafından, piezoelektrik malzemelerin elastik sabiti, piezoelektrik sabiti, dielektrik sabiti ve yoğunluk gibi akustik fiziksel sabitlerini yüksek doğrulukla belirlemek için yeni bir yöntem önerildi. Bu yöntem, az sayıda numune için bağımsız olarak ölçülen dielektrik sabitleri ve yoğunluk ile birlikte aynı sistemdeki çizgi odak-ışın (LFB) akustik mikroskopisi ile ölçülen su yüklü numune yüzeyinde uyarılan sızıntılı yüzey akustik dalgalarının (LSAW'lar) hızlarını ve LFB cihazının yerini alan düzlem dalgası dönüştürücüleri ile ölçülen boyuna ve kesme dalgalarının toplu hızlarını elde eder. $LiNbO_3$ ve $LiTaO_3$ kristalleri için, üç ana X-, Y - ve Z-kesimi numunesi ve bir döndürülmüş Y-kesimi numunesi için LSAW' ların ve toplu dalgaların uygun yayılma yönlerini seçerek sabitleri doğru bir şekilde belirlenebileceği gösterildi.

Ogi ve vd. (2002) lityum niyobatın ($LiNbO_3$) altı bağımsız elastik-sertlik katsayısının (C_{ij}), dört piezoelektrik katsayısının e_{ij} ve iki dielektrik katsayısı k_{ij} tam setinin eş zamanlı ölçümlerini rapor etmiştir. Ölçümlerde yaklaşık 5 mm boyutunda yönlendirilmiş dikdörtgen paralel yüzlü tek bir numune kullanılmıştır. Ölçümler akustik spektroskopi ile gerçekleştirilmiştir. 0,3 ile 1,2 MHz frekans aralığında 56 rezonans kullanarak ve bilinen k_{ij} ile C_{ij} ve e_{ij} katsayıları belirlenmiştir. C_{ij} belirsizliği diyagonal C_{ij} katsayıları için ortalama %0,09 ve e_{ij} belirsizliği ortalama %5 olarak bulunmuştur.

$LiNbO_3$ ve $LiTaO_3$ kristallerinin elastik sabiti, piezoelektrik sabiti, dielektrik sabiti ve yoğunluk gibi akustik fiziksel sabitlerinin tüm bağımsız bileşenlerini, Li_2O içeriği 48,0, 48,5 ve 49,0 mol olarak ayarlanmış üç farklı başlangıç malzemesinin eriyiklerinden büyütüldü ve uyumlu bileşim etrafındaki her bir tek kristalin sabitlerinin kimyasal bileşim bağımlılıkları elde edildi. Boyuna

ölçülen, kesme ve sızdıran yüzey akustik dalga (LSAW) hızlarının yanı sıra tüm sabitler, deneysel aralıktaki bileşim oranlarıyla doğrusal olarak değişmektedir. 128°YX-$LiNbO_3$, X-112°Y-$LiTaO_3$ ve 36°YX-$LiTaO_3$ altlıkları için LSAW hızlarının bileşim bağımlılıkları, daha önce çizgi odaklı ışın akustik mikroskopisi ile elde edilmiş olan ve belirlenen sabitler kullanılarak hesaplananlarla iyi bir şekilde eşleştirildi. Bu nedenle belirlenen sabitlerin bileşim bağımlılıklarının verileri, herhangi bir keyfi olarak kesilmiş numune yüzeyleri, dalga yayılma yönleri ve modları için kristalleri sayısal hesaplamalarla değerlendirmek için kalibrasyon çizgilerinin hazırlanmasında kolaylık sağlayacaktır (Kushibiki, 2002).

Trigonal $LiNbO_3$' ün ikinci ve üçüncü mertebeden elastik sabitleri ve ikinci mertebeden elastik sabitlerinin basınca göre türevleri deformasyon teorisi kullanılarak elde edilmiştir. Sonlu yamulma elastikiyeti kullanılarak tahmin edilen yamulma enerjisi yoğunluğu, elastik sürekli model yaklaşımından elde edilen yamulmaya bağlı örgü enerji yoğunluğu ile karşılaştırılmıştır. Trigonal $LiNbO_3$' ün basınca göre türevleri ile birlikte ikinci dereceden elastik sabitler ve yok olamayan üçüncü dereceden elastik sabitler bu çalışmada elde edilmiştir. İkinci dereceden C_{11} elastik sabitinin, kristalin c-ekseni boyunca elastik sertlik tensör bileşenine karşılık gelen C_{33}' ten az olduğu görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen elastik sabitlerin basınca göre türevleri, trigonal $LiNbO_3$' ün sıkıştırılabilir olduğunu göstermiştir. $LiNbO_3$' te farklı yönlerde yayılan elastik dalgaların genelleştirilmiş Gruneisen parametrelerini bulmak için daha yüksek dereceli elastik sabitler kullanılmıştır. Brugger gamaları ölçülmüş ve Gruneisen gamasının düşük sıcaklık limiti belirlenmiştir (Philip ve ark, 2006).

Nahm ve vd. (2008) tarafından ilk ilke yöntemiyle yerel yoğunluk yaklaşımı+Hubbard-U (LDA+U) elektronik yapı hesaplama yöntemi ile Nb antisitinin (Nb_{Li}) mikroskobik özellikleri ve elektron−örgü etkileşimi araştırılmıştır. Atomik yapının, kusur seviyesinde elektronların yakalanmasına bağlı olduğu ve özellikle kusur seviyesi iki elektron tarafından işgal edildiğinde, Nb_{Li}, dip seviyenin oluşumu ile birlikte geniş bir örgü relaksyonuna (LLR) maruz kaldığı belirlenmiştir. LLR' ye yönelik temel itici gücün, kusur seviyesi durumu ile iletim bandı durumunun yörüngesel hibridizasyonu olduğu ileri sürülmektedir.

Sonuç olarak, Nb_{Li} kusuru bir negatif-U özelliği sergiler. $LiNbO_3$' ün optik özelliğindeki iyi bilinen birkaç foton uyarılmış değişikliğin, örgü yapısındaki ve elektronik yapıdaki büyük ışık kaynaklı değişiklikle ilgili olarak açıklanabileceği gösterilmiştir.

Schmidt ve vd. (2008) tarafından $LiNbO_3$' ün atomik ve elektronik yapısı, bölge merkezi fonon frekansları ve optik soğurma ilk ilke yöntemiyle hesaplanmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisinden tahmin edilen yapısal ve titreşimsel özelliklerin, deney ve daha önceki teorik çalışmalarla iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Elektronik bant yapısı ve optik özelliklerin, sırasıyla Green fonksiyonları (GW) yaklaşımı kullanılarak ve Bethe-Salpeter denklemi çözülerek buraya dahil edilen yarı parçacık ve elektron−hol çekim etkilerine karşı çok hassas olduğu bulunmuştur. $LiNbO_3$' ın ferroelektrik ve paraelektirik fazı için yasak band aralığı değerleri tek parçacık yaklaşımı içinde sırasıyla 3,48 eV ve 2,47 eV olarak hesaplanmıştır.

Çabuk (2009) tarafından yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı ilk ilke yöntemi kullanılarak, $LiNbO_3$ ve $LiTaO_3$ kristallerinin elektronik band yapısı, toplam durum yoğunluğu, lineer ve nonlineer (NLO) optik özellikleri ve elektron enerji kayıp fonksiyonu incelenmiştir. Hesaplamalar, bu bileşiklerin benzer yapılara sahip olduğunu göstermiştir. $LiNbO_3$ ve $LiTaO_3$ için dolaylı yasak band aralıkları Brillouin bölgesinde Γ–Z yönünde sırasıyla 3,39 eV ve 3,84 eV olarak bulunmuştur. Hesaplamalardan elde edilen yasak enerji aralığını deneysel değerlere uyacak şekilde ayarlamak için scissor yaklaşımını uygulamıştır. Frekansa bağımlı kompleks ikinci dereceden NLO alınganlık tensörleri sıfır frekans limiti için $\chi^2_{ijk}(0)$ ve $\chi^2_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega)$ için 10 eV' ye kadar hesaplanmıştır.

Andrushchak ve vd.(2009) $LiNbO_3$ ve $LiNbO_3$:MgO kristallerinin piezoelektrik katsayılarının tensörlerini, elastik sertlik sabitleri ve elastik esneklik katsayılarını oda sıcaklığında ultrasonik ölçümlerle belirlemişler. Bu verileri piezo-optik ölçümlerin sonuçlarıyla birleştirerek, fotoelastik tensör katsayılarının tam bir seti hesaplamıştır. $LiNbO_3$ kristallerinin MgO ile katkılanmasının, elastik ve fotoelastik özellikler üzerinde önemli bir değişikliğe yol açmadığı gözlenmiştir.

Bununla birlikte, $LiNbO_3$:MgO, güçlü ışık radyasyonuna göre oldukça yüksek bir dirençle karakterize edilmiş ve süper güçlü lazer radyasyonu ile uğraşan akustik-optik cihazlarda gelecekteki uygulamalar için umut verici bir malzeme olarak önerilmiştir. Bu çalışmada ayrıca, bu malzemelerden yapılmış akustik-optik hücrelerin en iyi kırınım verimini sağlayan akusto-optik etkileşimin geometri optimizasyonu için kullanılabilen $LiNbO_3$ ve $LiNbO_3$:MgO kristallerinin elastik sabitlerinin ve fotoelastik katsayılarının tam tensör setleri sunulmuştur.

Thierfelder ve vd. (2010) tam potansiyel doğrusal genişletilmiş düzlem−dalga (FLAPW) yöntemini kullanarak GW yaklaşımı içinde $LiNbO_3$ elektronik band yapısını hesaplamışlardır. $LiNbO_3$' ın ferroelektrik ve paraelektrik fazı için yasak band aralığı değerlerini sırasıyla 4,71 eV ve 4,21 ev olarak bulmuşlardır.

$Li_xA_xNbO_3$ (A:Na, K, Rb, Cs, Fr ve x=0,0.5) bileşiklerinin yapısal ve optoelektronik özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisi kapsamında genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı ile araştırılmıştır. Saf $LiNbO_3$' ün hesaplanan temel doğrudan yasak band aralığı 3,32 eV olarak bulunmuştur. Alkali elementlerin yer değiştirmesi ile bileşiğin optoelektronik yapısının doğrudan band aralıklı yarı iletkenden dolaylı band aralıklı yarı iletkene büyük ölçüde değiştiği ve temel band aralığının da azaldığı bulunmuştur. Nb ve O atomları arasında kısmi kovalent bağlar bulunurken, alkali iyonları ile O atomları arasında güçlü bağlardan dolayı bileşiğin doğasının iyonik olduğu belirlenmiştir. Saf $LiNbO_3$'ün hesaplanan statik kırılma indisi c−eksenine dik düzlem için 2,43 iken c−eksenine paralel düzlem için 2,37' dir. Dolayısıyla bu değerler yoğun olarak alkali metallerin yer değiştirmesine bağlıdır. Ayrıca hesaplanan elektron enerji kaybı spektrumlarının, deneysel sonuçlarla iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür (Aliabad, 2012).

Lityum niyobat-tantalat karışık kristallerinin elektronik ve optik özellikleri Riefer ve vd. (2013) tarafından ilk ilke yöntemiyle araştırılmıştır. Quazi-parçacık etkileri içeren elektronik band yapısını elde etmek için yoğunluk fonksiyonel teori içerisinde elde edilen elektronik yapıyı baz alan GW yaklaşımı kullanılmıştır. Lineer optik özellikler, eksitonik ve yerel alan etkileri hesaba katılarak Bethe-

Salpeter denkleminin çözümünden elde edilmiştir. Tantal miktarının arttırılmasının bant aralığını genişlettiği ve optik çift kırılmayı neredeyse lineer olarak etkilediği gözlemlenmiştir. Ayrıca bazı ikinci harmonik üretim katsayıların da stokiyometri ile güçlü bir şekilde değiştiği görülmüştür.

Tripathy ve vd.(2015), yoğunluk fonksiyonel teorisi içinde genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanılarak $LiNbO_3$' ın elektronik band yapısı ve durum yoğunluğunu hesaplamışlardır. Yasak enerji aralığını Γ noktasında 3,59 eV olarak bulmuşlardır. Frekansa bağlı dielektrik sabiti ve krılma indislerini hesaplamışlardır. Ayrıca elastik sabitler (C_{ij}), bulk modülü ve shear modülünü hesaplamışlardır.

Fakhri ve vd. (2016) tarafından, nano ve mikro lityum niyobat ($LiNbO_3$), sprey piroliz tekniği kullanılarak kuvars altlıklar üzerinde biriktirilmiştir. Öncü bileşikler olarak Li_2CO_3, Nb_2O_5, sitrik asit ve etilen glikol kullanılmıştır. Filmler farklı sıcaklıklarda, yani oda sıcaklığında, 400, 500 ve 600 ℃' de tavlanmıştır. Elde edilen $LiNbO_3$, FESEM, X-ışını kırınımı ile karakterize edilmiş ve UV-görünür ve fotolüminesans ile analiz edilerek incelenmiştir. Tavlama sıcaklıkları arttıkça tane boyutunun azaldığı gözlenmiştir. Tavlama sıcaklığı arttığında enerji band aralığı 3,9 eV' ye yaklaştığı bulunmuştur. Band aralığı, kırılma indisi ve sönüm katsayısının optik incelemeleri detaylı olarak araştırılmıştır. Sonuçlar, geçirgenliğin %43-78 aralığında olduğunu göstermiştir.

Sidorova ve vd. (2018) tarafından lityum niyobat ($LiNbO_3$) kristallerinde fotorefraktif etkiyi incelemek için ve nominal olarak katkısız uyumlu ve ayrıca Mg, Zn, B, Gd, Y ile katkılı bir dizi uyumlu $LiNbO_3$ kristalinde band aralığını belirlemek için ışıkla uyarılan ışık saçılımı (PILS) ve optik spektroskopi kullanılmıştır. $LiNbO_3$ kristallerinin soğurma kenarının konumu ve davranışının, katkı maddesinin doğasına bağlı olduğu gösterilmiştir.

GGA-PBE ve TB-mBJ fonksiyonellerini kullanarak ilk prensip yaklaşımına dayalı olarak lityum niyobat kristalinin yapısal, elektronik ve optik özellikleri araştırılmıştır. Mevcut hesaplanmış yapısal sonuçlar, deneysel örgü parametrelerinde %1 hata içermektedir. Fermi enerjisi, Kohn-Sham enerji band

aralığı, değerlik ve iletim bantlarının genişlikleri, enerji band aralığının türü ve durum yoğunluğu içeren elektronik özellikler tartışılmıştır. Band aralığı, GGA-PBE yaklaşımıyla 3,041 eV ve TB-mBJ yaklaşımıyla 3,715 eV olarak hesaplanmıştır. Band aralığındaki hata oranı, deneysel olarak ölçülen 3,78 eV' luk band aralığı değerinin %1,7' sine kadar indirgenmiştir. TB-mBJ yaklaşımının $LiNbO_3$ için, LDA ve GGA yaklaşımlarından daha doğru sonuçlar verdiğini göstermiştir. Ayrıca lityum niyobat kristalinin frekansa bağlı dielektrik fonksiyonu ε(ω)' nin reel ve sanal kısımları zamana bağımlı yoğunluk fonksiyonel teori (TD-DFT) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır (Javid, 2018).

Fakhri ve vd. (2018) tarafından $LiNbO_3$ nanoyapıları, kimyasal olarak döndürme kaplama tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Atomik kuvvet mikroskopu (AFM), tanelerin çapının 7 nm ila 15 nm arasında olduğunu ve yüzey pürüzlülüğünün 0,9 ile 5,0 nm arasında olduğunu göstermiştir. Ayrıca hazırlanan numunelerin optik özelliklerinin yüksek iletim değerleri verdiği (yaklaşık %84-92) bulunmuştur. Yasak enerji band aralıklarını 3,8 eV, 4 eV, 4,3 eV olarak ölçmüşlerdir. Geçirgenlik kullanılarak hesaplanan değerlerden yasak enerji aralıkları arasında yaklaşık bir eşleşme bulunmuştur. Kırılma indisi iletim spektrumundan belirlenmiş ve en yüksek kırılma indisi değerinin optik uygulamalar için uygun olduğu saptamışlardır.

Hossain (2019), yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı temel prensip hesaplamaları kullanılarak CASTEP kodunda lityum niyobat (LiNbO3)' ın yapısal, elektronik, elastik, mekanik ve optik özelliklerini araştırmıştır. Elektronik band yapı hesaplamalarından yasak band aralığını 3,54 eV olarak bulmuştur. Ayrıca soğurma katsayısı, yansıtma, kırılma indisi, dielektrik fonksiyon, optik iletkenlik ve elektron enerji kaybı fonksiyonu gibi çeşitli optik özellikleri hesaplanmıştır.

Gillania ve vd.(2020) tarafından CASTEP kodu kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisi ile $LiNbO_3$' ün 0 GPa' dan 25 GPa' a kadar basınç uygulayarak yapısal kararlılığı, elektronik yapısı ve basıncın band aralığı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Band yapısından, değerlik bandının tepesinin O-2p ve Nb-4d yörünge elektronları tarafından kontrol edildiği ve band aralığının artan dış basınçla

neredeyse lineer bir azalma eğilimi (3,542 eV - 2,905 eV) gösterdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, dış basıncın 25 GPa' nın üzerine çıkmasıyla yapının kararlılığı önemli ölçüde bozulduğu görülmüştür. Buna ek olarak, band aralığı azalmasının optik özellikler üzerindeki etkisini incelemek için, çeşitli dış basınçlar altında kompleks dielektrik fonksiyonu ile $LiNbO_3$'ün kırılma indisi, yansıtıcılık, soğurma ve enerji kayıp fonksiyonunu da hesaplanmıştır. Optik sonuçlar, basıncın artmasıyla statik kırılma indisinin arttığını ve soğurma fonksiyonunun değişim aralıklarının ve yansıtma oranının da genişlediğini ortaya koymuştur.

1818–2200 nm dalga boyu aralığında anti-Stokes lüminesansa dayalı optik soğutma için $LiNbO_3$-Tm^{3+} kristallerinin olasılıkları araştırıldı. Kristalin son sıcaklığının konsantrasyon bağımlılıkları, pompa yoğunluğu $F_p = 5 \times 1021\ cm^{-2}\ s^{-1}$ olan 1822–1977 nm dalga boylarında sürekli (CW) uyarma altında belirlendi. 1977, 1967 ve 1948 nm dalga boylarında uyarma ile sırasıyla $\Delta T = 22$ K, 19 K ve 16.4 K ile önemli soğutmanın sağlanabileceği gösterildi (Kokanyan ve vd, 2021).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Optik Özellikler

Bir katı maddenin optik özellikleri, sistemin dış elektromanyetik alana lineer tepkisini temsil eden kompleks dielektrik fonksiyonu $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ ile tanımlanır. İlgili dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları sırasıyla $\varepsilon_1(\omega)$ ve $\varepsilon_2(\omega)$ dır. Dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\varepsilon_1(\omega)$, Kramers-Kronig dönüşümünden hesaplanır (Akkuş, 2007; Amin, 2011).

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \tag{3.1}$$

Burada p, integralin temel değeri anlamına gelir. Dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\varepsilon_2(\omega)$, aşağıda verilen denklem (3.2) kullanılarak dolu ve boş durumların dalga fonksiyonunun matris elemanından doğrudan elde edilebilir (Okoye, 2003).

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega^2} \sum_{ij} \int < i|M|j >^2 f(1 - f_i)\, \delta\big(E_f - E_i - \omega\big) d^3k \tag{3.2}$$

Burada M, dipol matrisi, i ve j sırasıyla ilk ve son durumları, f, i. durumun bir fonksiyonu olarak Fermi dağılımını ve m ise serbest elektron kütlesini ifade ediyor. Dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\varepsilon_1(\omega)$ malzemenin elektronik polarizebilitesi ile ilgilidir ve sanal kısım $\varepsilon_2(\omega)$ ise, malzemenin elektronik soğurması ile ilişkilidir. Bu dielektrik fonksiyonların hesaplamaları, enerji özdeğerlerini ve elektron dalga fonksiyonlarını içerir.

Genelde dielektrik fonksiyon $\varepsilon(\omega)$, 2-ranklı ve 9 bileşenli bir tensör formundadır (Nye, 1957).

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \tag{3.3}$$

Kristallerin simetrilerinden dolayı dielektrik tensörünün en fazla 6 bileşeni olabilir. Trigonal yapıdaki kristaller tek optik eksenli oldukları için dielektrik tensörünün sadece köşegen elemanları vardır ve bunlardan ikisi de birbirine eşittir. Yani $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ ve ε_{zz} şeklinde 2 tane bağımsız bileşen vardır:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \tag{3.4}$$

3.2. Elastik Sabitler

Katıların temel özelliklerinden biride elastik sabitleridir. Katıların elastik sabitlerinin bilinmesi, kristallerin mekanik ve dinamik davranışları arasında bir bağlantı sağlar ve katılarda işleyen kuvvetlerin doğası hakkında önemli bilgiler verir. Elastik dalganın bir ortam içinde yayılması, o malzemenin elastik sabitlerine bağlıdır. Elastik özellikler ayrıca özgül ısı, termal genleşme katsayısı, Debye sıcaklığı ve erime noktası gibi termodinamik özelliklerle de bağlantılıdır. Elastik sertlik sabitleri, bir malzemenin uygulanan dış kuvvetlere tepkisini tanımlar. Katıların mekanik özelliklerini tanımlamak için elastik sabitler kullanılır. Özellikle malzemelerin mekaniksel kararlılığı, sertliği, süneklik ve kırılganlık gibi malzemelerin özellikleri hakkında bilgi sağlarlar. Bulk modülü, shear modülü, Young modülü ve Poisson oranı, malzemenin sertliğini ve mukavemetini belirleyen tek kristal elastik sabitlerinden hesaplanır. Elastik sabitler ayrıca bir katının erime sıcaklığıyla da ilgilidir (Köroglu 2013; Hossain 2019).

Bir katının esneklik özellikleri, zor (stres) ve zorlanma (starin) tensörleriyle ifade edilebilirler. Zor, bozulmaya neden olan kuvvetle orantılı bir niceliktir. Zorlanma ise, bozulma derecesinin bir ölçüsünü ifade eder. Zor, zorlanmayla doğru orantılı bir niceliktir ve bu orantı katsayısına da elastik katsayılar veya sertlik katsayıları denir. Zor ile zorlanma tensörü arasındaki ilişki aşağıdaki gibi denklem (3.5) ile veriliyor (Şimşek, 2011).

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} C_{\alpha\beta,\gamma\delta} \varepsilon_{\gamma\delta} \quad \sigma_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} C_{\alpha\beta,\gamma\delta} \varepsilon_{\gamma\delta} \tag{3.5}$$

O zaman elastik enerji,

$$U_{harm}=\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta\gamma\delta}\varepsilon_{\alpha\beta}C_{\alpha\beta,\gamma\delta}\varepsilon_{\gamma\delta} \tag{3.6}$$

şeklinde tanımlanıyor. Bir katının elastik özellikler dört indeksli bir tensör ile ifade edilebilir. Fakat, zor ve zorlanma tensörleri simetrik olduklarından aşağıda verilen denklem (3.7) ile ifade edilebilir.

$$C_{\alpha\beta,\gamma\delta} = C_{\beta\alpha,\gamma\delta} = C_{\alpha\beta,\delta\gamma} = C_{\gamma\delta,\alpha\beta} \tag{3.7}$$

Bir kristalin simetrisine bağlı olarak tensör elemanları arasında farklı ilişkilerde olabilir. Literatürde genelde dört indeksli elastik sabitlerin yerine, *Voigt elastik sabitleri* kullanılıyor. Simetrik zorlanma tensörü elemanları için bu ifadeler

$$\varepsilon_{xx}=\varepsilon_1\,, \quad \varepsilon_{yy}=\varepsilon_2\,, \quad \varepsilon_{zz}=\varepsilon_3,$$

$$2\varepsilon_{yz}=\varepsilon_4\,, \quad 2\varepsilon_{zx}=\varepsilon_5\,, \quad 2\varepsilon_{xy}=\varepsilon_6, \tag{3.8}$$

notasyonu kullanılarak elde edilirler. Bu ifadeler kullanılarak, elastik enerji yoğunluğu için homojen kuadratik ifade (3.9) denklemi ile verilir.

$$U_{harm}=\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{6}C_{ij}\varepsilon_i\varepsilon_j\,, \tag{3.9}$$

Burada C_{ij} katsayıları Voigt elastik sabitleri olarak tanımlanır. Zor tensörünün elemanları içinde benzer bir notasyon kullanarak aşağıda verilen (3.10) denklemlerini elde ederiz.

$$\sigma_{xx}=\sigma_1\,, \quad \sigma_{yy}=\sigma_2\,, \quad \sigma_{zz}=\sigma_3,$$

$$2\sigma_{yz}=\sigma_4\,, \quad 2\sigma_{zx}=\sigma_5\,, \quad 2\sigma_{xy}=\sigma_6, \tag{3.10}$$

Zor ve zorlanma tensörü arasında ilişki, aşağıda (3.11) denklemi ile verilen genelleştirilmiş Hook yasası ile tanımlanır.

$$\sigma_i = \frac{\partial U_{harm}}{\partial \varepsilon_i} = \sum_{j=1}^{6} C_{ij}\varepsilon_j \tag{3.11}$$

Trigonal kristal sisteminde, kristalin simetrisine bağlı olarak bağımsız elastik katsayıların sayısı 6 veya 7 olabilir. 32, $\bar{3}m$ ve $3m$ simetrilerine sahip trigonal kristal sınıfları için bağımsız elastik sabitler ve elastik katsayılar matrisi sırasıyla aşağıda (3.12) ve (3.13) denklemleri ile veriliyor.

$$C_{11}=C_{22}, \quad C_{44}=C_{55}, \quad C_{12}=C_{21},$$

$$C_{13}=C_{31}=C_{23}=C_{32}, \quad C_{14}=C_{41}=-C_{24}=-C_{42}=C_{56}=C_{65}, \tag{3.12}$$

$$(C_{ij})=\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{pmatrix} \tag{3.13}$$

Trigonal kristal sisteminde, 3 ve $\bar{3}$ simetrilerine sahip kristaller için bağımsız elastik katsayılarının sayısı 7 dir.

$$C_{11}=C_{22}, C_{44}=C_{55}, \quad C_{13}=C_{31}= C_{23}=C_{32},$$

$$C_{14}= -C_{24}=C_{56}=C_{41}= -C_{42},$$

$$-C_{15}=-C_{51}=C_{25}=C_{52}=C_{46}=C_{64} \tag{3.14}$$

$$(C_{ij})=\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & -C_{25} & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & C_{25} & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & C_{25} \\ -C_{25} & C_{25} & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & C_{25} & C_{14} & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Ferroelektrik fazda $LiNbO_3$ kristalinin simetrisinden dolayı rombohedral yapıda $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33}, C_{44}, C_{65}$ ve C_{66} şeklinde sekiz bileşeni vardır. $C_{65} = C_{14}$ ve $C_{66} = 1/2\,(C_{11} - C_{12})$ olduğu için, bağımsız bileşenlerinin sayısı altıdır. Mekaniksel olarak kararlı rombohedral yapı için elastik sabitler aşağıdaki Born kararlılık kriterlerini sağlamalıdır (Wang, 2010).

$$\begin{aligned} &(C_{11} - C_{12}) > 0, \quad (C_{11} + C_{12}) > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0 \\ &(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0, \quad (C_{11} - C_{12})C_{44} - 2C_{14}^2 > 0 \end{aligned} \quad (3.16)$$

3.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin (Density Functional Theory, DFT) temellerini, 1920'lerde Thomas ve Fermi' nin çalışmalarını referans alan Hohenberg-Kohn (1964) teoremleri ve onun devamı olan ve Kohn-Sham (1965) teoremleri oluşturmuştur. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin ana fikri, elektronlardan oluşan bir sistemde elektronlar arası etkileşimi, çok-cisim dalga fonksiyonları yoluyla değil elektron yoğunluğu ile tanımlamaktır. Yani DFT, temel değişken olarak çok elektronlu bir sistemin taban durum özelliklerini belirlemek için $\rho(\vec{r})$ elektron yük yoğunluğunu temel değişken olarak kabul eder. DFT, metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanların temel durum özelliklerini belirlemede oldukça başarılı bir yaklaşım olarak öne çıkmıştır. DFT sadece bulk hacimli malzemelere değil aynı zamanda karbon nano tüpler ve proteinler gibi daha karmaşık sistemlere de uygulanabilmektedir (Şimşek, 2011).

3.4. Çok Cisim Problemi

Bir katıdaki elektronların ve iyonların davranışları dikkate alındığında N_e tane elektron ve N_i tane çekirdekten oluşan bir sistemin Hamiltoniyen denklemi (3.17) denklemi ile verilir.

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{Ni} \frac{1}{2M_I}\nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{i=1}^{N_i} \frac{Z_i}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_I\right|} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>i}^{N_i} \frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>i}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{\left|\vec{R}_I - \vec{R}_J\right|} \tag{3.17}$$

Burada M_I ve Z_I sırasıyla çekirdeklerin kütle ve atom numarasını, $\vec{r}_i$ ve $\vec{R}_I$ ise sırasıyla elektron ve çekirdeğin koordinatlarıdır. (3.17) denklemindeki birinci ve ikinci terimler; sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri ifade ediyor. Üçüncü terim, çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimini belirtiyor. Dördüncü terim, elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimini ve beşinci terim ise çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşimini belirtiyor. (3.17) denklemi ile tanımlanan bir sistemin taban durum özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir:

$$H\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_i\}\right) = E\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_i\}\right) \tag{3.18}$$

Burada E sistemin enerjisini, $\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_i\}\right)$ ise çok cisimli sistemin dalga fonksiyonu ifade ediyor. (3.18) denklemini karmaşık olmasından dolayı çözümü kolaylaştırmak için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir. Bu yaklaşımlardan biride katıhal fiziğinde ve atom ve molekül fiziğinde çok sık kullanılan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Born-Oppenheimer yaklaşımında elektronların ve çekirdeklerin hareketleri ayrı ayrı incelenir (Şimşek, 2011).

3.5. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bir katıdaki elektronların oluşturduğu çok parçacıklı bir sisteminin Schrödinger denklemini çözmek için belirli yaklaşımlar yapmak gerekir. İki veya daha fazla elektrona sahip sistemlerin Schrödinger denklemini çözmek için kullanılan yaklaşımlardan biri de Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Born-Oppenheimer yaklaşımında, elektronun kütlesinin çekirdeğin kütlesinden daha hafif olmasından dolayı elektronların hareketli olduğu ama çekirdeklerin hareketsiz ve sabit olduğu kabul edilir.

Bu yaklaşımı dikkate alırsak eğer, (3.17) denklemindeki çekirdeğin kinetik enerjisini ifade eden ikinci terim ihmal edilebilir. Ayrıca çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşimini de sabit olarak düşünürsek son terimde ihmal edilebilir. Bu durumda (3.17) denklemi,

$$H_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_I\right|} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>i}^{N_i} \frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_I\right|} \tag{3.19}$$

denklemine dönüşür. (3.19) denklemi N_i tane çekirdeğin alanında hareket eden, N_e tane elektronun, elektronik Hamiltonyen ifadesine dönüşür.

$$\Psi_e = \Psi_e(r, R) \tag{3.20}$$

$$\varepsilon_e = \varepsilon_e(R) \tag{3.21}$$

(3.20) denklemi elektronların hareketini ifade ederken, (3.21) denklemi ise elektronların enerjisini gösterir. Nükleer itme ile birlikte toplam enerji ifadesi (3.22) denklemi ile verilir.

$$\varepsilon_{tot}(R) = \varepsilon_e(R) + \sum_{\alpha=1}^{N_i}\sum_{\beta>\alpha}^{N_i} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{\left|R_\alpha - R_\beta\right|} \tag{3.22}$$

Born-Oppenheimer yaklaşımında, elektronik problemin çözülmesiyle çekirdeğin bir potansiyel enerji yüzeyinde hareket ettiği kabul edilir. Bu yaklaşım da elektron ve çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığında geçersizdir (Şimşek, 2011).

3.6. Hartree Yaklaşımı

Bir katıdaki elektronların kuantum mekaniksel davranışlarını tanımlamak için, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak gerekir. Prensipte bu, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle elde edilir. Ancak pratikte potansiyel, katı içerisindeki elektronların davranışlarıyla belirlenir. Gerçekte birbirlerine yakın olan elektronlar, uzak olan elektronlara göre daha güçlü etkileşimler içindedir. Sistemdeki tüm elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek için aynı anda yaklaşık olarak 10^{23} civarında diferansiyel denklemi çözmek gerekir.

Problemin çözümü için ilk adım Hartree tarafından atılmıştır. Hartree yaklaşımında çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılır. Bu durumda dalga fonksiyonu denklem (3.23) ve (3.24) ile verilir.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) = \prod \tag{3.23}$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^{N} \Psi_i(r_i) \tag{3.24}$$

Burada *i.* elektrona etkiyen potansiyel (3.25) denklemi ile verilir.

$$V_i(r) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \tag{3.25}$$

(3.25) denklemi ile verilen potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamı şeklinde verilir. (3.25) denklemindeki V_{iyon} ve $V_{Hartree}$ potansiyelleri (3.26) denklemindeki gibi,

$$V_{iyon}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|}, \quad V_{Hartree}(\vec{r}) = -\int d\vec{r}\, \frac{r(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \tag{3.26}$$

şeklinde tanımlanır. *i*. elektrona etkiyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(\vec{r}')|^2 \tag{3.27}$$

(3.27) denklemi ile verilir. Bu durumda (3.15) denklemi

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \tag{3.28}$$

şeklinde ifade edilir. Toplam enerjiyi minimum yapan tek elektron dalga fonksiyonları (3.29) eşitliğinde Hartree denklemi ile verilir.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}\, \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \tag{3.29}$$

(3.29) denklemi, orbitaller için öz uyumlu olarak çözüldüğünde (3.24) denklemi ile verilen sistemin dalga fonksiyonu elde edililir. Hartree yaklaşımı değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini hesaba katmadığı için günümüzde çok az tercih edilmektedir (Şimşek, 2011).

3.7. Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartre-Fock yaklaşımı, etkileşmeyen elektron orbitallerine karşı gelen dalga fonksiyonlarını temsil etmek için kullanılan bir yaklaşımdır. Hartre-Fock yaklaşımında sistemin dalga fonksiyonu, asimetri özelliğini sağlayacak şekilde seçilir. Elektronlardan oluşan bir sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışarlama ilkesine göre, sistemdeki iki elektronun yer değiştirmesi durumunda asimetrik olmalıdır.

$$\Psi(...,\vec{r}_i,...,\vec{r}_j,...) = -\Psi(...,\vec{r}_j,...,\vec{r}_i,...) \tag{3.30}$$

(3.30) denklemini sağlayan en basit dalga fonksiyonu, Slater determinantı ile verilir.

$$D(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots\vec{r}_N)=\begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \tag{3.31}$$

Hartree-Fock denklemi de (3.29) denklemi gibi, enerji beklenen değerini minimum yapan (3.31) denklemi ile verilen tek elektron dalga fonksiyonlarını verir. Bu durumda Hartree-Fock denklemi (3.32) denklemi ile verilir.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}\,\frac{\left|\Psi_j(\vec{r}')\right|^2}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}\Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma i.\sigma j}\int d\vec{r}'\,\frac{\Psi_j^*(\vec{r}')\Psi_i(\vec{r}')}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}\Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \tag{3.32}$$

Hartree-Fock yaklaşımı, tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı kullanır ve ayrıca toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanması ve varyasyonel olması nedeniyle avantajlıdır. Diğer taraftan Hartree-Fock yaklaşımı elektronlar arasındaki korelasyonu (ilişkiyi) dikkate almaz. Ayrıca değiş-tokuş terimi yerel olmadığından dolayı Hartree-Fock denkleminin çözümü oldukça zordur ve yoğunluk fonksiyonel teorisine göre hesaplanması da oldukça zordur (Şimşek, 2011).

3.8. Hohenberg-Kohn Teoremi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, 1964' te Hohenberg ve Kohn tarafından önerilen iki önemli teorem üzerine kurulmuştur.

1. **Teorem:** Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen sistemin taban durum enerjisi, elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyonelidir. Elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ olmak üzere, taban durum enerjisi E, E[$n(\vec{r})$] şeklinde ifade edilebilir. Burada E, $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazıldığı için DFT olarak bilinir.

2. **Teorem:** Toplam fonksiyonel enerjisinin minimum değerini veren elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminden elde edilen tam çözüme karşılık gelen doğru elektron yoğunluğudur. Ψ(r) tek-elektron dalga fonksiyonlarını kullanarak, Hohenberg-Kohn teoremine göre tanımlanan fonksiyonel yazılabilir. Sistemdeki elektron yoğunluğu, bireysel elektron dalga fonksiyonları cinsinden ifade edilebilir:

$$n(\vec{r}) = 2\sum_{i} \Psi_i^* (\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) \tag{3.33}$$

$n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu (3.29) denklemindeki fonksiyonlar ile tanımlanır. Bu durumda enerji fonksiyoneli (Sholl ve Steckel, 2009).

$$E[\{\Psi_i\}] = E_{bilinen}[\{\Psi_i\}] + E_{XC}[\{\Psi_i\}] \tag{3.34}$$

$$E_{bilinen}[\{\Psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i}\int \Psi_i^* \nabla^2\Psi_i d^3r + \int V(\vec{r})\, n(\vec{r}) d^3r + \frac{e^2}{2}\iint \frac{n(\vec{r})n(\overrightarrow{r'})}{\left|\vec{r} - \overrightarrow{r'}\right|} d^3r d^3r' + E_{iyon} \tag{3.35}$$

(3.35) denklemindeki ilk terim, elektronların kinetik enerjisini gösteriyor. İkinci terim elektronlar ile çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşimini ve üçüncü terim ise elektronların kendi aralarındaki Coulomb etkileşimini ifade ediyor. (3.35) denklemindeki son terimde çekirdeklerin kendi aralarındaki Coulomb etkileşimini belirtiyor. (3.34) denkleminde ki $E_{XC}[\{\Psi_i\}]$ terimi ise, değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli olarak bilinir ve (3.34) denklemindeki $E_{bilinen}[\{\Psi_i\}]$' nin içermediği diğer tüm kuantum mekaniksel etkileşimleri içerir (Şimşek, 2011; Toksoy, 2019).

3.9. Kohn-Sham Teoremi

Kohn ve Sham birbiri ile etkileşen gerçek elektron sistemi ile aynı elektron yoğunluğuna sahip, ancak elektronlar arası etkileşimin olmadığı hayali bir sistemi dikkate aldılar. Bu yaklaşım basit bir düzenleme ile birbiriyle etkileşmeyen elektronlar için Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi (3.36) denklemiyle yazılabilir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \tag{3.36}$$

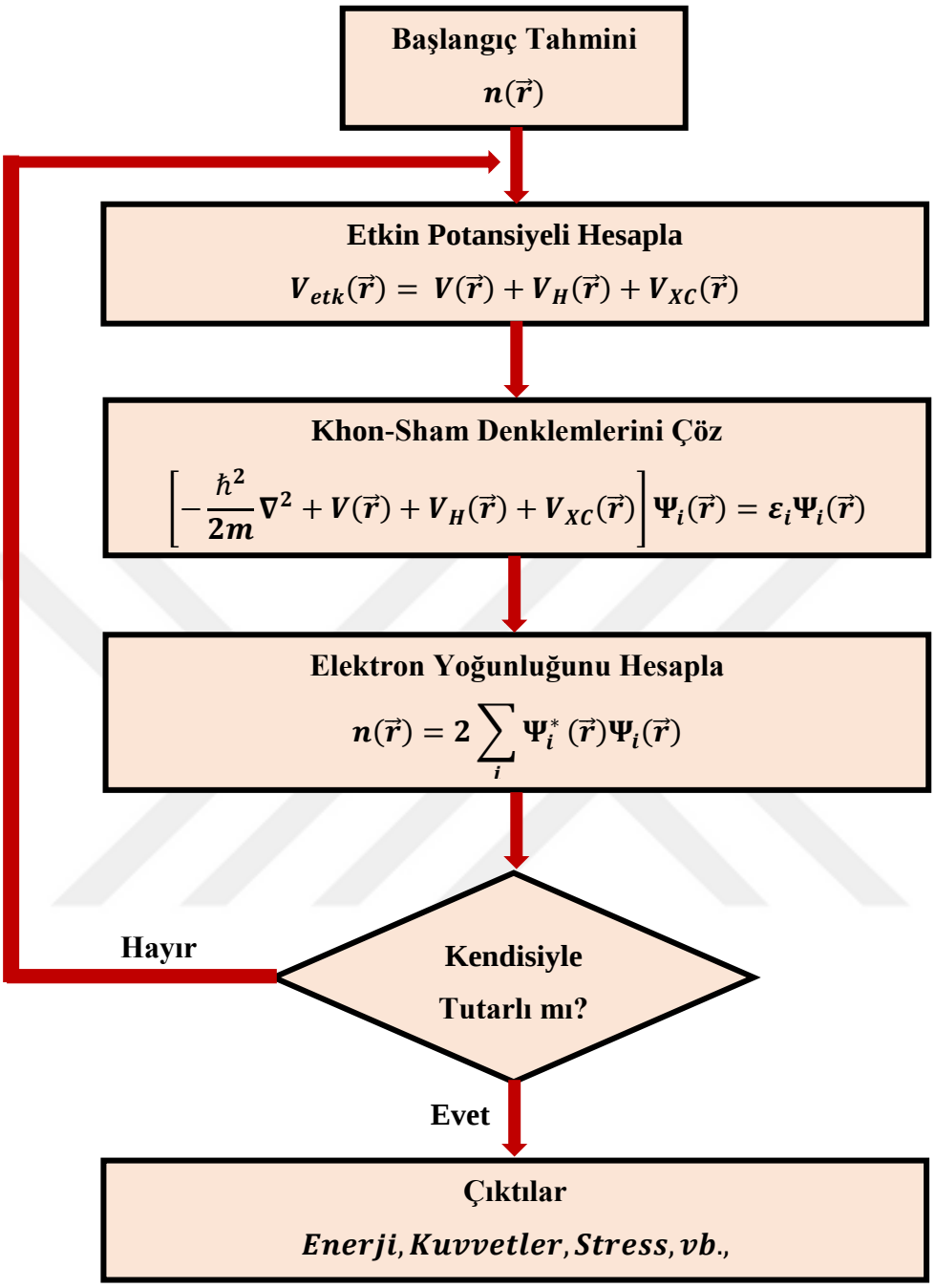
(3.36) denklemindeki ilk terim elektronların kinetik enerjisi tanımlar. İkinci terim toplam enerjinin 'bilinen' kısmıdır ve bu potansiyel elektron ve çekirdekler topluluğu arasındaki etkileşimi ifade eder. Üçüncü terim Hartree potansiyelidir ve (Sholl ve Steckel, 2009),

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \tag{3.37}$$

şeklinde tanımlanır. $V_{XC}(\vec{r})$ potansiyeli değiş-dokuş ve korelasyon katkılarını içerir. Kohn-Sham denklemleri iterativ (döngüsel) bir yöntemle çözülebilir. Khon-Sham denklemlerinin çözümü için döngüsel şema Şekil 3.1' de veriliyor (Şimşek, 2011; Toksoy, 2019).

Bunun için de;

- Bir Hartree potansiyeli tanımlamak gerekir.
- Hartree potansiyelini tanımlamak için de elektron yoğunluğunu bilmek gerekir.
- Elektron yoğunluğunu belirleyebilmek için tek-elektron dalga fonksiyonlarının bilinmesi gerekir.
- Tek-elektron dalga fonksiyonlarını bilmek için de Kohn - Sham denklemlerini çözmemiz gerekir.



Şekil 3.1. Kohn-Sham temel durum hesaplaması (Erdem, 2015)

3.10. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA), (3.36) denklemindeki tam kesin olmayan $V_{XC}(\vec{r})$ teriminin belirlemek için kullanılan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımda, bir katıdaki veya bir moleküldeki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu diğer elektronlarla aynı çok cisim etkileşmesine maruz kaldığı kabul edilir. Bütün hacim üzerinden integral alınarak, tüm katının veya moleküllerin toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi hesaplanır. Yerel yoğunluk yaklaşımın 'da değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$\mathrm{E}_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}[\mathrm{n}] = \int \mathrm{d}^3\mathrm{r}\mathrm{n}(\mathrm{r})\, \varepsilon_{XC}\big(\mathrm{n}(\mathrm{r})\big) \tag{3.38}$$

şeklinde verilir. (3.38) denklemdeki $\varepsilon_{XC}\big(\mathrm{n}(\mathrm{r})\big)$ terimi her bir elektron için değişim korelasyon enerjisi ifade eder.

$$\varepsilon_{XC}\big(\mathrm{n}(\mathrm{r})\big) = \varepsilon_X\big(\mathrm{n}(\mathrm{r})\big) + \varepsilon_C\big(\mathrm{n}(\mathrm{r})\big) \tag{3.39}$$

(3.39) denklemdeki $\varepsilon_X\big(\mathrm{n}(\mathrm{r})\big)$ terimi değiş-tokuş enerjisi, $\varepsilon_C\big(\mathrm{n}(\mathrm{r})\big)$ terimi ise korelasyon enerjisini gösterir (Şimşek, 2011; Toksoy, 2019).

3.11. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

Bazı malzemelerde yoğunluk değişimi çok daha büyük olabilir. Genelleştrilmiş Gradyent yaklaşımındaki (GGA) temel düşünce; sistem içerisinde her yerde gerçek elektron yoğunluğunun düzgün olmadığı kabul edilir. GGA, birçok sistemde LDA' dan daha iyi sonuçlar vermez ancak birçok sistem için toplam enerjiyi ve bağ uzunluklarının hesaplanmasında daha iyi sonuçlar verdiği gösterilmiştir. GGA'da değiş tokuş ve korelasyon fonksiyoneli, hem yerel elektron yoğunluğu hem de elektron yoğunluğunun uzaysal değişimini kullanılarak ifade edilir (Şimşek, 2011; Toksoy, 2019):

$$V_{XC}^{GGA} = V_{XC}[n(r), \nabla n(r)] \tag{3.40}$$

4. BULGULAR

4.1. Hesaplama Metodu

Bu tez çalışmasında, Ta katkılı $LiNbO_3$' ün elektronik band yapısı, toplam (DOS) ve parçalı (PDOS) durum yoğunlukları, optik özellikleri ve elastik özellikleri genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) (Perdew, 1996) altında yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalarda optimize olmuş norm-koruyucu Vanderbilt pseudopotansiyelleri (Hamann, 2013) kullanıldı. Elektronik dalga fonksiyonlarını düzlem dalga baz setlerine göre açmak için gerekli olan kinetik enerji kesme değeri 44 Hartree olarak alındı. Hesaplamalarda Li atomu için $1s^2 2s^1$, Nb atomu için $4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$, Ta atomu için $5s^2 5p^6 5d^3 6s^2$ ve O atomu için de $2s^2 2p^4$ elektronları gerçek valans elektronları olarak alındı. Elektronik band yapı hesaplamalarında Brillouin bölgesinde özel **k** noktaları için 8x8x8 Monkhorst-Pack (Monkhorst, 1976) örgü ağı ve optik özelliklerin hesaplanmasında 16x16x16 Monkhorst-Pack örgü ağı kullanıldı.

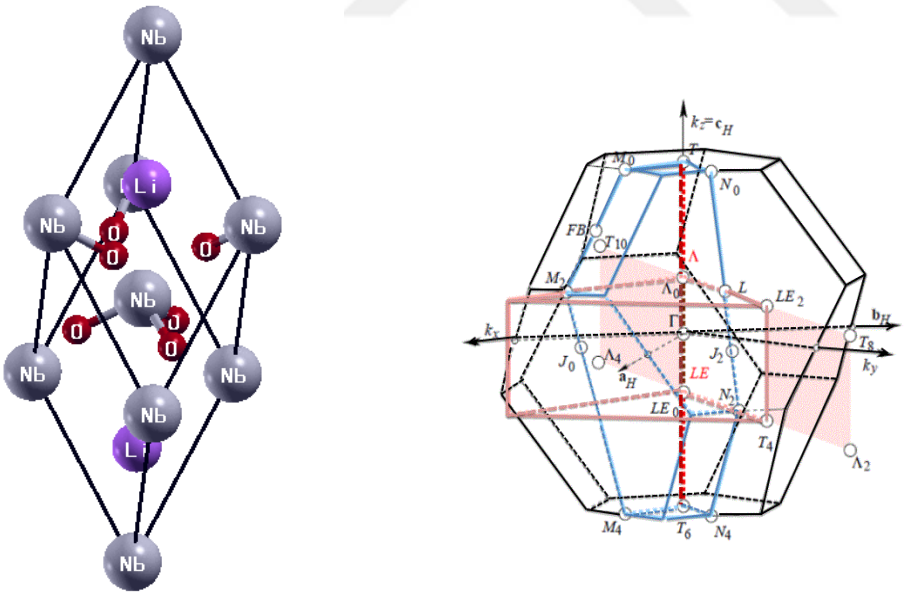
Ab initio (veya ilk ilke) yöntemiyle, süper hücre (supercell method, SC) metodu veya hayali kristal yaklaşımı (virtual crystal approximation, VCA) kullanılarak iki farklı yöntemle katkılama yapılabilmektedir (Yu, 2007). Süper hücre yönteminde kristal, kristal örgünün temel eksenleri yönünde büyütülür ve katkılanmak istenen atomlardan biri veya bir kaçı süper hücreden çıkarılır ve yerine katkı atomu eklenir. Süper hücre yönteminde kristal örgü büyütüldüğü için birim hacimde daha fazla atom bulunur. Buda hem hesaplama zamanının uzamasına neden olur hem de daha fazla hafıza ve bellek ihtiyacı gerektirir. Hayali kristal yaklaşımında ise süper hücre oluşturmaya gerek duymadan katkılanmak istenen atomların pseudopotansiyelleri istenilen oranda birleştirilebilir. Hesaplamalar primitif hücre bazında gerçekleştirileceği için hem hızlı olur hem de daha az hafıza ve bellek gerektirir. Bu tez çalışmasında da tüm hesaplamalar hayali kristal yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda x=0' dan x=1' e kadar 0,1 katkılama adımı ile Nb yerine Ta ekleyerek $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$' ın yapısal, elektronik, optik ve mekanik özellikleri ab initio metodunu ile

incelenmiştir. Tüm hesaplamalar ABINIT (abinit.org) yazılım programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2. Yapısal Özellikler

$LiNbO_3$ kristalinin konvansiyonel birim hücresi hegzagonal birim hücre ile tanımlanır. $LiNbO_3$ kristalinin hegzagonal yapıda birim hücresinde 30 atom (6 molekül) vardır. Çalışmanın ilk adımı olarak, $LiNbO_3$'ün hegzagonal koordinatları 10 atomlu (2 molekül) rombohedral (R3c (#161) uzay grubu ile) koordinatlara dönüştürüldü. Şekil 4.1' de $LiNbO_3$ kristalinin ferroelektrik fazda Rombohedral yapıda birim hücresi (a) ve Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktaları (b) veriliyor. $LiNbO_3$ kristalinin denge durumundaki örgü parametresi, kristalin toplam enerjisinin kristalin hacmine oranı minimize edilerek hesaplandı. Hesaplama sonucunda elde edilen örgü parametreleri Çizelge 1' de veriliyor.

(a) **(b)**



Şekil 4.1. $LiNbO_3$ kristalinin ferroelektrik fazda Rombohedral yapıda birim hücresi (a) ve Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktaları (b).

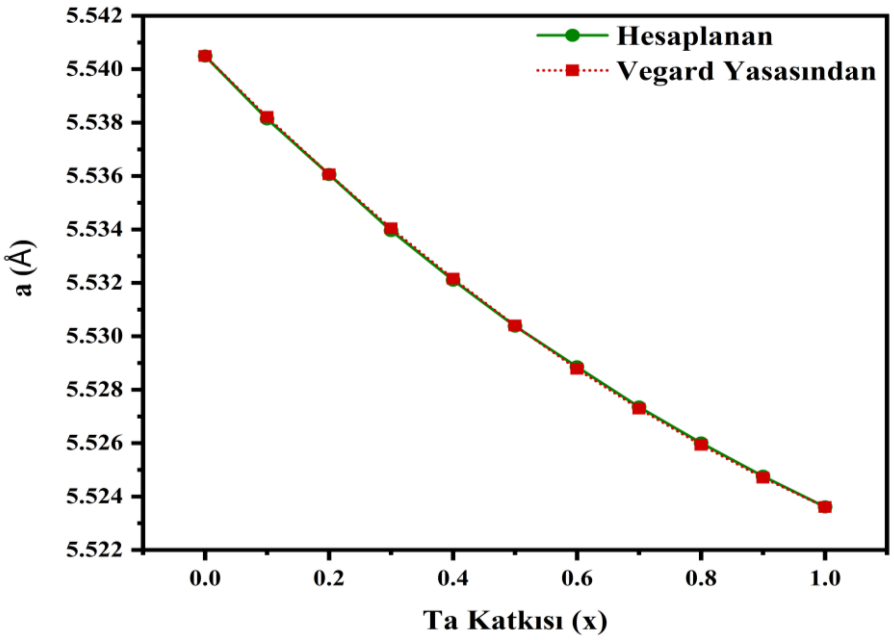
Hesaplama sonucunda bulunan değerler, literatürdeki teorik ve deneysel örgü parametreleri ile kıyaslandı. Çizelge 1' den de görüldüğü gibi, GGA yaklaşımı kullanarak bu çalışmada bulunan örgü sabiti ve eksenler arasındaki açı literatürdeki değerlerden biraz daha fazladır.

Çizelge 4.1. $LiNbO_3$ kristalinin rombohedral yapıda hesaplanmış örgü parametreleri

Yöntem	$a = b = c$ (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$
GGA(Hesaplanan)	5,540	58,9
Deney[a]	5,494	55,8
Deney[b]	5,493	55,8
Deney[c]	5,49	55,8
Deney[d]	5,493	55,8
Deney[e]	5,492	55,8
Deney[f]	5,494	55,8
Deney[g]	5,494	55,8
Deney[h]	5,496	55,8
Deney[ı]	5,495	55,8
GGA[i]	5,509	55,8
GGA[j]	5.495	55.8
LDA[k]	5.488	54.8

[a](Megaw, 1968), [b](Balyaev, 1978), [c](Mühll, 1979), [d](Abrahams, 1986), [e](Rice, 1986), [f](Fesenko, 1995), [g](Hsu, 1997), [h](Bermudez, 2004), [ı](Etschmann, 2001), [i](Schmidt, 2008), [j](Aliabad, 2012), [k](Hossain, 2019).

Şekil 4.2' de $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için örgü parametrelerinin Ta katkısı ile değişimi verilmiştir. Şekil 4.2' de, $LiNbO_3$ kristaline Ta eklenmesi örgü parametrelerinin azaldığı görülüyor.



Şekil 4.2. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan örgü parametresi.

X-ışını kırınımı yoluyla kristal yapıların analizlerinin yapıldığı ilk yıllarda (Denton, 1991), Vegard birçok iyonik tuz alaşımında, sabit sıcaklıkta, kristal örgü sabiti ile katkılama arasında doğrusal bir ilişki olduğunu gözlemlemiştir. Bu ampirik kural o zamandan beri "Vegard yasası" olarak bilinir ve katkılama ile örgü sabiti arasındaki ilişki denklem (4.1) ile verilmektedir. (4.1) denklemi kullanarak Vegard yasasından örgü parametresi için bowing parametresi bulunabilir.

$$a(x) = xa_{LiTaO_3} + (1-x)a_{LiNbO_3} - bx(1-x) \qquad (4.1)$$

Burada $a(x)$; $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$'ün örgü parametresi, a_{LiTaO_3}; $LiTaO_3$' ın örgü parametresi, a_{LiNbO_3}; $LiNbO_3$' ın örgü parametresi ve b' de örgü parametresi için bowing (eğilme) değerini ifade ediyor. Bu çalışmada bulunan örgü parametresi değerlerini (4.1) denklemi ile fit ettiğimizde örgü parametresi için bowing parametresi 0,0066 olarak bulundu. Bartasyte ve vd. (2012), hegzagonal yapıda a ve c örgü parametreleri için bowing parametrelerini sırasıyla -0,003 ve -0,0016 olarak bulmuşlardır. Huband ve vd. (2017) ise, hegzagonal yapıda a ve c örgü parametreleri için bowing parametrelerini sırasıyla -0,0036 ve -0,009 olarak

bulmuşlardır. Deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki farkın nedeni muhtemelen DFT hesaplamalarından kaynaklanmaktadır. Hem bu çalışma hem literatürdeki çalışmalar (Bartasyte, 2012; Huband, 2017) a örgü parametresinin Ta katkısı ile azaldığını gösteriyor.

4.3. Elektronik Özellikler

Malzemelerin elektriksel özelliklerinin (yani iletken, yarıiletken ve yalıtkan özelliklerinin) belirlenmesinde ve teknolojik uygulamalarda elektronik band yapısının bilinmesi çok önemlidir. x=0,0, x=0,5 ve x=1,0 için $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için, Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanmış elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu grafikleri sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' de verilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfır enerji seviyesi olarak belirtilmiştir ve kırmızı kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Fermi enerjisinin altındaki bandlar valans bandını, fermi enerjisinin üzerindeki bandlar ise iletim bandını göstermektedir. Valans bandının maksimum noktası ile iletim bandının minimum noktası arasındaki enerji aralığı, yarıiletken ve yalıtkanlar için yasak band aralığını verir. Eğer, malzemelerde valans bandının maksimum noktası ile iletim bandının minimum noktası, Brillouin bölgesindeki aynı noktalara karşılık geliyorsa bu malzemelere direkt (doğrudan) band aralığına sahip malzemeler denir. Eğer valans bandının maksimum noktası ile iletim bandının minimum noktası, Brillouin bölgesindeki farklı noktalara karşılık geliyorsa bu malzemelere indirekt (dolaylı) band aralığına sahip malzemeler denir. Şekil 4.3(a)' dan da görüldüğü gibi, $LiNbO_3$ kristali için valans bandının maksimum noktası ile iletim bandının minimum noktasının Γ noktasında olduğu görülmektedir. Dolayısıyla hesaplamalarımız, $LiNbO_3$ kristalinin doğrudan band aralığına sahip bir malzeme olduğunu gösteriyor. Bu çalışmada, $LiNbO_3$ kristali için hesaplanan yasak enerji aralığı değeri 3,38 eV' dir. Bulduğumuz sonuç optik ölçümlerle elde edilen deneysel sonuçtan daha düşüktür. DFT hesaplamaları ile elde edilen sonuçların deneysel ölçümlerden elde edilen sonuçlardan daha düşük sonuçlar verdiği biliniyor. Bunun nedeni, DFT yoluyla hesaplanan yasak band aralıklarının hem kuazi-parçacık etkileri hem de eksitonik etkileri içermediğinden optik ölçümlerle elde edilen deneysel sonuçlardan farklı sonuçlar vermesidir (Schmidt, 2008). $LiNbO_3$ kristalinin direkt ve indirekt band aralığına sahip olduğunu gösteren

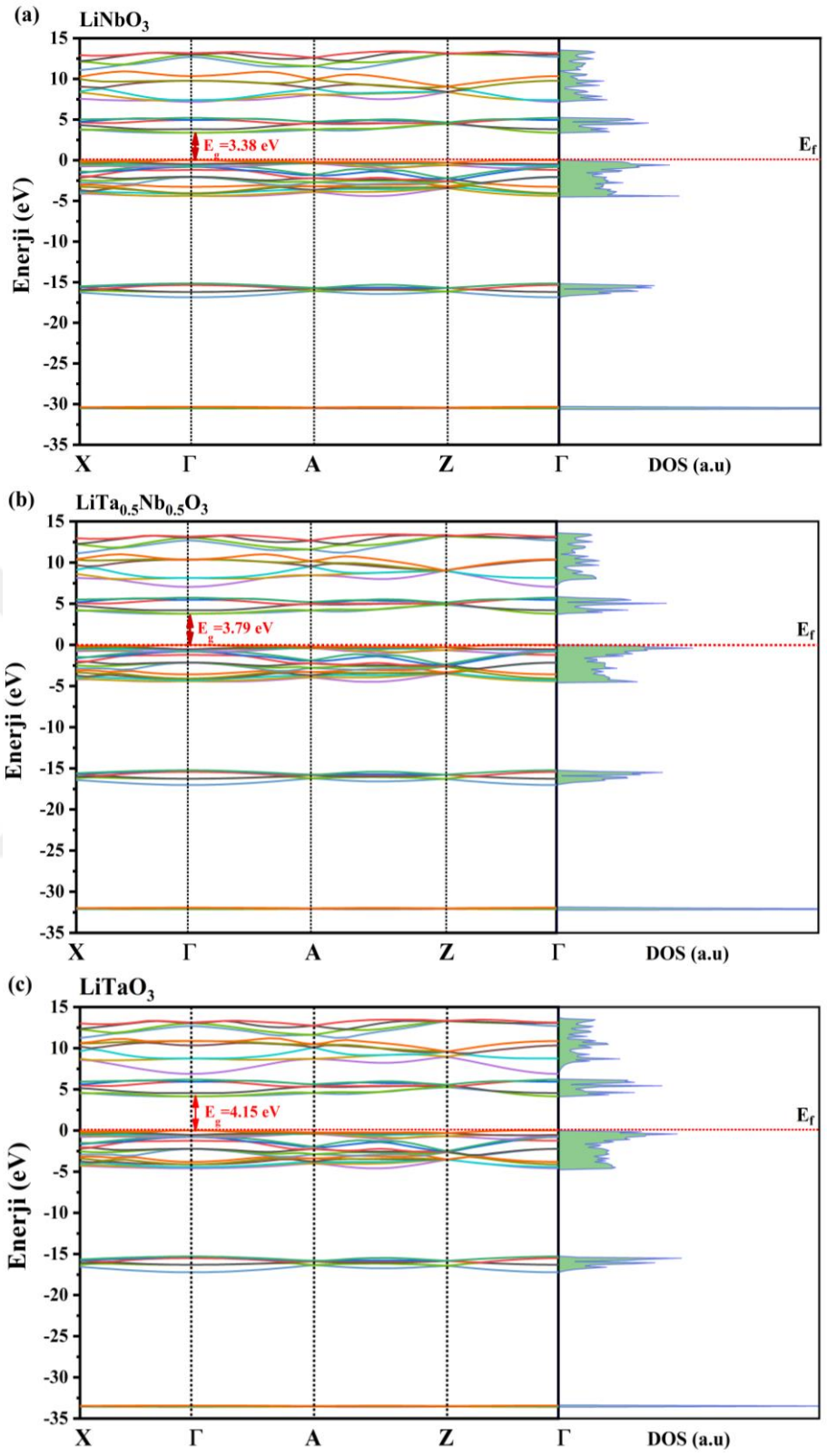
literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlarla, literatürdeki mevcut teorik ve deneysel sonuçlar Çizelge 4.2' de verilmiştir. Elde sonuçların literatürdeki mevcut sonuçlarla uyum içinde olduğu görülüyor.

Çizelge 4.2. Ferroelektrik fazda $LiNbO_3$'ün teorik ve deneysel yasak band aralıkları

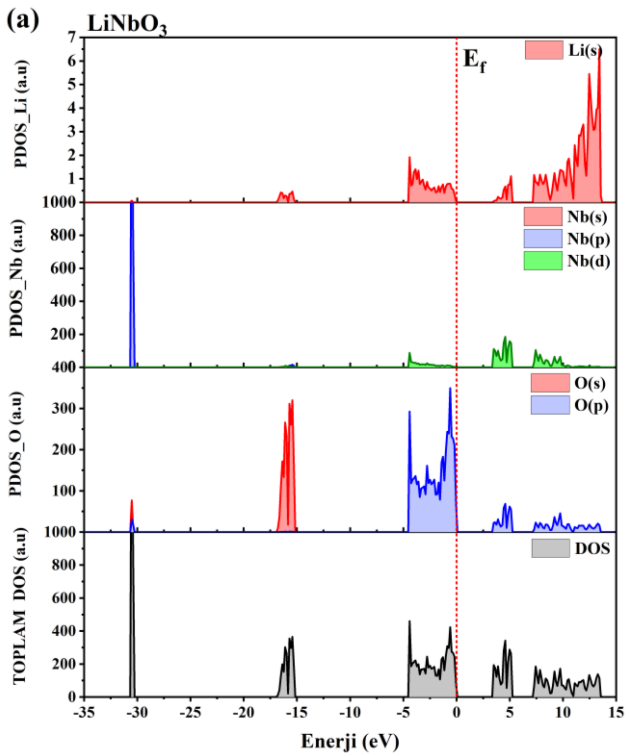
Kristal	E_g, LDA (eV)	E_g, GGA (eV)	E_g, Deneysel (eV)
	3,40[a]	3,38 (Hesaplanan)	3,78[i]
	2,847[b]	3,48[f]	
$LiNbO_3$	3,59[c]	3,61[g]	
	3,35[d]	3,041[h]	
	3,54[e]	3,32[ı]	
$LiTaO_3$		3,93[j]	4,70[k]

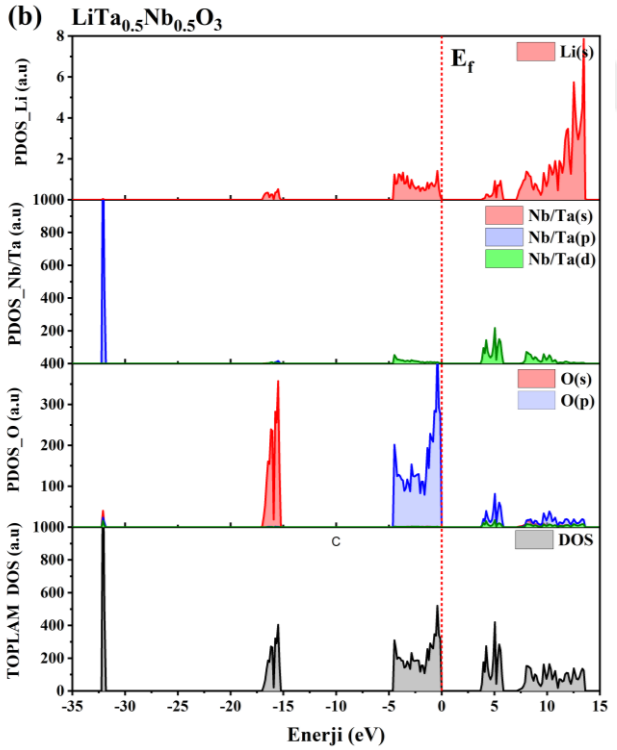
[a](Çabuk, 2010), [b](Javid, 2018), [c](Xu, 1995), [d](Nahm, 2008), [e](Hossain, 2019), [f](Schmidt, 2008), [g](Thierfelder, 2010), [h](Javid, 2018), [ı](Aliabad, 2012), [i](Dhar, 1990), [j](Wang, 2011), [k](Kato, 2001)

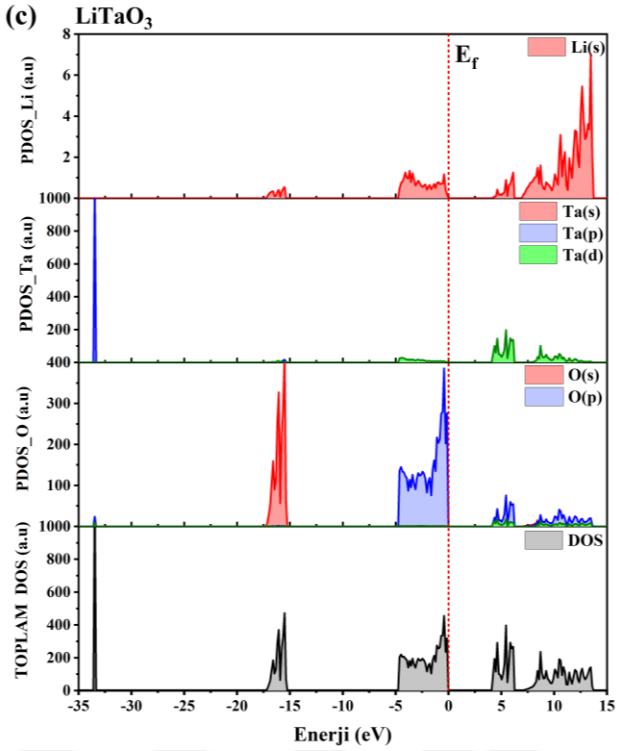
$LiNbO_3$ kristalinin elektronik band yapısının doğasını daha iyi anlayabilmek için parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunlukları (DOS) hesaplandı. Şekil 4.4(a)' da görüldüğü gibi, -30 ile -32 eV arasındaki bandların Nb-4p orbitallerinden kaynaklandığı görülmektedir. -15 ile -17,5 eV arasındaki bandların ise O-2s orbitalleri oluşturmaktadır. Fermi enerji seviyesinin hemen altındaki bandlar (0 ile -5 eV arasında) ise daha çok O-2p ile Nb-4d orbitallerinin karışımından oluşmaktadır. Bu da Nb ve O atomları arasında kısmi bir kovalent bağ olduğunu gösteriyor. Fermi enerji seviyesinin üzerindeki iletim bandları ise daha çok Nb-4p orbitalleri ile Li-2s orbitallerinden oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.3. x=0,0 (a), x=0,5 (b) ve x=1,0 (c) için $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için elektronik band yapısı.

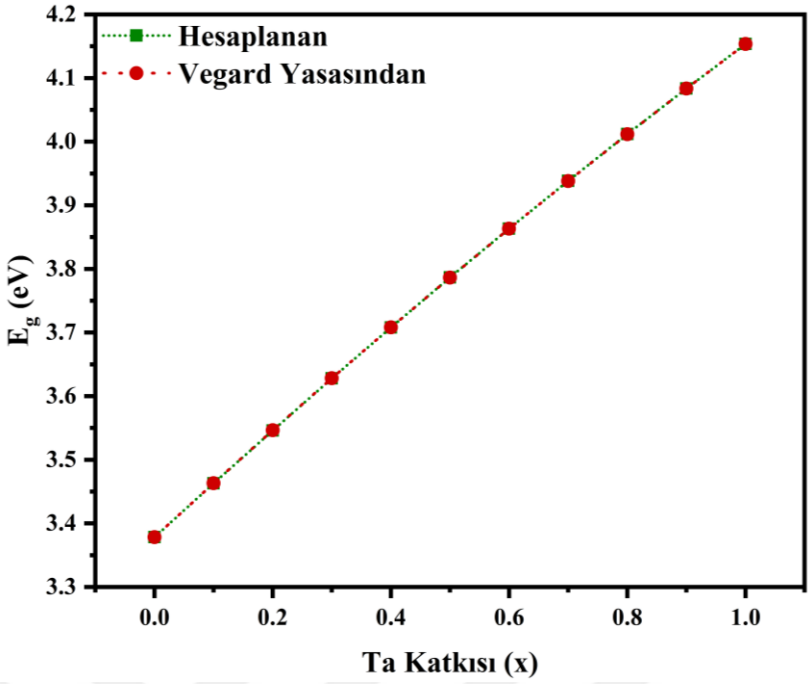

(a)
LiNbO3
PDOS_Li (a.u)
Ef
Li(s)
PDOS_Nb (a.u)
Nb(s)
Nb(p)
Nb(d)
PDOS_O (a.u)
O(s)
O(p)
TOPLAM DOS (a.u)
DOS
Enerji (eV)


(b)
LiTa0.5Nb0.5O3
PDOS_Li (a.u)
Ef
Li(s)
PDOS_Nb/Ta (a.u)
Nb/Ta(s)
Nb/Ta(p)
Nb/Ta(d)
PDOS_O (a.u)
O(s)
O(p)
TOPLAM DOS (a.u)
DOS
Enerji (eV)



Şekil 4.4. x=0,0 (a), x=0,5 (b) ve x=1,0 (c) için $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Parçalı (PDOS) ve Toplam Durum Yoğunluğu (DOS).

x=0' dan x=1' e kadar 0,1 oranında Ta katkılayarak $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için elektronik band yapısı ve durum yoğunlukları hesaplandı. Ancak burada x=0, x=0,5 ve x=1,0 için elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu grafiklerini verildi. x=0, x=0,5 ve x=1,0 için $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için hesaplanmış elektronik band yapı grafikleri Şekil 4.3(a), (b) ve (c)' de veriliyor. Şekil 2' den de görüldü gibi x=0, x=0,5 ve x=1,0 oranında katkılamayla elde edilen elektronik band yapısı grafikleri birbirine çok benzemektedir. Ancak, durum yoğunluğu grafikleri incelendiğinde, Nb yerine Ta eklendiğinde Nb/Ta-4p orbitallerinin daha düşük enerjilere kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.5. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan yasak band aralığı.

$LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için hem ilk ilke yöntemiyle hem de denklem (4.2) kullanılarak Vegard (Kuo, 2004) yasasından elde edilen direkt yasak band aralığı değerleri, Ta katkısının bir fonksiyonu olarak Şekil 4.5' de veriliyor. Şekil 4.5 incelendiğinde, Ta katkısı ile $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ ün temel yasak band aralığının arttığı görülmektedir. Denklem (4.2) kullanarak Vegard yasasından yasak band aralığı için bowing parametresi bulunabilir.

$$E_g(x) = xE_{g,LiTaO_3} + (1-x)E_{g,LiNbO_3} - bx(1-x) \qquad (4.2)$$

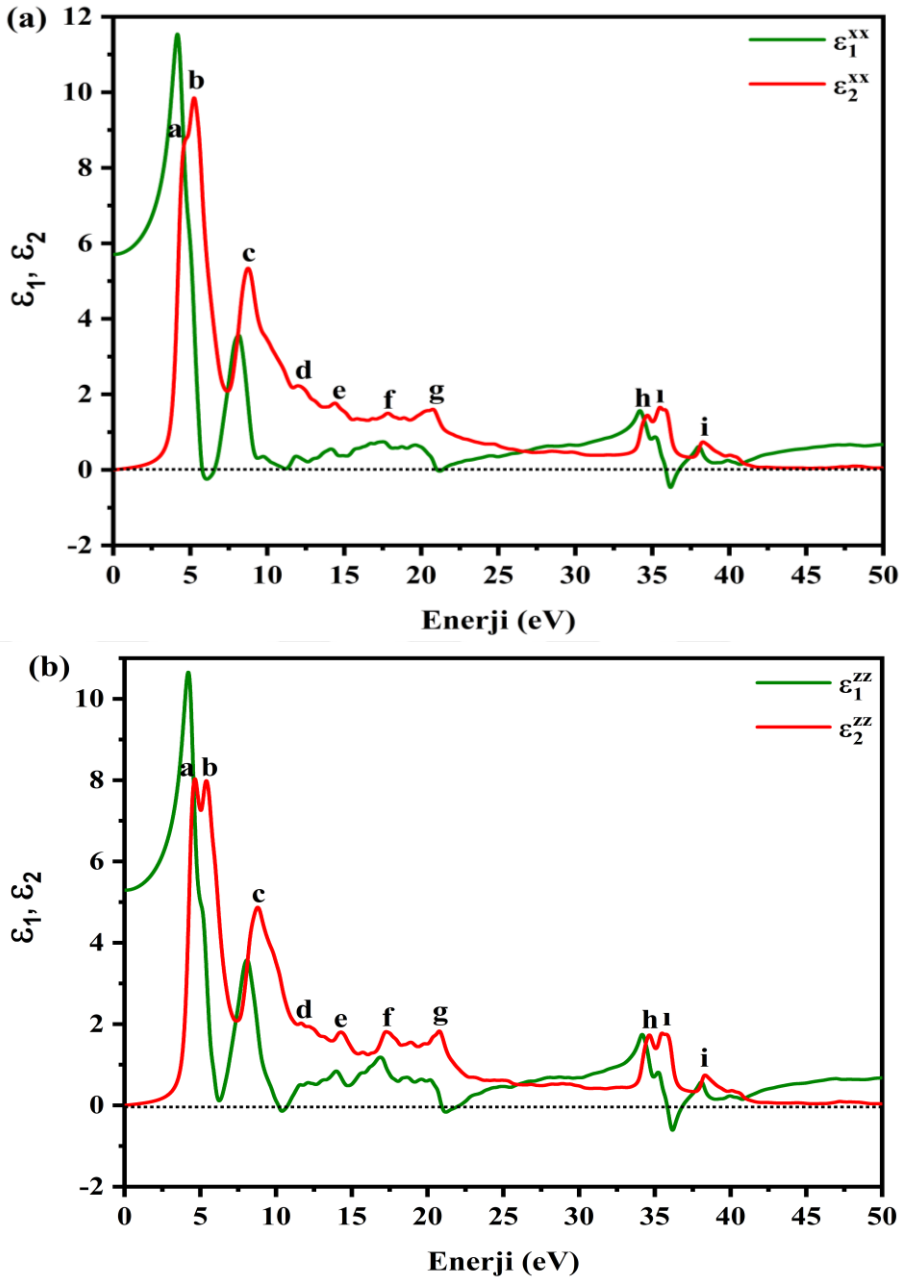
Burada $E_g(x)$; $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için yasak band aralığını, $E_{g,LiTaO_3}$; $LiTaO_3$' ın yasak band aralığını, $E_{g,LiNbO_3}$; $LiNbO_3$' ın yasak band aralığını ve b' de band aralığı bowing (eğilme) parametresini ifade ediyor. Bu çalışmada bulunan yasak band aralığı değerlerini (4.2) denklemi ile fit ettiğimizde bowing parametresi -0.0818 eV olarak bulundu. A. Riefer ve vd. (2013) süper hücre yöntemi kullanarak DFT-GGA ve GW yaklaşımı içinde yasak band aralığı için bowing parametrelerinin değerlerini sırasıyla -0,6 ve -0,3 eV olarak bulmuşlardır. Biz

hesaplamalarımızı DFT-GGA yaklaşımı içinde Hayali Kristal Yaklaşımı (VCA) kullanarak gerçekleştirdiğimiz için bizim bulduğumuz sonuçlardan farklı olduğu görülüyor.

4.4. Optik Özellikler

4.4.1. Dielektrik Fonksiyonun Reel ve Sanal Kısımları

$LiNbO_3$ bileşiğinin simetrisinden dolayı dielektrik tensörün sadece x ve z− yönlerinde bileşenleri vardır. $LiNbO_3$ bileşiği için rombohedral yapıda x ve z−eksenleri yönünde hesaplanmış frekansa bağlı kompleks dielektrik fonksiyonun reel $(\varepsilon_1(\omega))$ ve sanal $(\varepsilon_2(\omega))$ kısımları sırasıyla Şekil 4.6(a) ve (b)' de veriliyor. Dielektrik fonksiyonun reel kısmı materyallerin elektronik polarizasyonları ile ilişkilidir. Dielektrik fonksiyonun sanal kısmı ise, elektronların dolu enerji seviyelerinden boş enerji seviyelerine geçiş olasılığını belirler ve dolayısıyla optik soğurma ile ilgilidir. Dielektrik fonksiyonun reel kısmının sıfır frekans limitindeki değeri (yani $\omega = 0$ değeri için $\varepsilon_1(0)$) statik dielektrik sabiti olarak bilinir. Şekil 4.6 (a) ve (b)' den görüldüğü gibi, statik dielektrik sabitinin değerleri x ve z−yönleri için sırasıyla 5,71 ve 5,29 olarak bulundu. Aliabad (2012) ve vd. GGA yaklaşımı ile x ve z−yönleri için sırasıyla 5,91 ve 5,63 olarak bulmuşlardır. Mamoun ve vd. (2013) ise yine GGA yaklaşımı ile x ve z−yönleri için sırasıyla 5,42 ve 5,27 olarak bulmuşlardır. Statik dielektrik sabitinin değerleri için bizim bulduğumuz sonuçlarla literatürde bulunan sonuçların uyum içinde olduğu görülüyor. $\varepsilon_1(\omega)$, x−yönünde 5,42−6,09, 20,68−20,91 ve 35,48−36,33 eV enerji aralıklarında negatif değerlere sahiptir. $\varepsilon_1(\omega)$' nın z−yönündeki negatif aralıkları sırasıyla 9,80−10,30, 20,53−21,62 ve 35,41−36,44 eV enerji aralıklarındadır. $\varepsilon_1(\omega)$' nın negatif değerlere sahip olduğu bu enerji aralıklarında malzeme metalik özellik gösterir. Şekil 4.6(a) ve (b)' den görüldüğü gibi dielektrik fonksiyonun sanal kısımlarının ilk kritik noktaları hem x− hem de z−yönünde yaklaşık 2,4 eV civarında gerçekleşiyor. Bu noktalar valans bandının iletim bandından ayrıldığı noktalara karşılık geliyor ve temel soğurma kenarı olarak biliniyor. Bu noktadan sonra, $\varepsilon_2(\omega)$' ye katkıda bulunan noktaların sayısı aniden arttığı için eğriler hızlı



Şekil 4.6. $LiNbO_3$ için frekansa bağlı dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları.

bir artış gösteriyor. $\varepsilon_2(\omega)$' nin 4,6 eV enerji değerlerinde hem x−yönünde hem de z−yönünde belirgin bir soğurma pik değerlerine sahip olduğu görülüyor. Bu enerji değerleri Γ noktasında O-2p durumlarından Nb-4d durumlarına optik geçişlere karşılık geliyor. $\varepsilon_2(\omega)$' nin diğer maksimum pik noktalarına karşılık gelen enerji değerleri mevcut teorik (LDA-DFT) ve deneysel sonuçlarla birlikte Çizelge 4.3' de veriliyor. Bu değerler farklı yüksek simetri noktalarındaki bandlar arası geçişlere

karşılık geliyor. Çizelge 4.3' den görüldüğü gibi elde edilen sonuçların literatürde bulunan hem teorik hem de deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görüyor.

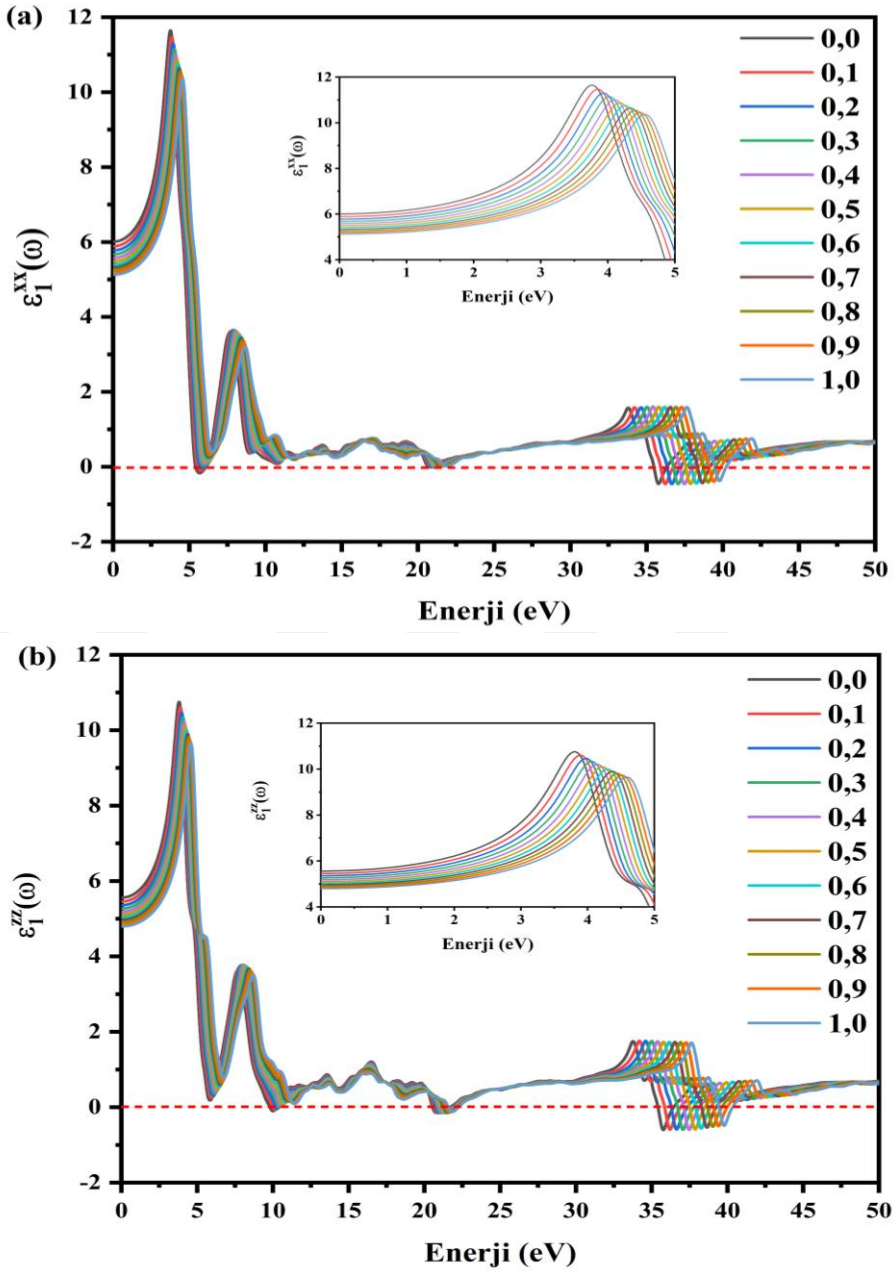
Çizelge 4.3. $LiNbO_3$ kristali için $\varepsilon_2(\omega)$' nin maksimum pik noktalarına karşılık gelen enerji değerleri.

	ε_2	a	b	c	d	e	f	g	h	ı	i
x	GGA[Hesap.]	4,6	5,2	8,7	11,9	14,3	17,8	20,8	34,6	35,5	38,3
	GGA[a]	4,2	4,98	8,75							
	GGA[b]	4,39	5,02	8,61							
	LDA[c]	4,97	5,21	8,87							
z	GGA[Hesap.]	4,6	5,4	8,6	11,6	14,2	17,1	20,8	34,5	35,4	38,2
	GGA[a]	4,2	5,03	8,75							
	GGA[b]	4,37	5,24	8,67							
	LDA[c]	4,98	5,21	8,84							
	Den[d]	4,38	5,07	8,14	12,85	14,6	18,23	20,5			

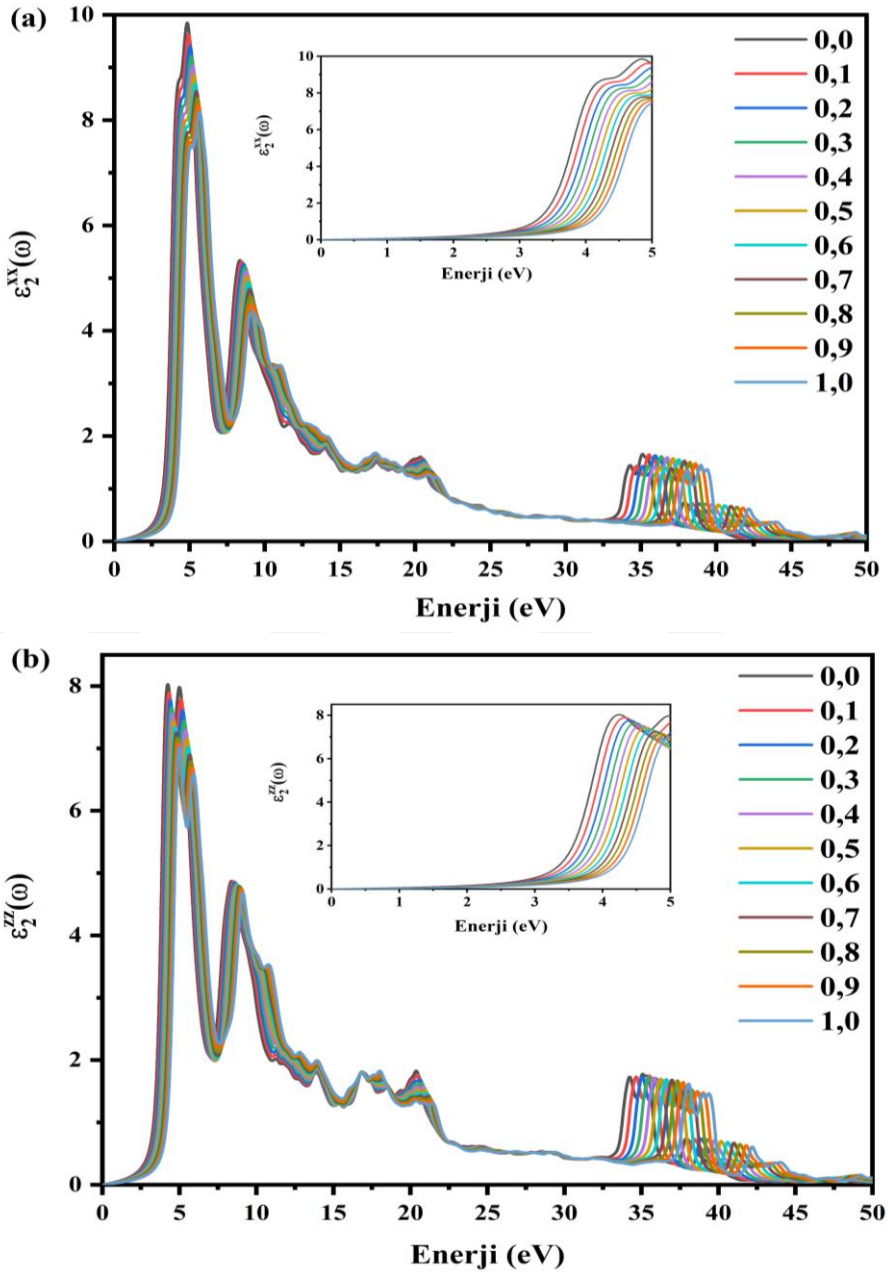
[a](Aliabad ve vd., 2012), [b](Mamoun ve vd., 2013), [c](Çabuk, 2010), [d](Mamedov ve vd., 1984)

x=0 dan x=1' e kadar Ta katkısını 0,1 artırarak $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için dielektrik fonksiyonun reel kısımlarının grafikleri x ve z−yönleri için Şekil 4.7(a) ve (b)' de veriliyor. Şekil 4.7(a) ve 4.7(b)' den görüldüğü gibi x' e bağlı olarak dielektrik fonksiyonunun hem reel kısımlarının maksimum pik noktalarına karşılık gelen enerji değerleri hem de negatif enerji değerleri daha yüksek enerjilere kaydığı görülüyor.

$LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için dielektrik fonksiyonun sanal kısımlarının Ta katkısı ile değişimi Şekil 4.8(a) ve (b)' de veriliyor. Nb ve Ta atomları benzer elektronik konfigürasyona sahip oldukları için $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için dielektrik fonksiyonun sanal kısımlarının Ta katkısı ile değişiminde çok fazla bir fark görünmüyor. Sadece Ta katkısı ile soğurma kenarlarının ve maksimum pik noktalarının daha yüksek enerjilere kaydığı görülüyor. Buda, ABO_3 tipi perovskit yapılarda valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırının oluşumunda BO_6 oktahedronunun etkili olduğunu gösteriyor. Elde edilen sonuçların Şekil 4.5' de bulunan sonuçlarla uyumlu olduğu görülüyor.



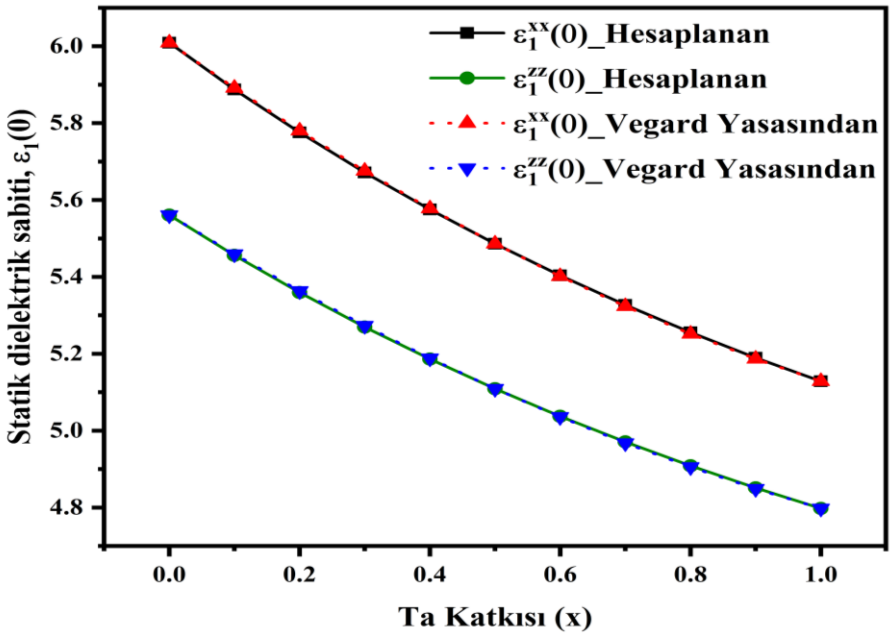
Şekil 4.7. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan dielektrik fonksiyonun reel kısımları.



Şekil 4.8. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan dielektrik fonksiyonun sanal kısımları.

$\varepsilon_1(0)$' nin Ta katkısı ile değişimi Şekil 4.9' de veriliyor. Şekil 4.9' dan da görüldüğü gibi $LiNbO_3$ bileşiğine Ta eklenmesi ile statik dielektrik sabitinin değerleri hem x hem de z−yönleri için azalmaktadır. (4.3) denklemi kullanarak $\varepsilon_1(0)$ için bowing parametresi x ve z−yönleri için sırasıyla 0,3292 ve 0,2807 olarak bulundu.

$$\varepsilon_1(0) = x\varepsilon_1^{LiTaO_3}(0) + (1-x)\varepsilon_1^{LiNbO_3}(0) - bx(1-x) \qquad (4.3)$$

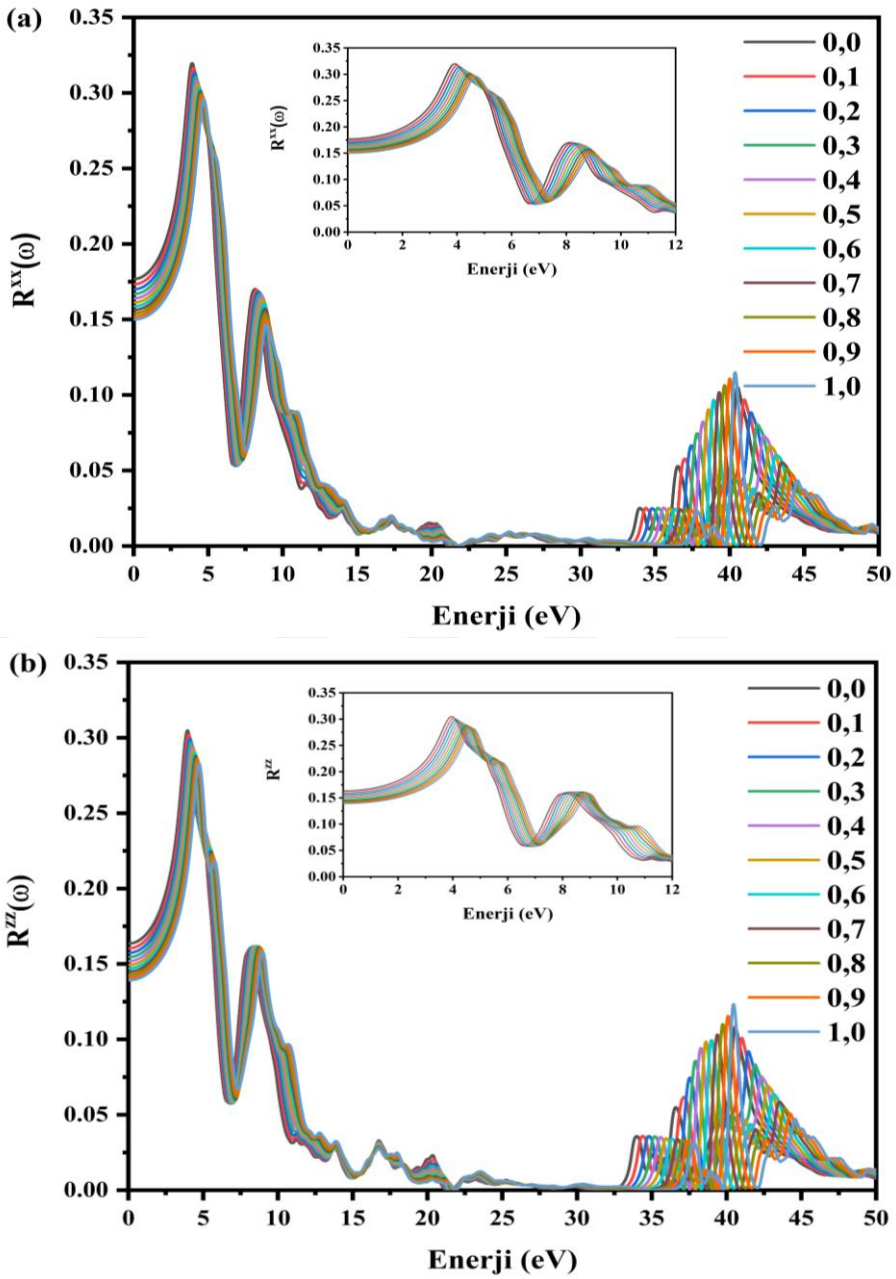


Şekil 4.9. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan statik dielektrik sabiti.

4.4.2. Yansıtıcılık

Yansıtma katsayısı, kristal yüzeyine gelen elektromanyetik dalgaların ne kadarının kristal yüzeyinden yansıyıp geldiği ortama döndüğünü gösteren bir katsayıdır (Biçer, 2019). Aşağıda verilen (4.4) denklemi kullanılarak yansıtma katsayısı hesaplandı. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan yansıtma katsayısı $R(\omega)$ grafikleri x ve z−yönleri için sırasıyla Şekil 4.10(a) ve (b)' de veriliyor. Şekil 4.10(a) ve (b)' den görüldüğü gibi, x ve z−yönleri benzer karakteristik davranışlar göstermektedir. 0−3,9 eV, 6,6−8,1 eV ve 37,7−40,5 eV arasındaki bölgelerde gelen foton enerjisine bağlı olarak yansıtıcılık artmaktadır. 8,1−32,8 eV arasındaki bölgelerde yansıtıcılık azalmaktadır. Bu bölgeler soğurmanın arttığı bölgelere karşılık gelmektedir.

$$R(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1}\right]^2 \qquad (4.4)$$

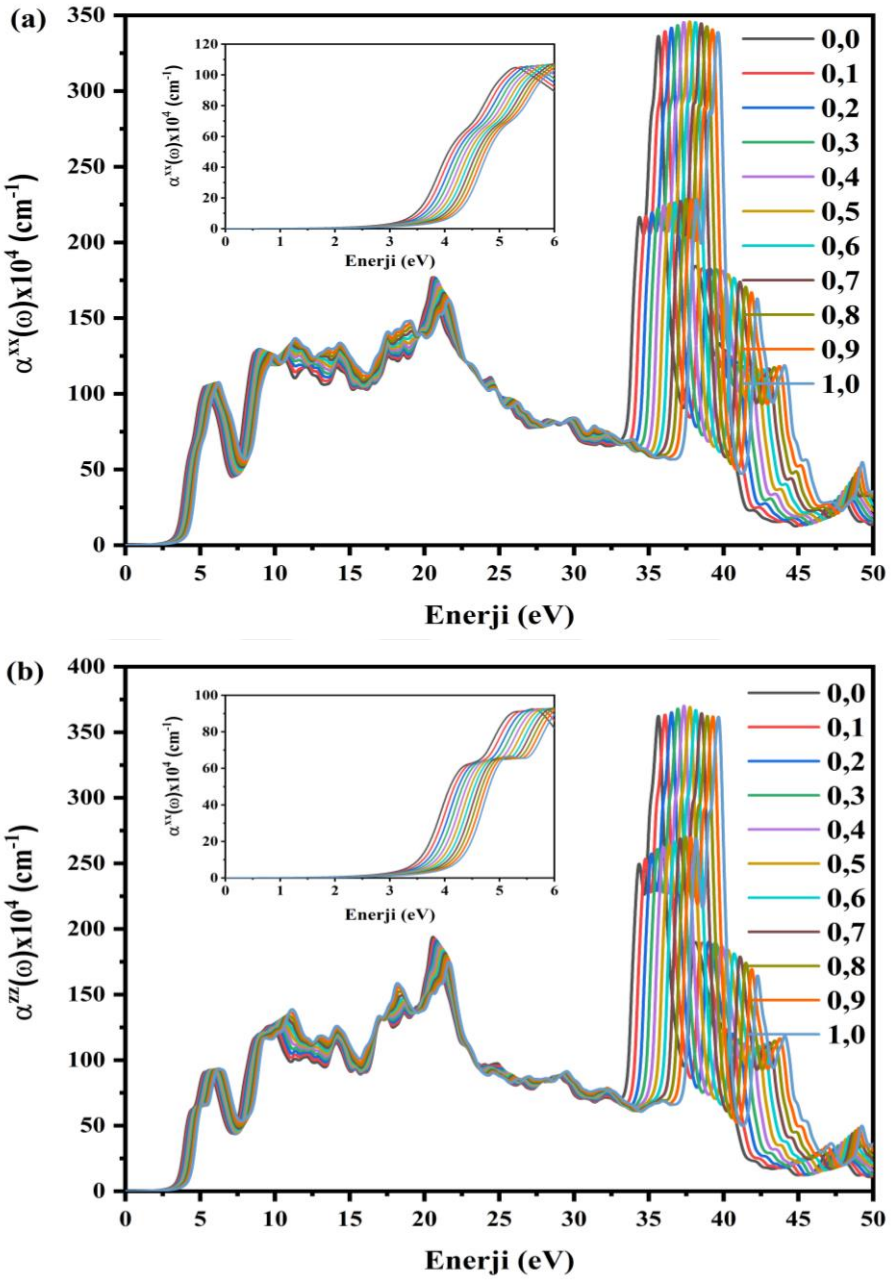


Şekil 4.10. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan yansıtma katsayısı.

4.4.3. Soğurma Katsayısı

Aşağıda verilen (4.5) denklemi kullanılarak soğurma katsayısı hesaplandı. Şekil 4.11(a) ve (b), $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısı ile soğurma katsayısının değişimini gösteriyor.

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega\left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)\right]^2 \quad (4.5)$$



Şekil 4.11. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan soğurma katsayısı.

Her iki grafik için de soğurma kenarının başlangıcının yaklaşık 2,8 eV olduğu görülüyor. Şekil 4.11(a) ve (b)' den görüldüğü gibi, $LiNbO_3$ bileşiğine Ta eklenmesi ile soğurma kenarlarının daha yüksek enerji değerlerine kaydığı

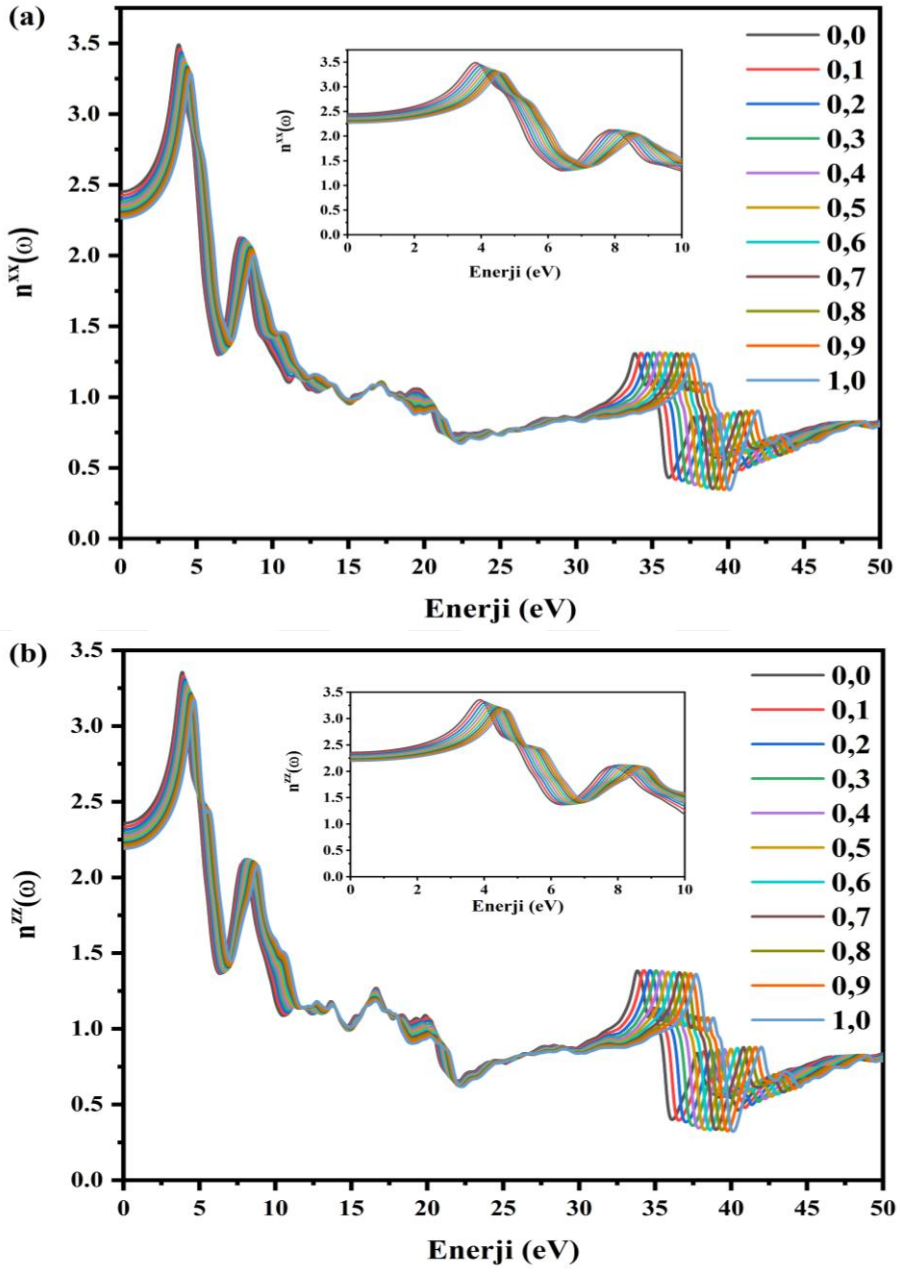
görülmektedir. Yaklaşık 2,8−5,1 eV arasındaki bölgede soğurma hızla artmaktadır. Bu bölgede sadece tek bir noktadan değil tüm yönlerden geçişler olduğu için bu bölge tüm yönler için soğurma bölgesine karşılık gelmektedir.

4.4.4. Kırılma İndisi

Aşağıda verilen (4.6) denklemi kullanılarak kırılma indisi hesaplandı. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan kırılma indisi $n(\omega)$ grafikleri x ve z−yönleri için sırasıyla Şekil 4.12(a) ve (b)' de veriliyor.

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)\right]^2 \tag{4.6}$$

Bir optik ortamın kırılma indisi, ışığın o ortam boyunca yayılmasını tanımlayan boyutsuz bir niceliktir. Kırılma indisi ile dielektrik sabiti arasındaki ilişki $n^2(\omega) = \varepsilon$ şeklindedir (John, 2016) ve bu nedenle $n(\omega)$ nin grafiği $\varepsilon_1(\omega)$ grafiğine benzerdir. Şekil 4.12(a) ve (b)' den de görüldüğü gibi her iki grafik için 0−3,8 eV arasındaki bölgede foton enerjisine bağlı olarak kırılma indisi artmaktadır ve normal dispersiyon gözlenmektedir. 3,8−6,5 eV arasındaki bölgede foton enerjisine bağlı olarak kırılma indisi azalmaktadır ve anormal dispersiyon gözlenmektedir. Daha sonra 6,5−7,9 eV arasındaki bölgede foton enerjisine bağlı olarak kırılma indisi tekrar artmaktadır ve normal dispersiyon gözlenmektedir.



Şekil 4.12. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan kırılma indisi.

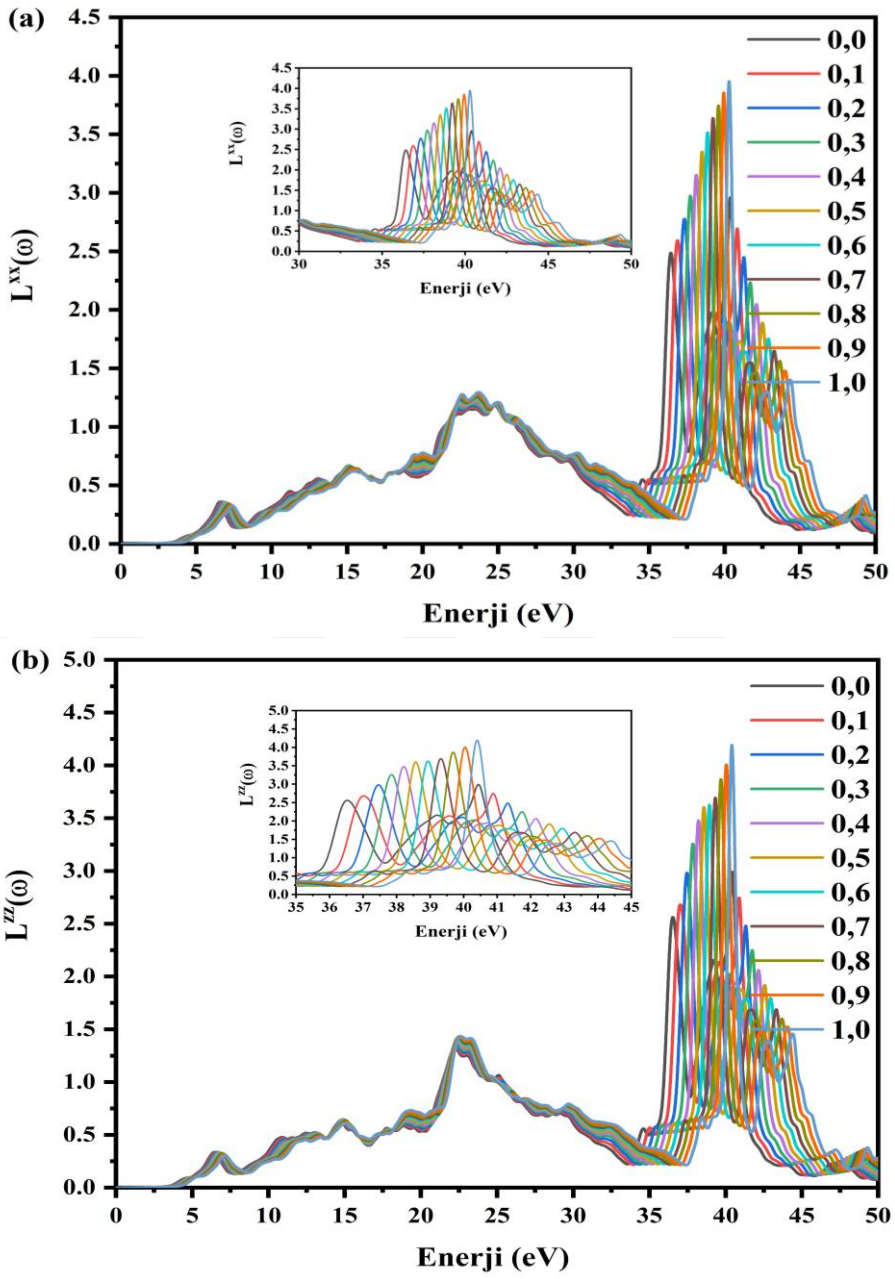
4.4.5. Enerji Kayıp Fonksiyonu

Aşağıda verilen (4.7) denklemi kullanılarak enerji kayıp fonksiyonu hesaplandı.

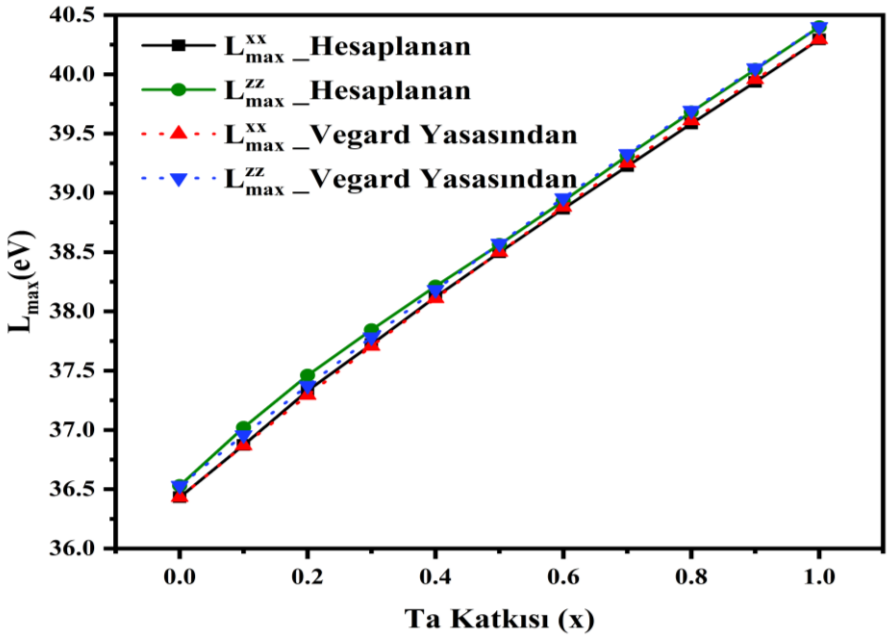
$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \tag{4.7}$$

$LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak foton enerjisine bağlı olarak hesaplanan enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$ grafikleri x ve z−yönleri için sırasıyla Şekil 4.13(a) ve (b)' de veriliyor. Elektron enerji kayıp fonksiyonu, bir malzemede hızla hareket eden bir elektronun enerji kaybını tanımlar. Enerji kayıp fonksiyonun maksimum noktaları, plazma rezonansı ile ilişkili özelliği temsil eder ve maksimum noktalara karşılık gelen frekans, plazma frekansı ω_p olarak adlandırılır (Çabuk, 2010). $\varepsilon_1 = 0$ olduğunda, $\varepsilon_2 \to 0$ giderken enerji kayıp fonksiyonu maksimum değerini alır. Ayrıca enerji kayıp fonksiyonun maksimum noktaları, yansıtma spektrumundaki arka kenarlara karşılık gelir; yani, enerji kayıp fonksiyonun maksimum noktaları, yansımanın ani azalmasına karşılık gelen enerjilerde bulunur. Şekil 4.13(a) ve (b)' de görüldüğü gibi Ta katkısına bağlı olarak enerji kayıp fonksiyonun maksimum noktaları daha yüksek enerjilere kaymaktadır. Şekil 4.14' de $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için enerji kayıp fonksiyonun maksimum noktalarına karşılık gelen enerji değerlerinin (L_{max}) Ta katkısı ile değişimi veriliyor. Şekil 4.14' den görüldüğü gibi, Ta katkısı ile maksimum noktalarına karşılık gelen L_{max} değerlerinin daha yüksek enerji değerlerine kaydığı görülüyor. (4.8) denklemi kullanarak L_{max} için bowing parametresi x ve z−yönleri için sırasıyla -0,5499 ve -0,4301 olarak bulundu.

$$L_{max} = xL_{max}^{LiTaO_3} + (1-x)L_{max}^{LiNbO_3} - bx(1-x) \tag{4.8}$$



Şekil 4.13. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan enerji kayıp fonksiyonu.



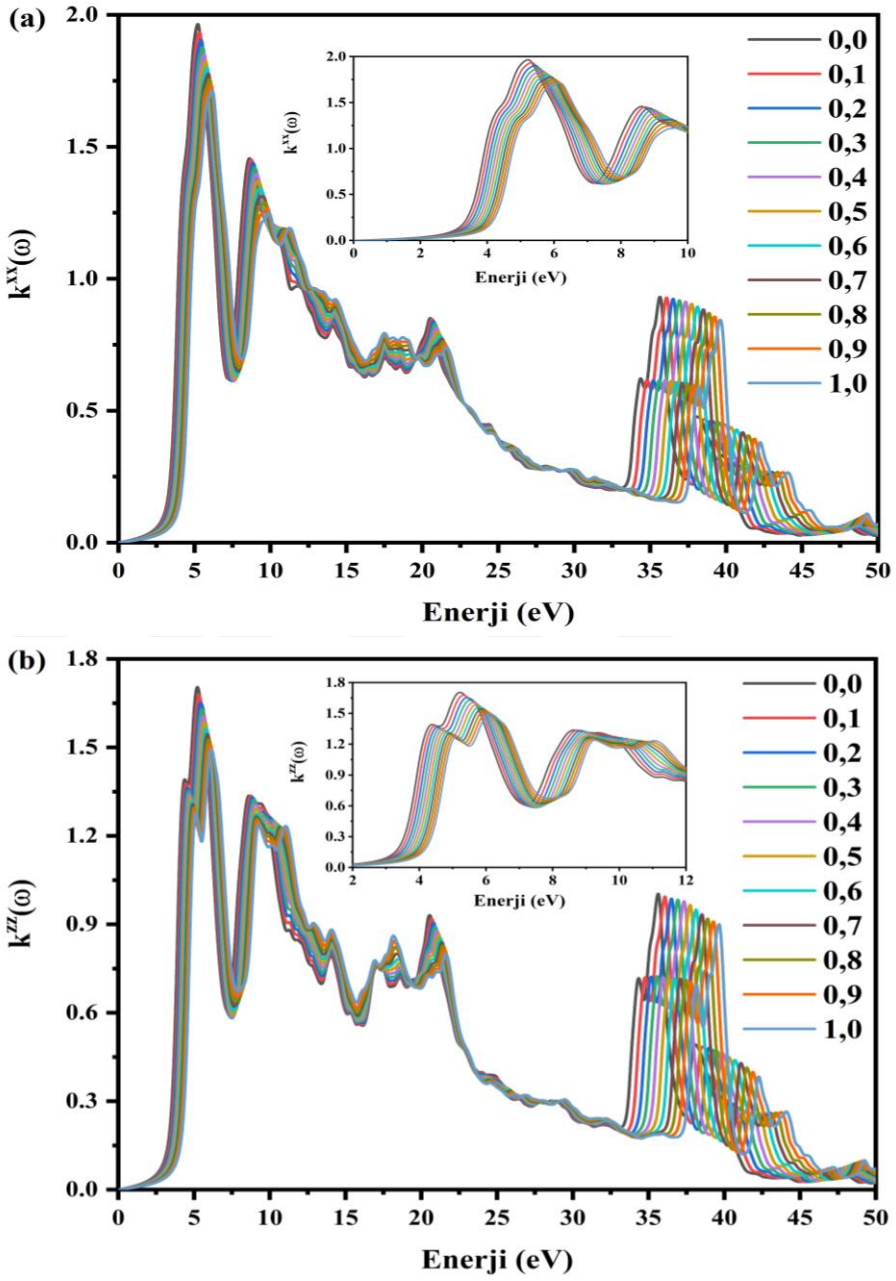
Şekil 4.14. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesapanan L_{max} değerleri.

4.4.6. Sönüm Katsayısı

$LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak (4.9) denklemi kullanılarak hesaplanan sönüm katsayısı $k(\omega)$ grafikleri x ve z−yönleri için sırasıyla Şekil 4.15(a) ve (b)' de veriliyor.

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)\right]^2 \qquad (4.9)$$

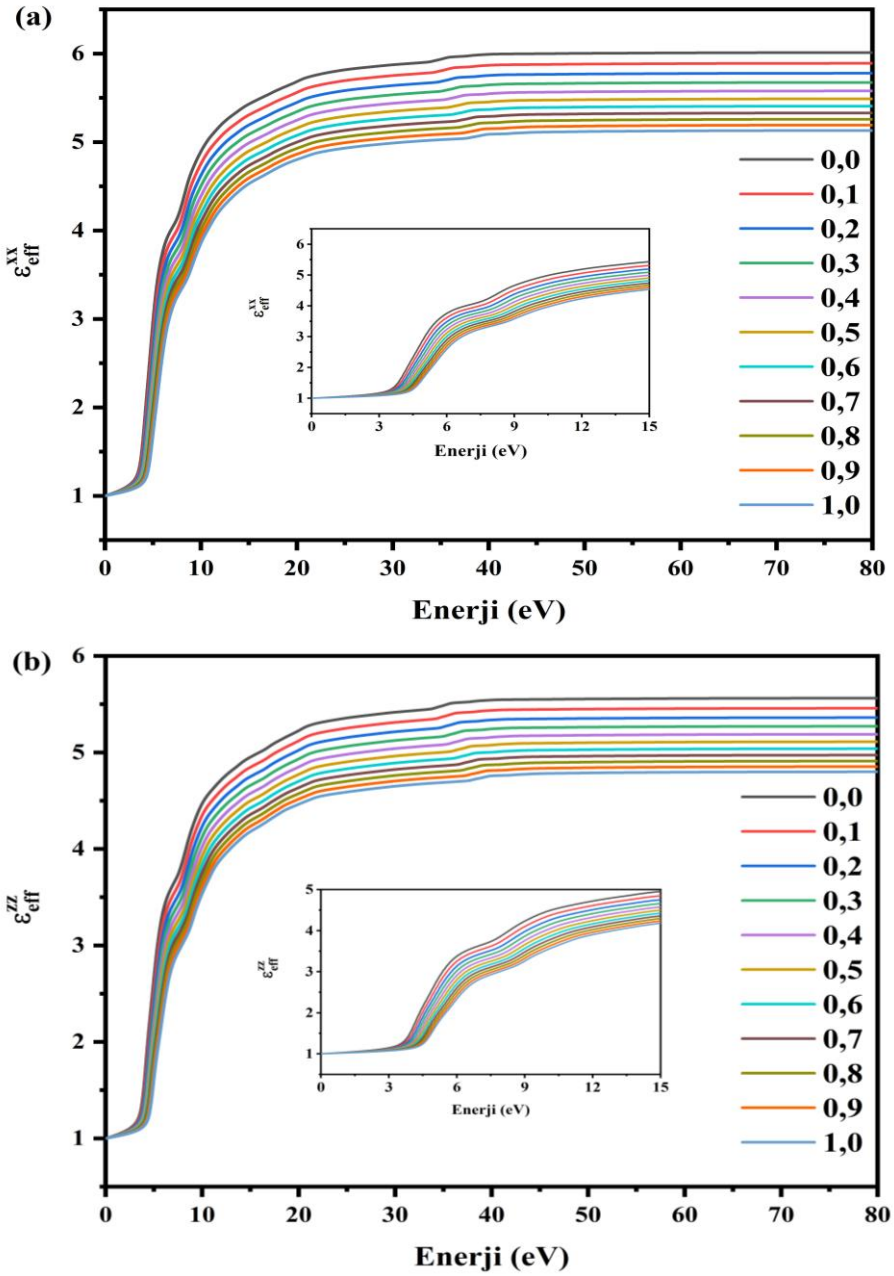
Sönüm katsayısı $k(\omega)$; elektromanyetik dalgaların kristal içinde soğurulması yani, kristal içinde elektronlar tarafından soğrulan elektromanyetik dalgaların sönümlenmesi ile ilgili bir katsayıdır. Sönüm katsayısı ile soğurulma katsayısı arasındaki ilişkiden dolayı her iki grafik birbirine oldukça benzemektedir. Şekil 4.15(a) ve (b)' den görüldüğü gibi 2,6−5,2 eV arasında sönüm katsayısı hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu enerji aralığı aynı zamanda kristale gelen elektromanyetik dalgaların elektronlar tarafından çok hızlı soğrulup bandlar arası geçişlerin yoğun olduğu bölgelere karşılık gelmektedir.



Şekil 4.15. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan sönüm katsayısı.

4.4.7. Etkin Optik Dielektrik Sabiti ε_{eff} ve Valans Elektronlarının Etkin Sayısı N_{eff}

Etkin optik dielektrik sabit (ε_{eff}), 0 ile E_0 enerji aralığında bantlar arası elektron geçişlerinin optik fonksiyonlara yaptıkları katkıyı belirler. N_{eff} ise birim hücre başına düşen valans elektronlarının sayısıdır (Akkuş, 2007).



Şekil 4.16. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan etkin optik dielektrik sabiti.

$LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak foton enerjisine bağlı olarak (4.10) denklemi kullanılarak hesaplanan etkin optik dielektrik sabit grafikleri x ve z−yönleri için sırasıyla Şekil 4.16(a) ve (b)' de veriliyor.

$$\varepsilon_{eff}(E) = 1 + \frac{2}{\pi}\int_0^{E_0} \varepsilon_2(E)E^{-1}dE \tag{4.10}$$

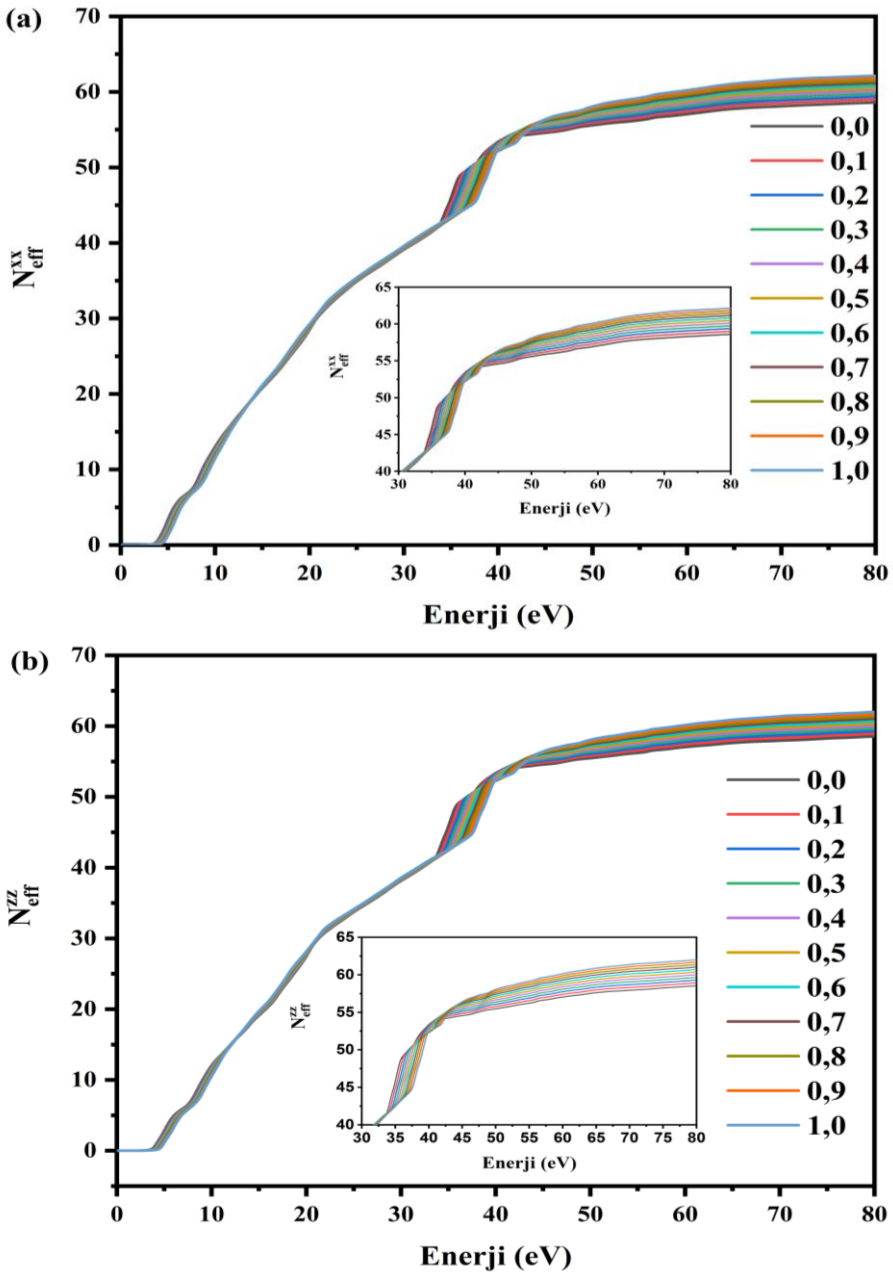
Şekil 4.16(a) ve (b)' den de görüldüğü gibi hem x hem de z−yönleri için 0-10 eV arasında bölgede ε_{eff} hızlı bir yükseliş göstermektedir. 10-35 eV arasındaki bölgede ise ε_{eff} daha yavaş ve düzgün değişmektedir ve 35 eV den sonra da doyuma ulaşmaktadır. Buradan ε_{eff} en büyük katkının yaklaşık olarak 0-10 eV arasındaki bandlara karşılık gelen geçişlerden olduğunu ifade edilebilir. Diğer yandan, Şekil 4.16(a) ve (b)' den görüldüğü gibi her iki kristal ekseni yönü için Ta katkısına bağlı olarak doyuma ulaşma noktalarının daha yüksek enerji değerlerine kaydığı görülmektedir.

$E > E_0$ için, ε_{eff}'in maksimum değeri ile şeffaf bölgede ölçülen kırılma indisinin karesi $(n^2 = \varepsilon(0))$ arasındaki fark, optik geçişlerin statik dielektrik fonksiyonuna yaptığı katkıyı belirler. Eğer $\delta\varepsilon = n^2 - \varepsilon_{eff}$ değeri sıfırdan farklı ise, valans bandındaki elektronların kutuplanabilirliklerinin statik dielektrik sabitine yaptığı katkının yanında, valans elektronlarının altında, enerjileri $E > E_0$ olan elektronların da yaptığı katkılar göz önünde bulundurulmalıdır. $LiNbO_3$ kristali için $\delta\varepsilon \approx 0{,}02$ olarak bulundu. Buda, enerjileri $E > E_0$ olan bu geçişlerin katkıların çok az olduğunu gösteriyor (Şimşek, 2011).

Aşağıda verilen (4.11) denklemi kullanılarak N_{eff} hesaplandı.

$$N_{eff} = \frac{2m\varepsilon_0}{\pi\hbar^2 e^2 N_a}\int_0^{E_0} \varepsilon_2(E)EdE \tag{4.11}$$

Burada $e\ ve\ m$; elektronun yükü ve kütlesi, ε_0; boş uzayın geçirgenliği ve N_a ise, kristaldeki atomların yoğunluğudur.



Şekil 4.17. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan valans elektronlarının etkin sayısı.

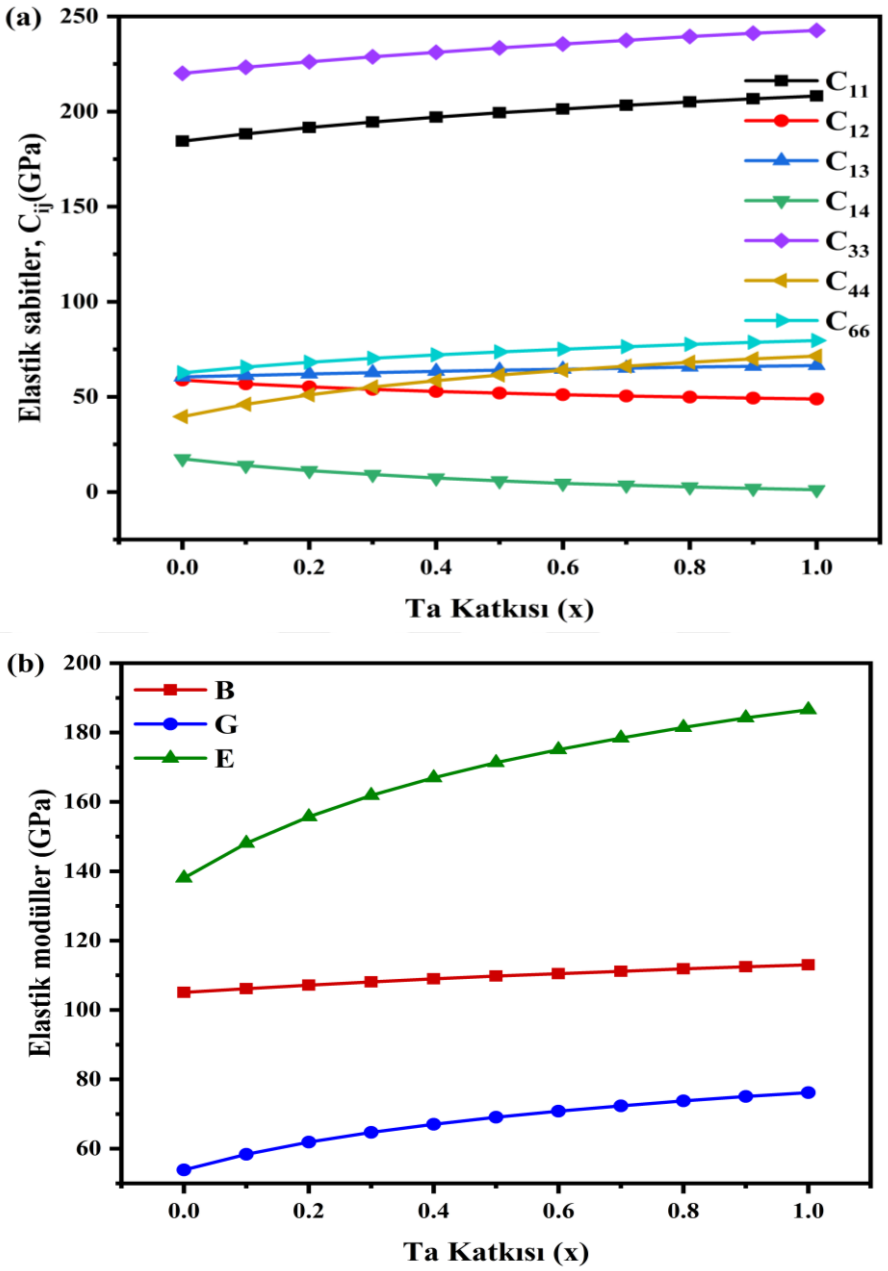
Şekil 4.17(a) ve (b)' de $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak foton enerjisine bağlı olarak hesaplanan N_{eff} grafikleri x ve z−yönleri için sırasıyla Şekil 12(a) ve (b)' de veriliyor. Şekil 12(a) ve (b)'den de görüldüğü gibi

her iki kristal ekseni yönü için valans elektronlarının etkin sayısı N_{eff} yaklaşık olarak 3,9 eV′de sıfırdır ve sonra 34,1 eV' e kadar düzgün bir artış göstermektedir. 34,1−39,8 eV arasında hızlı bir şeklide artmakta ve sonra 52,1 eV' den sonra da doyuma ulaşmaktadır. Bunun anlamı, elektronik band yapı grafikleri incelendiğinde, her iki kristal ekseni yönleri (x ve z−yönleri) için dip seviyedeki valans orbitallerinin bandlar arası geçişlere katkıda bulunduğunu gösterir.

4.5. Elastik Özellikler

Katıların temel özelliklerinden biride elastik sabitleridir. Katıların elastik sabitlerinin bilinmesi, kristallerin mekanik ve dinamik davranışları arasında bir bağlantı sağlar ve katılarda işleyen kuvvetlerin doğası hakkında önemli bilgiler verir. Elastik dalganın bir ortam içinde yayılması, o malzemenin elastik sabitlerine bağlıdır. Elastik özellikler ayrıca özgül ısı, termal genleşme katsayısı, Debye sıcaklığı ve erime noktası gibi termodinamik özelliklerle de bağlantılıdır. Elastik sertlik sabitleri, bir malzemenin uygulanan dış kuvvetlere tepkisini tanımlar. Katıların mekanik özelliklerini tanımlamak için elastik sabitler kullanılır. Özellikle malzemelerin mekaniksel kararlılığı, sertliği, süneklik ve kırılganlık gibi malzemelerin özellikleri hakkında bilgi sağlarlar. Bulk modülü, shear modülü, Young modülü ve Poisson oranı, malzemenin sertliğini ve mukavemetini belirleyen tek kristal elastik sabitlerinden hesaplanır. Elastik sabitler ayrıca bir katının erime sıcaklığıyla da ilgilidir (Köroğlu, 2013;Hossain, 2019). $LiNbO_3$ kristalinin simetrisinden dolayı rombohedral yapıda $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33}, C_{44}, C_{65}$ ve C_{66} şeklinde sekiz bileşeni vardır. $C_{65} = C_{14}$ ve $C_{66} = 1/2\,(C_{11} - C_{12})$ olduğundan bağımsız bileşenlerinin sayısı altı dır. Mekaniksel olarak kararlı rombohedral yapı için elastik sabitler aşağıdaki Born kararlılık kriterlerini sağlamalıdır (Wang, 2010).

$$\begin{aligned} &(C_{11} - C_{12}) > 0, \quad (C_{11} + C_{12}) > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0 \\ &(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0, \quad (C_{11} - C_{12})C_{44} - 2C_{14}^2 > 0 \end{aligned} \tag{4.12}$$



Şekil 4.18. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan elastik sabitleri (a) ve elastik modülleri (b).

$LiNbO_3$ kristali için hesaplanan elastik sabitler Çizelge 4.4' de veriliyor. Çizelge 4.4' den görüldüğü gibi $LiNbO_3$ kristali için hesaplanan elastik sabitleri rombohedral yapı için gerekli olan Born kararlılık kriterlerini sağladığı görülmektedir. C_{11} ve C_{33} elastik sabitleri, kristalin $x-$ ve $z-$temel eksenleri boyunca lineer sıkıştırmaya karşı dirençleri gösterirken, $C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{44}$ ve C_{66}

elastik sabitleri kristalin şekildeki esneklikle ilgilidir. $C_{33} > C_{11}$ olduğundan, $z-$yönü tek yönlü bir deformasyona karşı $x-$yönünden daha fazla direnç göstermektedir. Ayrıca Çizelge 4.4' den görüldüğü gibi $LiNbO_3$ kristali için hesaplanan sonuçların literatürdeki mevcut teorik ve deneysel sonuçlara yakın olduğu görülmektedir. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için ikinci mertebeden elastik sabitlerinin Ta katkısı ile değişimi Şekil 4.18(a)' da veriliyor.

Çizelge 4.4. $LiNbO_3$'ün Rombohedral yapıda hesaplanmış elastik sabitleri (GPa)

Referans	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
GGA(Hesaplanan)	184,5	58,9	60,5	17,5	220,1	39,7	62,7
Deneysel[a]	203	53	75	9	245	60	75
Deneysel[b]	203	57,3	75,2	8,5	242,4	59,5	72,8
Deneysel[c]	198,39	54,72	65,13	7,88	227,9	59,65	
Deneysel[d]	203,1	53,2	74,2	8,5	241,3	64,6	
Deneysel[e]	198,86	54,67	67,99	7,83	234,18	59,85	72,09
Deneysel[f]	198,86	54,67	67,26	7,83	233,7	59,85	
Deneysel[g]	199,5	55,27	67,67	8,7	235,2	59,48	72,10
Deneysel[h]	198,9	54,7	67,3	7,8	233,7	70,4	72,1
Deneysel[ı] (Örn-1)	199,2	54,7	70	7,9	240	59,9	72,2
Deneysel[ı] (Örn-1)	198,6	54,7	69	7,8	238	59,8	71,9
Deneysel[ı] (Örn-1)	199,9	55,6	70	7,8	240	60	72,2
GGA[i]	208,77	73,28	75,99	15,68	236,23	49,80	67,74
LDA[j]	205,69	69,28	72,15	12,38	238,34	65,81	70,03

[a](Warner ve vd., 1967), [b](Smith ve vd., 1971), [c](Kovacs ve vd., 1990), [d](Damle, 1992), [e](Kushibiki ve vd., 1999), [f](Takanaga ve vd., 2002), [g](Ogi ve vd., 2002), [h](Philip ve vd., 2006), [ı](Andrushchak ve vd., 2009), [i](Tripathy ve vd., 2015), [j](Hossain, 2019)

Şekil 4.18(a)' dan görüldüğü gibi, C_{11} ve C_{33} elastik sabitleri Ta katkısı ile lineer olarak artmaktadır. Ta katkısı ile $LiNbO_3$ bileşiği temel kristalografik eksenler boyunca tek yönlü bir sıkışmaya karşı daha dirençli bir hale geldiği görülmektedir. Buna karşın C_{66}, Ta katkısı ile çok az artmakta ancak C_{13}, Ta katkısı

ile çok fazla değişmemektedir. Diğer yandan $LiNbO_3$ bileşiğine Ta katkılanmasıyla C_{12} ve C_{14} değerlerinin azaldığı görülmektedir. Yani, yanal bir deformasyona karşı $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$, daha az dirençli bir duruma gelmektedir. Şekil 4.18(a)' dan görüldüğü gibi, Ta katkısına en farklı tepkiyi C_{44} vermektedir. %50' ye kadar Ta eklenmesiyle C_{44} hızla artmakta, %50 Ta katkısından sonra çok fazla değişmemektedir.

Polikristal malzemenin mekanik özellikleri, Voigt (1928) ve Reuss (1929) yöntemi olarak bilinen iki temel yöntem kullanılarak tek kristal elastik sabitlerinden belirlenebilir. Voigt (V) yaklaşımı, yapıda tek tip gerinim olduğunu kabul eder ve C_{ij} elastik katsayılar cinsinden ifade edilen parametreler için üst sınırı verir. Reuss (R) yaklaşımında ise, yapıda düzgün bir gerilme dağılımının olduğu varsayılır ve elastik komplians tensörü S_{ij} aracılığıyla ifade edilen parametreler için alt sınırı verir. Voigt yönteminde (B_V ve G_V) ve Reuss yönteminde (B_R ve G_R), bulk ve shear modülleri aşağıdaki gibi veriliyor.

$$B_V = \frac{1}{9}[2(C_{11} + C_{12} + 2C_{13}) + C_{33}] \tag{4.13}$$

$$G_V = \frac{1}{30}[C_{11} + C_{12} + 2(C_{33} - 2C_{13}) + 12(C_{44} + C_{66})] \tag{4.14}$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \tag{4.15}$$

$$G_R = \frac{2}{5}\frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{3B_V C_{44}C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{44} + C_{66})} \tag{4.16}$$

Polikristal modülünü tahmin etmek için Voigt ve Reuss sınırlarının aritmetik ortalaması yaygın olarak kullanılır. Voigt–Reuss–Hill yaklaşımlarını (1952) kullanarak, bulk ve shear modülleri şu şekilde veriliyor:

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \tag{4.17}$$

$$B = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \tag{4.18}$$

Poisson oranı (ν) ve Young modülü (E), katıların sertliğini araştırırken sıklıkla kullanılan elastik parametrelerdir. Young modülü ve Poisson oranı, B ve G kullanılarak aşağıdaki denklemlerle hesaplanabilir (Köroğlu ve vd., 2013).

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \tag{4.119}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \tag{4.20}$$

Rombohedral yapıda hesaplanmış $LiNbO_3$'ün bulk modülü B (GPa), shear modülü G (GPa), Young modülü E (GPa) ve Poisson oranı υ değerleri Çizelge 4.5' de veriliyor. Bulk modülü; katıların veya sıvıların hacminde meydana gelebilecek değişime karşı gösterdikleri direncin bir ölçüsüdür. Shear modülü; katının, atomik düzlemlerinin birbirinin üzerinde kayması durumunda ortaya çıkan değişime karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Young modülü ise, katının, uzunluğundaki bir değişime karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür (Serway, 2000). Çizelge 4.5' den görüldüğü gibi, bu çalışmada bulunan B ve G değerleri ile Tripathy ve vd. tarafından (2015) bulunan değerlerin yakın olduğu görülüyor. Ancak Hossain (2019) tararfından bulunan B ve G değerleri bizim bulduğumuz sonuçlardan oldukça faklıdır.

Çizelge 4.5. Rombohedral yapıda hesaplanmış $LiNbO_3$'ün bulk modülü B (GPa), shear modülü G (GPa), Young modülü E (GPa) ve Poisson oranı υ

Referans	B_V	B_R	B	G_V	G_R	G	E	B/G	υ
Bu çalışmada	105,4	104,7	105,1	55,7	52,1	53,9	138,1	1,95	0,281
LDA[a]			272,80			138,77	355,95	1,97	0,28
GGA[b]			122,25			62,03			

[a](Hossain, 2019), [b](Tripathy ve vd., 2015)

$LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için hesaplanmış B, G ve E değerlerinin Ta katkısı ile değişimi Şekil 4.18(b)' de veriliyor. Şekil 4.18(b)' den görüldüğü gibi, Ta katkısı ile B lineer bir şekilde artmaktadır. Buda Ta katkısı ile $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$' ün hidrostatik basınç altında sıkıştırmaya karşı daha dirençli olduğunu gösteriyor. Diğer yandan, Şekil 4.18(b)' den görüldüğü gibi, plastik deformasyona karşı direnci ifade eden G

değeri ile malzemenin sertliğinin bir ölçüsünü tanımlayan E değerlerinin Ta katkısı ile daha hızlı arttığı görülüyor. Denklem (4.21), (4.22) ve (4.23) kullanılarak $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$' ün B, G ve Y için bowing parametreleri hesaplandı. B, G ve Y için bowing parametreleri sırasıyla -2.816, -16.152 ve -35.768 olarak bulundu. Maalesef literatürde $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$' ın B, G ve Y için bowing parametreleri bulunmadığından dolayı bir kıyaslama yapılamadı. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$' ın B, G ve Y için bowing parametreleri ilk defa bu çalışmada bulunduğu için bundan sonraki çalışmalar için yol gösterici olabilir.

$$B = xB_{LiTaO_3} + (1-x)B_{LiNbO_3} - bx(1-x) \quad (4.21)$$

$$G = xG_{LiTaO_3} + (1-x)G_{LiNbO_3} - bx(1-x) \quad (4.22)$$

$$Y = xY_{LiTaO_3} + (1-x)Y_{LiNbO_3} - bx(1-x) \quad (4.23)$$

Çizelge 4.6. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanmış bulk modülü B_V ve B_R, shear modülü G_V ve G_R, Poisson oranı υ ve B/G oranı.

$Katkılama\ (x)$	B_V	B_R	G_V	G_R	υ	B/G
0,0	105,4	104,7	55,7	52,1	0,281	1,950
0,1	106,5	105,8	59,6	57,2	0,267	1,817
0,2	107,6	106,8	62,8	61,1	0,258	1,731
0,3	108,6	107,6	65,4	64,1	0,250	1,670
0,4	109,5	108,5	67,6	66,6	0,245	1,625
0,5	110,3	109,3	69,5	68,7	0,240	1,589
0,6	111,0	109,9	71,1	70,5	0,236	1,560
0,7	111,7	110,6	72,7	72,1	0,232	1,536
0,8	112,5	111,3	74,0	73,6	0,230	1,516
0,9	113,1	111,9	75,3	74,9	0,227	1,498
1,0	113,7	112,4	76,4	76,0	0,225	1,484

Poisson oranı υ, katıdaki atomlar arası bağların doğası hakkında önemli bilgiler verir. Kovalent malzemer için Poisson oranının değeri $\upsilon \sim 0{,}1$ iken, iyonik malzeme için $\upsilon = 0{,}25$ ve metalik malzemeler için $\upsilon = 0{,}33$ değerindedir (Haines., 2001). Çizelge 4.6' da Ta katkısı ile Poisson oranının değeri veriliyor. Çizelge 4.6'

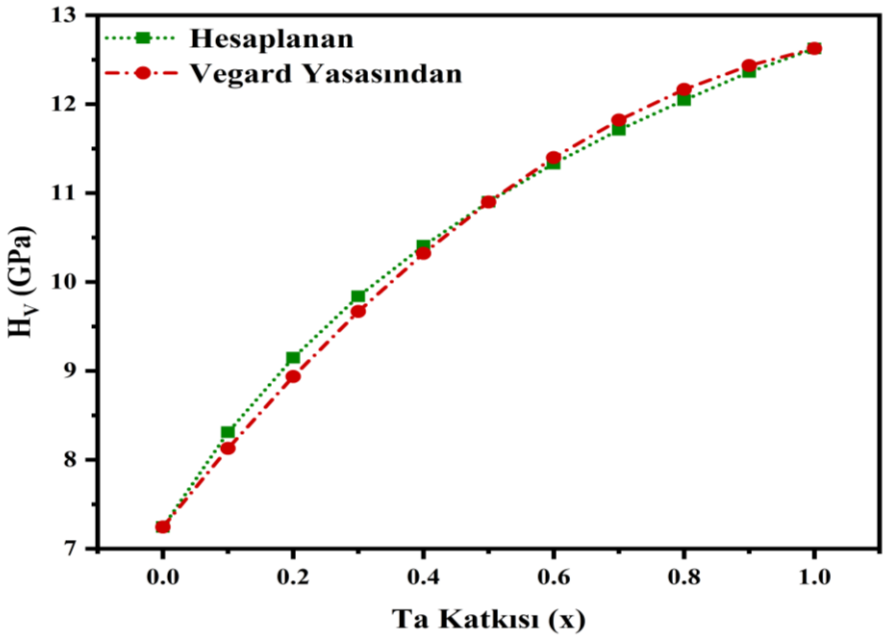
dan görüldüğü gibi $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için atomlar arası bağda iyonik katkının baskın olduğu görülüyor. Pugh (1954) kriterinde belirtildiği gibi, B/G oranı malzemelerin sünek (B/G > 1,75) veya kırılgan (B/G < 1,75) davranışını belirlemek için kullanılabilir. Çizelge 4.6' dan görüldüğü gibi Ta katkısı ile $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$' ün sünek bir durumdan daha kırılgan bir duruma geçtiği görülmektedir.

Katıların sertliğini belirlemenin diğer bir yoluda Tian ve diğerlerinin (2012) çalışmalarında ayrıntılı olarak verilmiş olan Vickers sertliğidir. Vickers sertliği aşağıda verilen (4.24) denklemi kullanılarak hesaplanabilir (Toksoy, 2019).

$$H_V = (0.92)\left(\frac{G}{B}\right)^{1.137}(G)^{0.708} \tag{4.24}$$

(4.24) denklemi kullanılarak $LiNbO_3$ için Vickers sertliği 7.24 GPa olarak hesaplandı.

Literatürde bir malzemenin Vickers sertliği 10 GPa'dan küçük ise yumuşak (Liu ve vd., 2020), 40 GPa'dan büyük ise süper sert malzeme (Haines ve vd., 2001) olarak tanımlanmaktadır. Dolayısıyla $LiNbO_3$ için elde edilen Vickers serliği 10 GPa' dan düşük olduğu için yumuşak malzeme olarak kategorize edilebilir. Şekil 4.19' da Ta katkılı $LiNbO_3$ için Vickers sertliği veriliyor. Görüldüğü gibi Ta katkısı ile $LiTa_xNb_{1-x}O_3$' ün Vickers sertliğinin arttığı görülmektedir ve yaklaşık % 33 Ta katkısından sonra $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ sert malzeme olarak sınıflandırılabilir.



Şekil 4.19. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan Vickers sertliği.

Vickers sertliği için (4.25) denklemi kullanılarak Vegard yasasından $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için bowing paramteresi hesaplandı ve -3.855 olarak bulundu.

$$H_V = xH_V^{LiTaO_3} + (1-x)H_V^{LiNbO_3} - bx(1-x) \tag{4.25}$$

Katıların elastik özellikleriyle ilgili diğer önemli bir fiziksel parametre de elastik anizotropidir. Anizotropi faktörleri, farklı kristalografik bağ özelliklerinin yöne bağlı değişimlerini ifade eder. Ayrıca, malzemelerde mikro çatlaklar oluşturma olasılığı ile ilişkili olduğu için önemli etkileri vardır (Guechi ve vd., 2014). Rhombohedral yapıdaki kristaller için anizotropi faktörleri (100) ve (001) düzlemleri için sırasıyla aşağıdaki gibi veriliyor (Ravindran ve vd., 1998).

$$A_1 = \frac{2C_{66}}{(C_{11} - C_{12})} \qquad (100)\ düzlemi\ için \tag{4.26}$$

$$A_2 = \frac{4C_{44}}{(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})} \qquad (001)\ düzlemi\ için \tag{4.27}$$

İzotropik kristaller için anizotropik faktörlerinin (A_1 ve A_2) değerleri 1'e eşittir. Anizotropik faktörlerinin değerleri 1'den küçük veya büyükse, kristal anizotropik bir karakter sergiler. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için hesaplanan anizotropik faktörlerin değerleri Çizelge 4.7' de veriliyor. Görüldüğü gibi, $LiNbO_3$ kristali (100) düzlemi üzerinde küçük bir anizotropiye sahipken, (001) düzlemi üzerinde daha büyük bir anizotropi gösteriyor. Çizelge 4.7' den görüldüğü gibi, Ta katkısı ile $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ (100) düzlemi izotropik bir davranış sergilerken (001) düzlemi zayıf bir anizotropi gösteriyor.

Çizelge 4.7. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanmış shear anizotropik faktörleri (A_1, A_2, $A_C(\%)$ ve $A_S(\%)$).

$Katkılama\ (x)$	A_1	A_2	$A_C(\%)$	$A_S(\%)$
0,0	0,998	0,560	0,331	3,313
0,1	1,000	0,638	0,364	2,029
0,2	1,000	0,696	0,394	1,359
0,3	1,000	0,742	0,420	0,962
0,4	1,000	0,778	0,444	0,715
0,5	1,000	0,807	0,468	0,555
0,6	1,000	0,832	0,488	0,445
0,7	1,000	0,853	0,508	0,369
0,8	1,000	0,871	0,531	0,314
0,9	1,000	0,887	0,546	0,273
1,0	1,000	0,900	0,560	0,246

Elastik anizotropiyi tanımlamanın başka bir yolu, sıkıştırma ve kesmedeki anizotropinin yüzdesini hesaplamaktır. Kristaller için bu değerler sıfır (izotropik) ile maksimum anizotropiyi temsil eden %100 arasında değişebilir. Sıkıştırma (A_C) ve kesmedeki (A_S) anizotropi yüzdesi şu şekilde tanımlanır (Chung ve vd.,1968):

$$A_C = \frac{(B_V - B_R)}{(B_V + B_R)} \times 100 \ \ ve \ \ A_S = \frac{(G_V - G_R)}{(G_V + G_R)} \times 100 \qquad (4.28)$$

Çizelge 4.7' te görüldüğü gibi, $LiNbO_3$ kristali için kesme anizotropisinin sıkıştırılabilirlik anizotropisinden daha büyük olduğu görülüyor. Ancak Ta katkısı

ile $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için kesme anizotropisinin azaldığı sıkıştırılabilirlik anizotropisinin arttığı görülmektedir.

Debye sıcaklığı, özgül ısı ve erime sıcaklığı gibi katıların birçok fiziksel özellikleriyle yakından ilişkili olduğu için katıların en önemli temel parametrelerden biridir. Düşük sıcaklıkta titreşim uyarıları yalnızca akustik titreşimlerden kaynaklanır (Deligöz ve vd., 2008). Bu nedenle, Debye sıcaklığı düşük sıcaklıklarda aşağıda verilen denklem (4.29) kullanılarak ortalama ses hızından (v_m) tahmin edilebilir (Johnston ve vd., 1996).

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B}\left[\frac{3nN_a\rho}{4\pi M}\right]^{1/3} v_m \tag{4.29}$$

Burada N_a, k_B ve h sırasıyla Avogadro sayısı, Boltzman ve Planck sabitleridir. M, ρ ve n ise, sırasıyla moleküler ağırlık, yoğunluk ve moleküldeki atom sayısıdır. Enine, boyuna ve ortalama elastik dalga hızı (4.30), (4.31) ve (4.32) denklemleri kullanılarak hesaplanabilir (Anderson, 1963; Schreiber ve vd., 1973).

$$v_t = \left[\frac{3B + 4G}{3\rho}\right]^{1/2} \tag{4.30}$$

$$v_l = \left[\frac{G}{\rho}\right]^{1/2} \tag{4.31}$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)\right]^{-1/3} \tag{4.32}$$

Ta katkısı ile $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için elde edilen Debye sıcaklığı, enine, boyuna, ortalama ses hızları ve yoğunluklar Çizelge 4.8' de veriliyor. % 20' lik Ta katkısı ile $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Debye sıcaklığı (522.5 K) en yüksek değere çıkıyor ve sonra Ta katkısının artması ile tekrar azalmaya başlıyor.

Çizelge 4.8. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısının bir fonksiyonu olarak hesaplanmış Debye sıcaklığı ($\Theta_D(K)$), enine ($v_t(m/s)$), boyuna ($v_l(m/s)$), ortalama ($v_m(m/s)$) ses hızları ve yoğunluk ($\rho(g/cm^3)$).

$Katkılama\ (x)$	$\Theta_D(K)$	$v_t(m/s)$	$v_l(m/s)$	$v_m(m/s)$	$\rho(g/cm^3)$
0,0	517,4	3453,6	6257,8	3848,5	4,518
0,1	522,4	3491,0	6196,4	3883,7	4,794
0,2	522,5	3494,8	6118,0	3883,5	5,069
0,3	520,1	3480,4	6031,4	3864,1	5,345
0,4	516,1	3454,8	5941,8	3833,0	5,620
0,5	511,3	3423,3	5852,0	3796,1	5,896
0,6	505,9	3387,7	5762,1	3754,9	6,172
0,7	500,3	3350,6	5675,2	3712,3	6,448
0,8	494,6	3312,9	5592,3	3669,4	6,724
0,9	488,9	3275,1	5510,9	3626,4	7,000
1,0	483,0	3235,8	5430,9	3582,0	7,276

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı altında yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri kullanılarak ferroelektrik fazda Ta katkılı $LiNbO_3$ bileşiğinin yapısal, elektronik, optik ve elastik özellikleri ABINIT yazılım programları kullanılarak aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır:

1. $LiNbO_3$ bileşiğinin rombohedral yapıda örgü parametreleri hesaplandı. Elde edilen sonuçların literatürde mevcut teorik ve deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görüldü.
2. Ta katkılaması ile $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$' ın örgü parametresinin azaldığı görüldü. Örgü parametresi için bowing parametresi hesaplandı ve 0,0066 olarak bulundu.
3. $LiNbO_3$ ve Ta katkılı $LiNbO_3$ için elektronik band yapısı ve durum yoğunlukları hesaplandı. $LiNbO_3$ bileşiğinin Brillouin bölgesindeki Γ noktasında doğrudan band aralığına sahip olduğu görüldü ve doğrudan band aralığı değeri 3,38 eV olarak bulundu.
4. $LiNbO_3$ bileşiğine Ta eklenmesiyle yasak band aralığının arttığı görüldü. Ta katkılı $LiNbO_3$' ın yasak band aralığı için bowing parametresi hesaplandı ve 0,0818 olarak bulundu.
5. $LiNbO_3$ bileşiği için frekansa bağlı kompleks dielektrik fonksiyonu hesaplandı. Dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları kullanılarak yansıma, kırılma, soğurma, sönüm katsayısı ve enerji kayıp fonksiyonu hesaplandı.
6. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısına bağlı olarak dielektrik fonksiyonunun reel kısımlarının maksimum pik noktalarına karşılık gelen enerji değerlerinin daha yüksek enerjilere kaydığı görüldü. Ayrıca reel kısmın negatif değerlerine karşılık gelen enerji değerlerinin daha yüksek enerjilere kaydığı görüldü.
7. $LiNbO_3$ bileşiğine Ta eklenmesinin statik dielektrik sabitinin hem x− hem de z−yönlerine etkileri araştırıldı ve statik dielektrik sabiti için bowing parametresi x ve z−yönleri için sırasıyla 0,3292 ve 0,2807 olarak bulundu.

8. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için dielektrik fonksiyonun sanal kısımlarının Ta katkısı ile değişimi araştırıldı. Nb ve Ta atomları benzer elektronik konfigürasyona sahip oldukları için $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için dielektrik fonksiyonun sanal kısımlarının Ta katkısı ile değişiminde çok fazla bir fark olmadığı ancak Ta katkısı ile soğurma kenarlarının ve maksimum pik noktalarının daha yüksek enerjilere kaydığı görüldü. Buda, ABO_3 tipi perovskit yapılarda valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırının oluşumunda BO_6 oktahedronunun etkili olduğunu gösteriyor.
9. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için plazma frekanslarının (ω_p) Ta katkısı ile değişimi incelendi ve Ta katkısı ile ω_p' nın daha yüksek enerji değerlerine kaydığı görüldü. ω_p için bowing parametresi x ve z−yönleri için sırasıyla -0,5499 ve -0,4301 olarak bulundu.
10. $LiNbO_3$ bileşiğinin elastik sabitleri hesaplandı ve mekaniksel olarak kararlı olduğu görüldü. Ayrıca Ta katkısı ile mekaniksel kararlılığının değişmediği belirlendi.
11. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Ta katkısı ile Young modülü ve Shear modülünün arttığı, ancak bulk modülünün Ta katkısı ile çok az değiştiği görüldü.
12. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$' ün B, G ve Y için bowing parametreleri hesaplandı ve sırasıyla -2.816, -16.152 ve -35.768 olarak bulundu.
13. Ta katkısı ile $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$' ün sünek bir durumdan daha kırılgan bir duruma geçtiği belirlendi.
14. Poisson oranının değerinden $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için atomlar arası bağda iyonik katkının baskın olduğu görüldü.
15. $LiNbO_3$ için Vickers sertliği 7.24 GPa olarak bulundu. Dolayısıyla $LiNbO_3$ yumuşak malzeme olarak sınıflandırıldı.
16. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$' ün Ta katkısı ile Vickers sertliğinin arttığı ve yaklaşık % 33 Ta katkısından sonra sert malzeme sınıfına girdiği görüldü.
17. $LiNbO_3$ kristali için anizotropik faktörleri değerleri hesaplandı. $LiNbO_3$ kristali (100) düzlemi üzerinde küçük bir anizotropiye sahipken, (001) düzlemi üzerinde daha büyük bir anizotropiye sahip olduğu görüldü. Ta katkısı ile $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ (100) düzlemi izotropik bir davranış sergilerken (001) düzlemi zayıf bir anizotropi gösterdiği belirlendi.

18. Ta katkısı ile $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ için Debye sıcaklığı hesaplandı. % 20' lik Ta katkısı ile $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$' ın Debye sıcaklığının (522,5 K) arttığı ve sonra Ta katkısının artması ile tekrar azaldığı görüldü.

Bu çalışmada $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$' ün yapısal, elektronik, optik ve mekanik özellikleri Hayali Kristal Yaklaşımı kullanılarak incelendi. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$' ün yapısal, elektronik, optik ve mekanik özellikleri süper hücre yaklaşımı kullanılarak incelenebilir ve her iki sonuçlarda mevcut teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

Abrahams, S. C. ve Marsh, P.M. 1986. Defect Structure Dependence on Composition in Lithium Niobate, Acta Cystallographica B: Structural Science, 42:61-68

Akkuş, H. 2007. SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulanması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 113s., Adana.

Aliabad, H.A. R., Ahmad, I. 2012. Optoelectronic properties of $Li_xA_xNbO_3$ (A: Na, K, Rb, Cs, Fr) crystals, Physica B, 407: 368–377.

Amin, B., Ahmad, M.I., Maqbool, S., Said, G., Ahmad, R. 2011. Ab initio study of the bandgap engineering of $Al_{1-x}Ga_xN$ for optoelectronic applications, J. Appl. Phys., 109: 023109-023114.

Anderson, O.L. 1963. A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants, J. hys. Chem. Solids, 24: 909-917.

Andrushchak, A. S., Mytsyk, B. G., Laba, H. P., Yurkevych, O. V., Solskii, I. M., Kityk, A. V. ve Sahraoui, B. 2009. Complete sets of elastic constants and photoelastic coefficients of pure and MgO doped lithium niobate crystals at room temperature, Journal of Applied Physics, 106: 073510.

Balyaev, I.N., Lupeiko, T.G., Nalbandyan, V.B., ve Abanina, E.V. 1978. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 23:18-22.

Bartasyte, A., Glazer, A.M., Wondre, F., Prabhakaran, D., Thomas, P.A., Huband, S., Keeble, D.S., Margueron, S. 2012. Growth of $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ solid solution crystals, Materials Chemistry and Physics, 134: 728-735

Bermudez, V., Arago, C., Fernandez Ruiz, R. and Dieguez, E. 2004. Evolution of the Structural Properties in Ferroelectric $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ Compound with Variation in Ta Composition, Ferroelectrics, 304:159-162

Biçer, R.E. 2019. Bazı $RAsO_4$ (R: Dy, Gd, Nd, Tb) Kristallerinin Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi İle Hesaplanması. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 75s., Van.

Bridges, F., Castillo-Torres, J., Car, B., Medling, S. ve Kozina, M. 2012. EXAFS evidence for a primary Zn_{Li} dopant in $LiNbO_3$, Phys. Rev. B. 85: 064107-064119.

Chung, D.H., Buessem, W.R. 1968. Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound, in: F.W. Vahldiek, S.A. Mersol (Eds.), Plenum, New York, p. 328.

Çabuk, S. 2010. First Princibles Study of The Electronic, Linear and Nonlinear Optical Properties of Li(Nb, Ta)O_3, International Journal of Modern Physics B. 24: 6277–6290.

Çabuk, S., Mamedov, A. 1998. A Study of the $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ Absorption Edge, Tr. J. of Physics 22: 41 – 45.

Çabuk, S. 2010. First-Principles Study of The Electronic, Linear, and Nonlinear Optical Properties of Li(Nb,Ta)O_3, International Journal of Modern Physics B, 24: 6277–6290.

Damle, R. V. 1992. Elastic constants of lithium niobate, J. Phys. D: Appl. Phys., 25: 1091-1095.

Dhar, A. ve Mansingh, A. 1990. Optical properties of reduced lithium niobate single crystals, J. App1. Phys., 68 (11).5805

Deligöz, E., Colakoglu, K., Ciftci, Y.O. 2008. Ab İnitio Study on Hypothetical Silver Nitride, Chin. Phys. Lett., 25: 2154-2157.

Denton, A. R. ve Ashcroft, N. W. 1991. Vegard's law, Physical Review A, 43:3161-3164.

Etschmann, B.E. ve Ishizawa, N. 2001. A synchrotron X-ray diffraction study of a small congruent $LiNbO_3$ crystal: A compatible approach to powder diffraction. Powder Diffraction, 16: 81-85

Fakhri, M.A., Hashim, U., Salim, E.T., Salim, Z.T. 2016. Preparation and charactrization of photonic $LiNbO_3$ generated from mixing of new raw materials using spry pyrolysis method, J Mater Sci: Mater Electron, 27:13105–13112.

Fakhri, M. A., Salim, E.T., Abdulwahhab, A.W., Hashim, U., Salim, Z.T. 2018. Optical properties of micro and nano LiNbO3 thin film prepared by spin coating, Optics and Laser Technology, 103: 226–232.

Fesenko, E.G., Reznichenko, L.A., Chernyshkov, V.A., Razumovskaya, O.N., Smotrakov, V.G., Tsikhotskii, E.S. ve Shilkina, L.A. 1955. İnorganic Materials, 21:262-264.

Gillania, S.S.A., Ahmada, R., Zebab, I., Dina, I., Shakilc, V., Rizwanc, M., Rafiqued, M., Sarfraza, M., Hassana, S.S. 2020. Effect of external pressure on the structural stability, electronic structure, band gap engineering and optical properties of LiNbO3: An ab-initio calculation, Materials Today Communications, 23: 100919

Guechi, N., Bouhemadou, A., Khenata, R., Bin-Omran, S., Chegaar, M., Al-Douri, Y., Bourzami, A. 2014. Structural, elastic, electronic and optical porperties of the newly synthesized momoclinic Zint1 phase $BaIn_2P_2$, Solid State Sci., 29: 12-23.

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

Hamann, D. R. 2013. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials, Phys. Rev. B, 88: 085117-085126.

Hill R. 1952. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, Proceedings of the Physical Society. Section A, 65(5): 349–354.

Hohenberg, P. ve Kohn, S.1964. Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev., 136: B864 - B871.

Hossain, Md. M. 2019. First principles study on the structural, elastic, electronic and optical properties of $LiNbO_3$, Heliyon, 5: e01436.

Hsu, R., Maslen, E.N., Du Boulay, D. ve Ishizawa, N. 1997. Synchrotron X-ray Studies of $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$, Acta Cryst. B, 53: 420-428.

Huband, S., Keeble, D. S., Zhang, N., Glazer, A. M., Bartasytee, A., ve Thomas, P. A. 2017. Crystallographic and optical study of $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$, Acta Cryst. B., 73: 498–506

Javid, M.A., Khan, Z.U., Mehmood, Z., Nabi, A., Hussain, F., Imrank, M., Nadeem, M. ve Anjum, N. 2018. Structural, electronic and optical properties of $LiNbO_3$ using GGA-PBE and TB-mBJ functionals: A DFT study, International Journal of Modern Physics B, 32: 1850168-1850179.

Johnston, I, Keeler, G., Rollins, R., Spicklemire, S. 1996. Solid State Physics Simulations, the Consortium for Upper-Level Physics Software, Jhon Wiley, New York.

Kato, H. Ve Kudo, A. 2001. Water Splitting into H_2 and O_2 on Alkali Tantalate Photocatalysts $ATaO_3$ (A = Li, Na, and K), J. Phys. Chem. B, 105: 4285-4292.

Kowlcs, G., Anhorn, M., Engan, H.E., Visintini, G. ve Ruppel, C.C.W. 1990. Improved Material Constants for $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$, IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings, Honolulu, HI ~IEEE, New York, 435–438.

Kohiki S., Arai, M., Yoshikawa, H. Ve Fukushima, S 1998. Electron-energy-loss function of $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ by x-ray photoemission spectroscopy: Theory and experiment, Phys. Rev. 57: 14572-14575.

Kokanyan, N., Mkhitaryan, N., Demirkhanyan, G., Kumar, A., Aillerie, M., Sardar, D. ve Kokanyan, E. 2021. $LiNbO_3$-Tm^{3+} Crystal. Material for Optical Cooling, Crystals, 11: 50.

Köroğlu, U., Çabuk, S., Deligoz, E. 2013. Structural, electronic, elastic and vibrational properties of $BiAlO_3$: A first principles study, Journal of Alloys and Compounds, 574: 520–525.

Kuo, Y.K, Liou, B.T, Yen, S.H., Chu, H.Y. 2004. Vegard's law deviation in lattice constant and band gap bowing parameter of zincblende $In_xGa_{1-x}N$, Optics Communications, 237: 363–369.

Kushibiki, J.I., Takanaga, I., Arakawa, M. ve Sannomiya, T. 1999. Accurate Measurements of the Acoustical Physical Constants of $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ Single Crystals, ieee transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, 46: 5.

Kushibiki, J., Takanaga, I., Komatsuzaki, S ve Ujiie, T. 2022. Chemical composition dependences of the acoustical physical constants of $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ single crystals, J. Appl. Phys., 91: 10.

Liu W., Niu Y., Li W. 2020. Theoretical prediction of the physical characteristic of Na_3MO_4 (M=Np and Pu): The first-principles calculations. Ceramics International, 46(16): 25359–25365.

Megaw, H. D. 1968. A note on the structure of lithium niobate, $LiNbO_3$, Acta Cryst. A, 24: 583-588.

Mühll, R.V.D., Sadel, A., Ravez, J. ve Hagenmuller, P. 1979. Etude des transitions ferroelectrique-paraelectrique des composes du systeme $NaNbO_3$□$LiNbO_3$, Solid State Communications, 31:151-156

Nahm, H. H. ve Park, C. H. 2008. First-principles study of microscopic properties of the Nb antisite in $LiNbO_3$: Comparison to phenomenological polaron theory, Physical Review B, 78: 184108.

Monkhorst, H.J., Pack, J.D. 1976. Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 140: 5188-5192.

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

Ogi, H., Kawasaki, Y. ve Hirao, M. 2002. Acoustic spectroscopy of lithium niobate: Elastic and piezoelectric coefficients, J. Appl. Phys., 92: 5.

Ok, K. M., Chi, E. O. ve Halasyamani, P. S. 2006. Bulk characterization methods for non-centrosymmetric materials: second-harmonic generation, piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity. Chem. Soc. Rev. 35: 710-717.

Okoye, C.M.I. 2003. Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of $KNbO_3$ in the paraelectric cubic phase, J. Phys. Condens. Matter., 15: 5945.

Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple, Physical Review Letters, 77: 3865-3868.

Philip, T., Menon, C. S. ve Indulekha, K. 2006. Higher Order Elastic Constants, Gruneisen Parameters and Lattice Thermal Expansion of Lithium Niobate, E-Journal of Chemistry, 3: 122-133.

Pugh, S. F. 1954. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline Pure Metals. Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 45:(367) 823.

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

Redfield, D ve Burke, W. J. 1974. Optical absorption edge of $LiNb0_3$, Journal of Applied Physics, Vol. 45, No.10.

Riefer, A., Sanna, S. ve Schmidt, W. G. 2013. $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ Electronic Structure and Optical Response from First-Principles Calculations, Ferroelectrics, 447: 78–85.

Rice, C.E. 1986. The structure and properties of $Li_{1-x}H_xNbO_3$, Journal of Solid State Chemistry, 64:188-199

Reuss, A.Z. 1929. Angew. Math. Mech. 9: 49.

Sidorova, N. V., Palatnikova, M. N., Teplyakovaa, N. A., Syuyb, A. V., Kileb, E. O. ve Shtarevb, D. S. 2018. Photoelectric Fields and Band Gap in Doped Lithium Niobate Crystals, Inorganic Materials, 54:6.

Schreiber, E., Anderson, O.L., Soga, N. 1973. Elastic Constants and their Measurements, McGraw-Hill, p. 52.

Schmidt, W. G., Albrecht, M., Wippermann, S., Blankenburg, S. ve Rauls, E. 2008. $LiNbO_3$ ground- and excited-state properties from first-principles calculations, Physical Review B, 77: 035106-035112.

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

Smith, R. T. ve Welsh, F. S. 1967. Temperature Dependence of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate, The Journal of the Acoustical Society of America, 42: 1223.

Smith, R. T. ve Welsh, F. S. 1971. Temperature Dependence of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate, Journal of Applied Physics, 42: 6.

Serway Fiziği I (Raymond A. Serway, Robert J. Beichner. 2000. Physics for Scientists and Engeneer with Modern Physics, 5^{th} Edition, Saunders College Puplishing), Fen ve Mühendislik için FİZİK-1, Çeviri: Kemal ÇOLAKOĞLU

Şimşek, Ş. 2011. ABO_3 (A=Ag, Na; B=Nb, Ta) Tipi Kristallerin Dinamik Özelliklerinin Ab İnitio Yöntemiyle İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 119s., Adana.

Takanaga, I. ve Kushibiki, J.I. 2002. A Method of Determining Acoustical Physical Constants for Piezoelectric Materials by Line-Focus-Beam Acoustic Microscopy, ieee transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, 49: 7.

Thierfelder, C., Sanna, S., Schindlmayr, A. ve Schmidt, W. G. 2010. Do we know the band gap of lithium niobate?, Phys. Status Solidi C, 7: 362–365.

Toksoy, F. 2019. $LiTaO_3$ Kristalinin Yapısal, Elektronik ve Dinamik Özelliklerinin Ab İnitio Yöntemiyle İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 89s., Adana.

Tsuboi, T. M., Grimberg, M. ve Kaczmarek, S. M. 2002. Site symmetries of Cu^{2+} ions in $LiNbO_3$ crystals, J. Alloys Compd. 341: 333-337.

Tripathy, S. K. ve Sahu, G.2015. Ground State Properties of $LiNbO_3$ from First-principles Calculations, AIP Conference Proceedings, 1675: 020005-020009.

Voight, W. 1928. Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, 739.

Wang, W., Wang, R., Zhang, W., Xing, L., Xu, Y. ve Wu, X. 2013. A computer study and photoelectric property analysis of potassium-doped lithium niobate single crystals, Phys.Chem. Chem. Phys. 15: 14347-14356.

Wang, J.J., Meng, F.Y., Ma, X.Q., Xu, M.X., Chen, L.Q. 2010. Lattice, elastic, polarization, and electrostrictive properties of from first-principles, J. Appl. Phys. 108: 034107-034113.

Wang, H., Wu, F. Ve Jiang, H. 2011. Electronic Band Structures of $ATaO_3$ (A = Li, Na, and K) from First-Principles Many-Body Perturbation Theory, J. Phys. Chem. C., 115: 16180–16186.

Warner, A. W., Onoe, M. ve Coqui, G. A. 1967. Determination of Elastic and Piezoelectric Constants for Crystals in Class (3m), The Journal of the Acoustical Society of America, 42: 1223-1231.

Xu, Y.N., Gu, Z.Q., Ching, W. Y. 1995. Calculation of self-energy corrected band structure of rhombohedral $LiNbO_3$, Ferroelectrics, 164:1, 225-230.

Yali, H ve Dongfeng, X. 2007. Bond-Energy Study of Photorefractive Properties of Doped Lithium Niobate Crystals, J. Phys. Chem. C. 111: 13238-13243.

Yuanhui, X., Xianfeng, H., Cesare, F. ve Faming, G.2013. Structural, Electronic, and Ferroelectric Properties of Compressed $CdPbO_3$ Polymorphs, Inorg.Chem. 52: 1032-1039.

Yu. C-J., and Emmerich, H. 2007. An efficient virtual crystal approximation that can be used to treat heterovalent atoms, applied to $_{(1-x)}BiScO_3$–$_xPbTiO_3$, J. Phys.: Condens. Matter. 19: 306203-306216.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Furkahan ACAR

Doğum Yeri ve Tarihi :

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi : Hakkâri Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı

Yabancı Diller : İngilizce

İLETİŞİM

E-Posta Adresi :

Tarih :04/07/2022