T.C.
HAKKARİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Re_2O_3 (Re: Gd, Tb ve Dy) BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK, OPTİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ: AB İNİTİO HESABI

Sedat DURMAN

Danışman
Prof. Dr. Şevket ŞİMŞEK

HAKKARİ
2023

T.C.
HAKKÂRİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜMÜDÜRLÜĞÜNE
HAKKÂRİ

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Sedat DURMAN tarafından hazırlanan“**Re_2O_3 (Re: Gd, Tb ve Dy) Bileşiklerinin Elektronik, Optik ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi: Ab İnitio Hesabı** “ başlıklı tez, (savunma tarihi) tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı SoyadıKurumuİmzası

Başkan :.....

Üye :.....

Üye :.....

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

Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN

Enstitü Müdür V.

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.

27/11/2023

İmza

Sedat DURMAN

ÖZET

Re_2O_3 (Re: Gd, Tb ve Dy) BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK, OPTİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ: AB İNİTİO HESABI

Sedat DURMAN
Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şevket ŞİMŞEK
2023, 69s

Bu tez çalışmasında, hegzagonal yapıdaki Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşiklerinin elektronik, optik ve mekanik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemiyle Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) kullanılarak incelendi. Gd, Tb ve Dy atomlarının Re_2O_3 bileşiğinin elektronik yapısı üzerine etkileri araştırıldı. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşiklerinin elektronik bant yapısının doğasını daha iyi anlayabilmek için durum yoğunlukları (DOS) hesaplandı. Diğer yandan, Re_2O_3 bileşiklerinin optik özelliklerini incelemek için frekansa bağlı kompleks dielektrik fonksiyonu hesaplandı. Kompleks dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları kullanılarak yansıma, elektron enerji kayıp fonksiyonu, kırılma, soğurma, sönüm katsayısı gibi optik özellikler belirlendi. Ayrıca dielektrik fonksiyonun sanal kısımları yardımıyla etkin optik dielektrik sabiti (ε_{eff}) ve valans elektronlarının etkin sayısı (N_{eff}) hesaplandı. Re_2O_3 bileşiklerinin mekanik özelliklerini incelemek için, ikinci mertebeden elastik sabitleri hesaplandı ve malzemenin mekaniksel kararlılığı belirlendi. Ayrıca hesaplanan tek kristal elastik sabitler kullanılarak Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Young Modülü (E), elastik dalga hızları ve Debye sıcaklıkları (Θ_D) hesaplandı. Bunun yanında Re_2O_3 bileşiklerinin makro ve mikro sertlikleri hesaplandı. Buna ek olarak her üç bileşiğin anizotropik özellikleri araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Gd_2O_3, Tb_2O_3, Dy_2O_3, band yapı, optik özelikler, elastik sabitler

ABSTRACT

INVESTİGATİON OF ELECTRONİC, OPTİC AND MECHANİCAL PROPERTİES OF Re_2O_3 (Re: Gd, Tb ve Dy) COMPOUNDS: AB İNİTİO CALCULATİON

Sedat DURMAN

Master of Science, Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Şevket ŞİMŞEK

2023, 69p

In this thesis, the electronic, optical, and mechanical properties of hexagonal Gd_2O_3, Tb_2O_3 and Dy_2O_3 compounds were examined using the Density Functional Theory (DFT) method with the Generalized Gradient Approximation (GGA). The effects of Gd, Tb, and Dy atoms on the electronic structure of the Re_2O_3 compound were investigated. To better understand the nature of the electronic band structure of Gd_2O_3, Tb_2O_3 and Dy_2O_3 compounds, the density of states (DOS) was calculated. Complex dielectric function was calculated to investigate the optical properties of Re_2O_3 compounds. Optical properties such as reflection, electron energy loss function, refraction, absorption, and extinction coefficient were determined by using the real and imaginary parts of the complex dielectric function. Additionally, effective optical dielectric constant (ε_{eff}) and effective number of valence electrons (N_{eff}) were computed using the imaginary part of the dielectric function. In order to study the mechanical properties of Re_2O_3 compounds, the second order elastic constants were calculated and the mechanical stability of the material was determined. In addition, bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E), elastic wave velocities and Debye temperatures (Θ_D) were calculated by using the calculated single crystal elastic constants. Furthermore, the macro and micro hardness of Re_2O_3 compounds were calculated. Additionally, the anisotropic properties of all three compounds were investigated.

Key Words: Gd_2O_3, Tb_2O_3, Dy_2O_3, band structure, optic properties, elastic constants

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. ŞİMŞEK' e, fikir, öneri ve destekleri için Fizik Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ' a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen kıymetli annem, babam ve kardeşlerime, tez dönemi boyunca sabırla bana çalışma motivasyonu sağlayan sevgili eşim Seher DURMAN' a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (NANOTAM) katkılarıyla yapılmıştır.

Sedat DURMAN

İÇİNDEKİLER

ÖZET iii
ABSTRACT iv
ÖNSÖZ v
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ŞEKİLLER DİZİNİ x
ÇİZELGELER DİZİNİ xi
1. GİRİŞ 1
2. KAYNAK ÖZETLERİ 4
3. MATERYAL VE YÖNTEM 14
3.1. Optik Özellikler 14
3.2. Elastik Sabitler 16
3.2.1. Mekanik Kararlılık Kriterleri Ve Voigt - Reuss -Hill Yaklaşımı 21
3.3. Çok Cisim Problemi 25
3.3.1. Born - Oppenheimer Yaklaşımı 26
3.3.2. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları 27
3.3.2.1. Hartree Yaklaşımı 27
3.3.2.2. Hartree - Fock Yaklaşımı 29
3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi 29
3.4.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları 30
3.4.1.1. Hohenberg - Kohn Teoremi 30
3.4.1.2. Kohn-Sham Teoremi 32
3.5. DFT Tabanlı Yaklaşımlar 33
3.5.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı 33
3.5.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı 34
3.5.3. Pseudopotansiyel yaklaşım 35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 37
4.1. Hesaplama Metodu 37
4.2. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 Kristallerinin Yapısal Özellikleri 37
4.3. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 Kristallerinin Elektronik Özellikleri 39
4.4. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 Kristallerinin Optik Özellikleri 42
4.5. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 Kristallerinin Mekanik Özellikleri 51

5. SONUÇLAR 58
KAYNAKLAR 60
ÖZGEÇMİŞ 70

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

B	: Bulk modulü
C_{ij}	: Elastik katsayılar
Dy	: Disprosyum
Dy_2O_3	: Disprosyum oksit
G	: Shear modülü
Gd	: Gadolinyum
Gd_2O_3	: Gadolinyum oksit
k	: Sönüm katsayısı
K	: Kelvin
L	: Enerji kayıp fonksiyonu
n	: Kırılma indisi
N_{eff}	: Valans elektronları etkin sayısı
O	: Oksijen
^{O}C	: Santigrad derece
R	: Yansıma katsayısı
Tb	: Terbiyum
Tb_2O_3	: Terbiyum oksit
E	: Young modülü
Θ_D	: Debye sıcaklığı
a	: Soğurma katsayısı
ε_{eff}	: Etkin optik dielektrik sabiti
v	: Poisson oranı
ω	: Frekans
H_{macro}	: Makro sertlik
H_{micro}	: Mikro sertlik
v_l	: Boyuna elastik dalga hızı
v_m	: Ortalama elastik dalga hızı
v_t	: Enine elastik dalga hızı

Kısaltmalar

CMOS	: Tamamlayıcı metal oksit yarı iletken
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DOS	: Durum yoğumluğu
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
EPM	: Ekstraksiyon-pirolitik yöntemi
eV	: Elektron volt
FT-IR	: Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
GGA	: Genelleştirilmiş Gradiyent Yaklaşımı
GPa	: Giga Pascal
H	: Hamiltonyen
KS	: Khon-Sham
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LDA+U	: Yerel Yaklaşım Yoğunlu+U(Hubbard)
MOS	: Metal oksit yarıiletken
PDOS	: Parçalı durum yoğunluğu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TDOS	: Toplam durum yoğunluğu
TG	: Termogravimetri
UV -VIS	: Ultraviyole (UV)-görünür (VIS) spektroskopisi
V_{ext}	: Elektrona etkiyen dış potaniyel
V_H	: Hartree potansiyeli
VRH	: Değişken aralıklı atlama
Vt	: Paketleme yoğunluğu
V_{XC}	: Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli
XPS	: X-Işını fotoelektron spektrometresi
XRD	: X-Işını difraksiyon

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Re_2O_3'ün kübik C-tipi (a), monoklinik B-tipi (b) ve hegzagonal A-tipi (c) yapısının çokyüzlü gösterimi. Büyük küreler Re atomlarını küçük küreler O atomlarını temsil ediyor 2

Şekil 3.1. Elastik modülleri.....23

Şekil 3.2. Tam elektron (düz çizgiler) ve pseudoelektron (kesikli çizgiler) potansiyellerinin ve bunlara karşılık gelen dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi. 36

Şekil 4.1. (a) Re_2O_3(Re: Dy, Gd ve Tb) bileşiklerinin hegzagonal yapıda birim hücresi ve (b) Hegzagonal örgünün Brillouin bölgesi Γ–M–K–A–L–H ; Brilouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları 38

Şekil 4.2. Dy_2O_3 (a), Gd_2O_3 (b) ve Tb_2O_3 (c) bileşiklerinin hegzagonal yapıda hesaplanmış elektronik band yapıları. 39

Şekil 4.3. Dy_2O_3 (a), Gd_2O_3 (b) ve Tb_2O_3 (c) bileşiklerinin parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunlukları (TDOS). 41

Şekil 4.4. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşiklerinin frekansa bağlı dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları. 43

Şekil 4.5. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşiklerinin yansıtma katsayısı. 44

Şekil 4.6. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşiklerinin enerji kayıp fonksiyonu. 45

Şekil 4.7. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşiklerinin kırılma indisi. 46

Şekil 4.8. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşiklerinin soğurma katsayısı. 47

Şekil 4.9. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşiklerinin sönüm katsayısı. 48

Şekil 4.10. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşikleri için hesaplanan valans elektronlarının etkin sayısı. 49

Şekil 4.11. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşikleri için hesaplanan etkin optik dielektrik sabiti. 51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Re_2O_3(Re: Gd, Tb ve Dy) bileşiklerinin hegzagonal yapıda teorik ve deneysel örgü parametreleri.....38

Çizelge 4.2. Re_2O_3(Re: Gd, Tb ve Dy) bileşiklerinin elastik sabitleri (GPa).....52

Çizelge 4.3. Re_2O_3 (Re: Gd, Tb ve Dy) bileşiklerinin bulk modülü B (GPa), shear modülü G (GPa), Young modülü E (GPa), makro H_{makro} ve mikro sertliği H_{mikro} (GPa).....54

Çizelge 4.4. Re_2O_3(Re: Gd, Tb ve Dy) bileşiklerinin B/G oranı, Poisson oranı υ, kayma anizotropi faktörleri (A_1, A_2 ve A_3), sıkıştırılabilir anizotropi yüzdesi (A_{comp}), kayma anizotropi yüzdesi (A_{shear}) ve evrensel elastik anizotropi indeksi (A^U).....55

Çizelge 4.5. Re_2O_3(Re: Gd, Tb ve Dy) bileşiklerinin Debye sıcaklıkları ($\Theta_D(K)$), yoğunlukları ($\rho(g/cm^3)$, enine ($v_t(m/s)$), boyuna ($v_l(m/s)$) ve ortalama ($v_m(m/s)$) ses hızları.....56

1. GİRİŞ

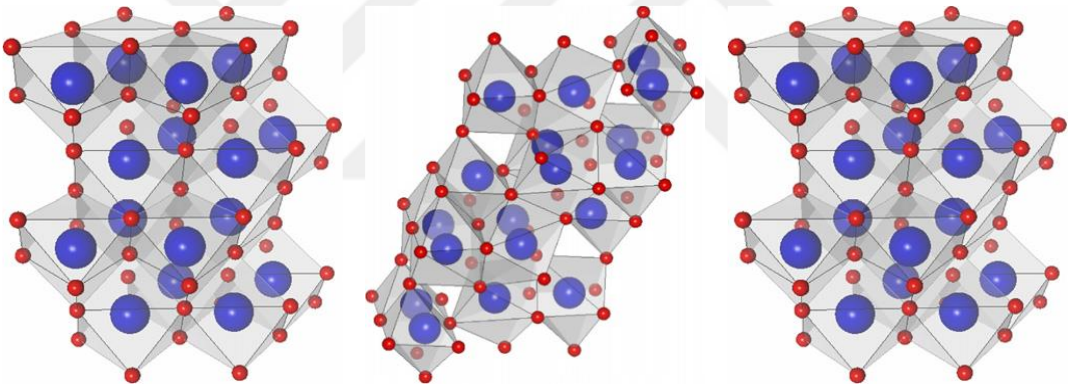
Nadir toprak seskioksitleri (Re_2O_3, Re = nadir toprak), hem teknolojik hem de bilimsel açıdan araştırmacıların yoğun ilgisini çeken bir grup bileşiktir ayrıca nükleer mühendislik ve optik malzemelerde potansiyel uygulamalara sahiptir (S. Jiang vd., 2013; Tang vd., 2006). Manyetik, elektronik, optik ve termodinamik özellikleri birden fazla kristal yapıda (polimorfizmleriyle) bulunmalarıyla ilişkilidir (Warshaw ve Roy, 1961). Katı bir malzemeye basınç uygulanması onun kristalografik ve elektronik özelliklerinin değişmesine neden olur, böylece malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde derin etkilere neden olabilir. Sıcaklık ve yüksek basınç altında farklı Re_2O_3 bileşiklerinin faz kararlılıklarını incelemek önemlidir (Hao vd., 2010; Liu vd., 2011; Yusa vd., 2009). Normal koşullar altında oksitlerin katyon yarıçapına bağlı olarak üç polimorfik uyum vardır: La ile Nd gibi büyük katyonlar için, katyonları yedi katlı koordinasyon içinde olan hegzagonal faz Z=1 ve uzay grubu (Space Group, SG) *P-3m1* ile A-tipi olarak belirleniyor. Gd ve Sm gibi orta büyüklükteki katyonlar için, katyonları altı veya yedi katlı koordinasyon ile karıştırılmış olan monoklinik faz, uzay grubu *C2/m* ve Z = 6 ile B- tipi olarak tanımlanıyor. Tb'den Lu'ya kadar olan küçük katyonlar için, altı kat koordinasyonlu katyonlara sahip olan kübik faz uzay grubu *Ia-3* ve Z = 16 ile C-tipi olarak tanımlanıyor. Çok yüksek sıcaklıklarda, H (hegzagonal, uzay grubu *$P6_3/mmc$*) ve X (kübik, uzay grubu *Im-3m*) olarak adlandırılan ilave iki fazda bulunabiliyor (Foex ve Traverse, 1966). Re_2O_3 bileşikleri için kübik, monoklinik ve hegzagonal fazda kristal yapıları Şekil 1.1' de veriliyor.

Sıcaklık artışı ile, Re_2O_3'ün birçoğu C (kübik) ⟶ B (Monoklinik) ⟶ A (Hegzagonal) 'nın geçiş sırasını takip eder. Üçten daha fazla yapıya sahip bileşiklerin moleküler hacmi genellikle C, B ve A sırasına göre artan katyon koordinasyonu ile azalmaktadır. Basınç uygulandığında birçok Re_2O_3 için genellikle C ⟶ B ⟶ A faz geçişleri serisi beklenir (S. Jiang vd., 2013). Re_2O_3' ün yüksek basınç davranışı önceki birçok araştırmanın konusu olmuştur. Basınca bağlı C ⟶ B faz geçişi, Er_2O_3 (Guo vd., 2007), Ho_2O_3 (Jiang vd., 2011; Lonappan vd., 2010), Yb_2O_3 (Meyer vd., 1995), Lu_2O_3 (Jiang vd., 2010) ve Sc_2O_3 (Liu vd.,

2009) dahil olmak üzere diğer küçük boyutlu katyonlarla birlikte C-tipi Re_2O_3'te olduğu rapor edilmiştir.

Sm_2O_3, Eu_2O_3 ve Gd_2O_3 gibi orta büyüklükteki katyonlara sahip C-tipi Re_2O_3, karakteristik olarak basınç arttırıldığında C ⟶ A faz geçişi görünür. C-tipi Eu_2O_3' te yaklaşık 5.0 GPa' da kübik fazdan hegzagonal faza doğrudan faz dönüşümü gözlenmiştir (Jiang vd., 2009). Kübik Gd_2O_3' de de benzer faz geçişleri gözlenmiştir (Bai vd., 2009; F. X. Zhang vd., 2008). Yakın tarihlerde, C ve B fazlarının karışımı ve Sm_2O_3 ile yapılan çalışmada C ve B' den A' ya faz geçişlerinin olduğunu önermiştir (Guo vd., 2008).

B-tipi Re_2O_3 için, B'den A'ya bir faz dönüşümü beklenir, bu B ⟶ A faz geçişi Eu_2O_3(Chen vd., 1994) için 4.7 GPa ve Sm_2O_3'te (Atou vd., 1989) için 3.2GPa'da enerji dağıtıcı X-ışını kırınımı yöntemi (EDXD) kullanılarak tespit edilmiştir.



(a) **(b)** **(c)**

Şekil 1.1. Re_2O_3'ün kübik C-tipi (a), monoklinik B-tipi (b) ve hegzagonal A-tipi (c) yapısının çokyüzlü gösterimi. Büyük küreler Re atomlarını küçük küreler O atomlarını temsil ediyor (Zinkevich, 2007).

Literatürden bildiğimiz kadarıyla Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşiklerinin hegzagonal yapıda elektronik, optik ve mekanik özellikleri üzerine yapılmış detaylı bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma ile hegzagonal fazda Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşiklerinin elektronik band yapısı, parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunlukları (DOS), yansıma, elektron enerji kayıp fonksiyonu, kırılma, soğurma, sönüm katsayısı gibi lineer optik özellikleri, tek kristal elastik sabitleri,

Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Young Modülü (E) gibi polikristal elastik modülleri, anizotropik özellikleri, makro ve mikro sertlikleri kapsamlı bir şekilde incelendi.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Horoz ve Güngör, (2016) yaptıkları çalışmada Tb_2O_3 kristallerinin elektronik özelliklerini hesaplamak için ABINIT paket programı ile yoğunluk fonksiyoneli teorisi tekniklerini kullanmışlar. Tb_2O_3 kristallinin hacimsel optimizasyonları yapılmış ve örgü parametreleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların literatürdeki verilerle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Tb_2O_3 kristalinin elektronik band yapısı ve durum yoğunluğunu (DOS) hesaplanmış. DOS'un enerjiye bağlı değişimi incelenmişler ve Tb_2O_3 kristalinin yüksek simetri yönlerindeki optik geçişler belirlenmiştir. Tb_2O_3 kristalinde valans bandı Tb atomunun 4f, 4d ve 5p ve O atomunun 2p durumları ve iletim bandının ise Tb atomunun 4f ve 6s durumları bağlı olarak oluştuğu gözlemlenmiş. Tb_2O_3 kristalinin direk bant aralığına sahip olduğu bulunmuş. Monoklinik yapıdaki Tb_2O_3 kristalleri için direk bant aralığı 0.197 eV olarak gözlenmiş. Tb_2O_3 yapısının tüm optik fonksiyonları yani; lineer dielektrik tensörünün reel (ε_1) ve sanal (ε_2) bileşenleri, kırılma indisi $n(\omega)$ enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$, yansıma katsayısı $R(\omega)$ ve soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$, valans elektronlarının etkin sayısı N_{eff} ve etkin optik dielektrik sabiti ε_{eff} foton enerjisine bağlı olarak hesaplanmıştır.

Shiri vd., (2018) yaptıkları çalışmada FT-IR, TG-DSC, SEM ve XRD' gibi ölçüm araçlarını kullanarak Dy_2O_3 nanoparçacıklarının karakterizasyon sonuçlarını elektrodepozisyon yöntemiyle sentezlenmişler. Çalışmada sadece XRD spektrumuna bağlı kalınmamış, aynı zamanda Nelson-Riley fonksiyonları kullanılarak, Dy_2O_3 nanoparçacıklarının parçacık boyutu, doku katsayısı ve örgü sabiti, gibi özellikleri belirlenmiştir. Dy_2O_3'ün yapısı ve elektronik özellikleri ile ilgili daha çok detay bulmak için, Quantum Espresso koduyla periyodik düzlem-dalga yoğunluğu fonksiyonel teorisi hesaplamaları yapılmıştır. Dy_2O_3, ilk prensipler yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları sonuncunda 2.0 eV' lik bir bant aralığı tespit edilmiştir.

Tb_2O_3'ün mekanik ve radyasyondan korunma özellikleri üzerindeki etkisi, $75P_2O_5 + (25-x)La_2O_3 + xTb_2O_3$ cam sistemleri için Almuqrin vd., (2022) tarafından incelenmiştir. Çalışma sonunda, ayrışma enerjisinin (Gt) 37.95 ile

39.38 kcal/cm^3 arasında değiştiğini ve Tb_2O_3 ikame oranının mol olarak %5 ile 20 arasında arttığını ortaya konmuştur. Paketleme yoğunluğu (Vt), Young (E), Shear (S), Bulk (B) ve Longitudinal (L) modülleri sırasıyla 0,554–0,402 cm^3/mol, 42,06–31,36 Gap, 27,96–15,24 GPa, 16,83–13,70 GPa ve 50,41–33,54 GPa değerleri arasında azalmıştır. Gama fotonlarına karşı koruma kapasitesi, 0.184 ile 1.408 MeV arasında MCNP-5 kodu ile değerlendirilmiş. Araştırılan cam numunesi TPL20 için elde edilen en iyi MAC, incelenen enerji aralığında 0,358 ile 0,0515 cm^2/g arasında değişmiştir. La_2O_3'ün Tb_2O_3 ile yer değiştirmesi, 0,184 MeV' de MAC değerlerinde %11,03' lük bir artışla sonuçlanmış. Maksimum ve minimum MFP sırasıyla 1.408 MeV ve 0.18 MeV değerlerinde bulunmuştur. TLP gözlükler için MFP değerleri, Boraks %40 ve RS-253-G18' den daha azdır. Ayrıca, en yüksek TR değerleri yüksek enerjilerde (1.408 MeV) gözlenmiş ve TLP5 için 0.85' ten 0.45' e ve 0.86' dan 0.47' ye düşmüştür. Düşük gelen gama enerjisinde (0,184 MeV), TR düşük değerlere sahiptir ve TLP5 için 0,37' den 0,007' ye ve TLP20 için 0,35' ten 0,005' e düştüğü görülmüştür.

Nükleer güç santrallerinde nötron absorbasyonu için kullanılan Mo bazlı Tb_2O_3-Dy_2O_3 kompozitleri toz metalürjisi ile sentezlenmiştir. Mo bazlı Tb_2O_3 ve Mo bazlı Dy_2O_3' ün karşılaştırmalı kompozit çalışmaları da yapılmıştır. Mikro yapı analizi ile sinterlenmiş yığınların faz değişimi bilyeli öğütme ve toz karışımları incelenmiş ayrıca yığınların mikrosertliği de ölçülmüştür. Bilyeli öğütme ile indüklenen terbiyum oksit ve disprosyum oksit inceltme, nanokristal duruma getirme, amorflaştırma gibi bazı işlem basamaklarından geçirilip Mo kristal yapısında çözüldüğünde Dy_2O_3 kristalinin yapısında bozulma meydana gelmiştir. Kristal malzeme kübikten monokliniğe daha sonra amorf duruma gelmiştir. Sinterlenmiş yığınların mikrosertlik özelliği sinterleme süresiyle lineer olarak değişmemiş önce artmış, daha sonra azalmıştır. En yüksek değer 8 saat sinterlenme ile elde edilmiştir. 1600^oC den önce mikrosertlik sıcaklığın artmasıyla ve yığın yoğunluğu ile beraber arttığı gözlenmiştir (Wu vd., 2018).

C-Tipi Tb_2O_3 fazının düşük sıcaklık ve yüksek basınç alındaki karakteristik özellikleri Candela vd., (2021) tarafından incelenmiş. Tb^{3+} emisyon spektrumlarındaki değişiklikler gözlemlenmiş ve 18 GPa ve 22 GPa basınç değerlerini situ Raman spektroskopisi ile Tb_2O_3' ün basınç değişimine bağlı faz

değişimi belirlenmiştir. Belirlenen değerler daha öncekilerle uyumlu olarak, 0-22 GPa basınç aralığında C → B → A yapısal geçiş dizisini kanıtlar nitelikte gözlenmiştir. PL spektrumlarında bazı değişiklikler ilk yapısal faz geçişinde görülmüştür. Tüm durumlarda monoklinik (B) faz, toplam basınç ortadan kaldırılırsa kararlıdır. Spektroskopik olarak sıcaklığa bağlı yapısal faz geçişi gözlenmiş. Tb_2O_3' ün düşük sıcaklıkta ve farklı emisyon ve uyarma dalga boylarında kaydedilen uyarma ve emisyon spektrumları, yalnızca merkezi simetrik olmayan Tb^{3+} kristalografik bölgesinden (C_2) emisyonun gözlemlendiğini göstermiştir. Artan sıcaklık üzerine Tb^{3+} ömrünün azalması, bir Arrhenius aktivasyon enerjisi süreci kullanılarak modellenmiştir. Hızlı bozunma, parlak yeşil emisyon ve iyi yoğunluk, Tb_2O_3' ü sintilatör olarak kullanımı açısından ilginç bir malzeme olduğunu göstermiştir.

Yapılan çalışmada Gd_2O_3 nanoparçacıkları, yapısal karakterizasyon teknikleri ve termolüminesans ölçümleri ile incelenmiştir. X-ışınları kırınım sonuçları, kristal yapının kübik olduğunu ve örgü parametresinin a=1,0810 nm olduğunu göstermiştir. SEM sonuçlarına bakıldığında da örneklerin 60–160 nm civarında boyutlara sahip nanopartiküller formunda olduğunu göstermiştir. TL deneyleri, numuneyi bir döteryum kaynağı ile aydınlatan 10–280K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. TL spektrumları, aktivasyon enerjileri 0,012 ile 0,79 eV arasında olan yedi yakalama merkezinin varlığını göstermiş. Kinetik sırası ile 1,00 ile 1,34 arasında bulunmuştur. 0,045 ve 0,42 eV' de bulunan tuzakların kinetiğin birinci mertebesine ilişkin frekans faktörleri sırasıyla 6,0 x 10^3 ve 6,9 x 10^6 s^{-1} olarak bulunmuştur. Üst üste binen bazı pikleri ayırmak için termal temizleme prosedürü de uygulanmıştır (Delice vd., 2018).

DFT teknikleri kullanarak LDA+U yaklaşımı ile f-elektronlarını değerlik elektron kabul ederek nadir toprak oksitlerinin yapısal ve elektronik özellikleri Grosse vd., (2010) tarafından hesaplanmıştır. Deney verilerinin doğru kristal yapılar ve atomik konfigürasyonlar için uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bu duruma bağlı olarak, Gd_2O_3 ve dijital olarak alaşımlı $LaLuO_3$ için olası bant yapıları karşılaştırılmış ve ikincisi için daha büyük bir optik bant aralığı gözlenmiştir.

Gd_2O_3 bileşiklerinin yapısal ve elastik özelliklerini, GGA ile ilk prensip hesaplamaları kullanılarak Islam vd., (2019) incelemişlerdir. Başlangıçta, yapısal iyileştirmeler normal bir doğrulukla gerçekleştirilmiş. Elastik modüller, elastik teoriye göre hesaplanmış. Gd_2O_3'ün tüm fazlarının mekaniksel olarak kararlı olduğu, VRH yöntemi ile hesaplanan elastik modüller, eldeki verilerle örtüşmüştür. Hesaplanan bulk modülü değerleri arasında monoklinik > hegzagonal > kübik > tetragonal şeklinde bir ilişki olduğu görülmüş. Ayrıca, süneklik, Poisson oranı ve Pugh oranı (B/G) analiz edilmiştir. Araştırmaya konu olan bütün fazlar için Tetragonal > monoklinik > hegzagonal > kübik sıralaması ampirik olarak tahmin edilmiştir. Sıralamadaki her faz için evrensel anizotropi indeksi hesaplanmış.

Gd_2O_3' ün yapısı, XRD ve Raman ölçümleri ile 43 GPa' ya kadar yüksek basınç altında F X Zhang vd., (2008) tarafından incelenmiştir. Basınç değişimi 7 GPa değerine geldiğinde kübik faz bir polimorfa dönüşmüş, basınç 15 GPa olduğunda faz geçişi tamamlanmıştır. 7 GPa basınçta faz geçişi sırasında yaklaşık %9,2' lik bir hacim azalması gözlenmiştir. Dekompresyon işlemi sırasında, hegzagonal yüksek basınç fazı monoklinik bir yapıya dönüşmüştür. Gd_2O_3'ün monoklinik faz B' si yüksek sıcaklık fazıdır ve B ile A arasındaki faz geçişi basınç veya sıcaklık ile tersine çevrilebilir. Gd_2O_3 bileşiğinde faz geçişleri basınca bağlı olarak, hegzagonal A, monoklinik B ve kübik C yapılarının örgü enerjilerinin kuantum mekanik hesaplamaları ile iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür.

Terbiyum seskioksit (Tb_2O_3) malzemesiyle geleneksel bir Faraday izolatörü üretilmiş ve güçlü lazer radyasyonunda çalışmasının ilk deneysel çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Üretilen Faraday izolatörü ortalama 90 W lazer ışıma gücüne kadar izolasyon oranının 30 dB' den daha iyi olduğunu göstermişlerdir. Verilere bakıldığında daha düşük soğurma özelliklerine sahip seramik malzemenin kullanılmasıyla 200 W' ın üzerindeki CW lazer gücü iyi bir şekilde yalıtım (>30 dB) sağlayan geleneksel Faraday izolatörleri oluşturmanın imkanlar dahilinde olduğu ortaya konulmuştur. Bu ortalama güçte ortaya çıkan termal merceğin odak uzaklığı 1,3 mm spot çapı ve 1,16 m' dir. Ancak soğurma katsayısının yüksek olması söz konusu malzemeyi dezavantajlı duruma getirmiştir. Bu durumdan dolayı, mevcut yüksek güçlü lazer radyasyonunda

çalışan Faraday cihazlarında kullanıldığında TGG malzemesinden daha düşük olduğu gösterilmiştir (Snetkov vd., 2021).

Nadir toprak oksitleri B ve C tipi polimorflarda bulunur ayrıca aralarında dönüşüm olabilir. Sm_2O_3, $EusO_3$, Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bu oksitlerden bazılarıdır. B-tipi Dy_2O_3 daha önce Goldschmidt ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir. Bu çalışmada ilk defa B-tipi Tb_2O_3 bileşiğinden bahsedilmiştir. Yapılan çalışmada saf B tipi Dy_2O_3 elde edilememiştir. Dönüşüm işlemi uzun sürdüğü için herhangi bir örneği tamamen dönüştürmek için fazlaca beklemek gerektiği bildirilmiştir. 2400 ^oC mevcut imkanlarla 15 ila 30 dakikadan fazla tutmanın mümkün olmadığı ve bu nedenle Dy_2O_3 örnekleri hem B- hem de C-tipi polimorflardan oluştuğu bildirilmiştir. Buna göre bir polimorf deney koşullarında kararlı yapıda olması gerektiği belirtilmiştir. En küçük iyonların seskioksitleri, Y, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu, yalnızca C-tipi polimorf olduğu bulunmuştur. Bu çalışmadaki sonuçlar ile literatürdeki mevcut tüm sonuçların uyumlu olduğu rapor edilmiştir (Warshaw ve Roy, 1961).

Yapılan çalışmada, $Dy_2Hf_xO_{3+2x}$ (x = 0,1 ve 2) bileşimleri üzerinde yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı sistematik ilk prensip hesaplamaları yapmıştır. Elastik sabitler, Hill bulk modülleri, Young modülleri, Shear modülleri ve Poisson oranı gibi elastik parametreler setini hesaplamıştır. Durum yoğunluğu, yük yoğunluğu ve yerel elektron fonksiyonlarının analizlerine göre oksit bağlarının Hf-O bağlarında bir miktar kadar kovalentlik ile oldukça iyonik olduğunu göstermiştir. Ortalama ses hızı, Debye sıcaklığı ve minimum termal iletkenlik gibi termal özellikler, elastik sabitlerden elde edilmiş. Disprosyum Hafnat oksitlerdeki Hf miktarının arttırılmasına bağlı olarak dayanıklılıkta artışa ve sünekliğin azalmasına neden olabileceğini göstermiştir (Niu, 2018).

Ibáñez vd., (2018) C-tipi Tb_2O_3' ün örgü sistemi ile ilgili çalışma yapmışlardır. Tb_2O_3 tek kristalinde aktif olan 16 adet Raman mod ölçmüşlerdir. Ölçülen modların simetrisini belirlemişlerdir. Tb_2O_3' ün merkezi Raman-aktif optik fononlarının, C-tipi veya bixbyite yapılı diğer RE ve deneyde kullanılan seskioksitlerle benzer yönelimi gösterdiğini belirtmişlerdir. Buna bağlı olarak deneysel RS hesaplamaları ve Tb_2O_3-Gd_2O_3-Dy_2O_3 malzemelerinin artan örgü parametresi ile Raman dalga sayılarında monoton bir düşüş gösteren Tb_2O_3,

Dy_2O_3, Gd_2O_3, üzerindeki örgü dinamiği hesapları kullanılmıştır. Bir kısım modların yeniden gözden geçirilmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Bu bileşiğin yüksek dalga sayılı Raman aktif modları için literatürde bildirilen anormallikleri açıklamak için daha fazla araştırmaya ihtiyaç olduğunu bildirmişlerdir. Mevcut koşullarda Gd_2O_3' ün bilinen anormalliklerini açıklamak için yeterli çalışma bulunmadığını, çünkü bu bileşiğin yüksek dalga sayılı Raman aktif modları bu durumu zorlaştırdığını ifade etmişlerdir.

Çeşitli Dy_2O_3 konsantrasyonlarına sahip $Na_2B_4O_7$–SiO_2–MoO_3–Dy_2O_3 camları sentezlendiği ve ultrason, DTA ve X-ışını kırınımı (XRD) ile karakteristik özellikleri Shaaban vd., (2018) tarafından incelenmiştir. Çalışma verilerine bakıldığında Dy_2O_3 konsantrasyonunu arttırıldığında paketleme yoğunluğu ve ultrasonik hız azalırken yoğunluk, molar hacim ve elastik modüllerinde ise artış gözlenmiştir. Dy_2O_3' e oranla B_2O_3' ün bağ uzunluklarının ve yarıçaplarının düşük olması camsı malzeme içindeki reaktan cam oluşturan katyon ve oksijen arasındaki etkileşimi azaltmıştır. Bu durum molar hacmi artıracak bağ yoğunluğunu, ultrasonik hızları, cam geçiş sıcaklığını ve termal kararlılığı azaltacaktır. Buna göre elastik modüller artacak ve daha yoğun bir cam örneği oluşturulabileceğini belirtmişlerdir.

Safir gofretler üzerine yerleştirilen Dy_2O_3 ince filmlerinin XRD sonuçlarından polikristal bir yapı gözlenmiştir. Yapılan analize göre Dy_2O_3' ün kübik bir yapısı olduğu gözlenmiştir. 6,90 nm – 7,80 nm aralığında kristalit boyutunu hesaplamak için Debyee Scherrer' in formülü kullanılmıştır. Malzemenin optik özellikleri, SE ve bir UV eV spektro fotometrisi kullanılarak değerlendirilmiş. İnce filmlerin kırılma indisi ve sönüm katsayısı Cauchy modeline göre elde edilmiştir. Dalga boyundaki artış kırılma indisi ve sönüm katsayısını ters orantılı olarak etkilemiştir. Optiksel izinli enerji geçişi, *a*E2' ye karşı foton enerjisi (E) grafiğinden elde edilmiş ve Dy^{3+} iyonunun ($^4F_{9/2}$- $^6H_{15/2}$) enerji seviyesi arasındaki izin verilen geçişe dayandırılmıştır. Spektrofotometrik yöntemden, 5 nm film kalınlığının yansıtma çalışması, daha yüksek bir yansıma önleyici mekanizma göstermiştir. Belirlenen yansıma özelliği Dy_2O_3' ü gelecekteki optoelektronik ve yarı iletken uygulamaları için umut verici bir aday yaptığı bildirilmiştir (Alresheedi, 2021).

Gd_2O_3 ince filmi için dalga boyunun bir fonksiyonu olarak optik sabitleri incelemiş ve tavlamanın bu sabitlerle ilişkisini gözlemlemiştir. Deney verilerinin bantlar arası soğurma bölgesinin çalışılan enerji aralığıyla örtüşmediği görülmüştür. Buna göre, bant aralığının 6 eV' den fazla olduğu görülmüş. Tavlama optik parametrelerde değişiklik yapmıştır. Optik soğurmada artış gözlenirken kırılma indisinde düşüş gözlenmiştir. Yapılan çalışmada film kristalleşmesi, kısa menzil gibi değişikliklerin X-ışını kırınımı yöntemiyle tespit edilememesi değişimlerin zayıf olduğunu göstermiştir. Buna bağlı olarak optik sabitlerin herhangi bir değişime karşı çok hassas olduğu belirtilmiştir (Dakhel, 2001).

Saghrouni vd., (2015) Dy_2O_3 tabakasını GaAs altlık üzerine vakumlu ortamda elektron ışını ile biriktirmişlerdir. Co/Au/Dy_2O_3/n-GaAs yapısının yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Yapının C (V), G (V), C (f) ve G (f) özelliklerini değişik sıcaklıklarda farklı ölçümler yaparak incelemişler. Co/Au/Dy_2O_3/nGaAs kapasitans-voltaj-sıcaklık (C-V-T), iletkenlik-gerilim sıcaklık (G-V-T) parametreleri 1 MHz frekansta ve 80-500 K sıcaklık aralığında ölçmüşler. Kapasitans voltajı (C–V) ve iletkenlik–gerilim (G/ω–V) verileri kullanılarak üzerinde çalışılan maddelerin; dielektrik sabiti (ε'), dielektrik kaybı (ε″) ve dielektrik kayıp tanjantı (tanδ) hesaplanmışlar. Deney verilerine göre uygulanan öngerilim voltajı ve sıcaklık, dielektrik sabitini ve dielektrik kaybını hassas bir şekilde etkilediğini göstermişler. Frekans, oksit tabakası, sıcaklık ve durum yoğunluğu dielektrik özelliği etkilediği sonucuna ulaşmışlardır.

Nanokompozit CeO_2-Gd_2O_3-CoO ince filmlerini sol-jel yöntemini kullanarak üretmişler. Üretilen filmler 400 °C' de tavlanmış ve filmin yapısını XRD ile incelemişler. Filmin kırılma indisi 1.445538 olarak bulunmuş. Debye-Scherrer yöntemi kullanılarak kristalin en küçük boyutu ~9 nm olarak hesaplanmış. SEM analizi kompozitin yapısının gözenekli olduğunu göstermiş ayrıca TEM sonuçları da dağınık kenarlara sahip düzenli hegzagonal kristallerin oluşumunu göstermiştir. TEM sonuçlarına göre en küçük tane boyutunun çapı ~6 nm uzunluğunda ölçülmüştür. Nanokompozit filmin UV-V spektrumları ile yapılan analizde malzemenin absorpsiyonunun UV bölgesinde (~320 nm) oluştuğunu göstermiştir. Tauc çizimlerine göre tahmini optik bant aralığı enerjisi

3.987 eV' dir. Optoelektronik mod kullanılarak film, nem algılama kapasitesi kontrol edilmiştir (Sikarwar vd., 2019).

Burve vd., (2020) ekstraksiyon-pirolitik yöntemi (EPM) kullanarak kübik polimorf Gd_2O_3 tozları ve filmlerini üretmişler. Kullanılan yönteme bağlı olarak, nanokristalin Gd_2O_3 üretimi için Gd içeren maddenin en küçük piroliz sıcaklığı 550 °C olduğunu bildirmişlerdir. XRD analizinden alınan sonuçlara göre üretilen malzemelerde c−Gd_2O_3' ün ortalama kristal boyutu 9 nm ile 25 nm aralığında bulunmuştur. SEM analizleri bilinen kristallerle düzgün yapıya sahip filmler üretilebileceğini göstermiştir.

Chang vd., (2009) 24 değerlikli k (yüksek dielektrik sabiti) 3nm'lik hegzagonal fazlı h-Gd_2O_3 bileşiğini üretmişlerdir. h-Gd_2O_3'ün kapasitif etkin kalınlığı 0,5 nm' dir ve bu, 22–16 nm CMOS (tamamlayıcı metal oksit yarı iletken) değeri hesaplamalar için yeterli olduğu bildirilmiştir. Gd_2O_3' ün kristal yapısı ve fazı HR-TEM ve HR-XRD verileri ile tayin edilmiştir. h-Gd_2O_3 ve GaN arasındaki iletim bandı ofseti ve değerlik bandı ofseti, MOS cihazları için sırasıyla (1,45 ± 0,1) ve (0,55 ± 0,1) eV olarak belirlenmiştir. h-Gd_2O_3/GaN homojen olmayan doğası yüksek sıcaklıkta termal olarak kararlı olduğu belirtilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre h-Gd_2O_3/GaN elektriksel özellikleri malzemenin MOS araçlarında kullanılabileceğini göstermiştir.

Farklı metal-Gd_2O_3 yapılarının iletkenlik özelliklerini 250-400 K sıcaklıklarında Wasiq vd., (2015) tarafından incelenmiştir. Veriler sistemlerin atlamalı iletkenlik özelliğini gösterdiğini ve söz konusu yapılarda Mott (değişken aralıklı atlama) VRH' nin görüldüğü doğrulanmıştır. Metal elektrotların iletkenliği etkilediği görülmüştür. Kullanılan metallerin iş fonksiyonu ile iletkenlik ve aktivasyon enerjisi arasında negatif yönden bir korelasyon görülmüştür. 5,4 eV elektronik bant aralığı, oldukça yüksek dielektrik sabiti k=18, yüksek kırılma indisi bu malzemeyi optoelektronik uygulamalar için kullanılabilir durumda olduğunu göstermiştir.

Er^{+3} katkılı Gd_2O_3' un faz geçişinin yüksek basınç davranışı, *in situ* yüksek basınç XRD ölçümleri ile incelenmiştir. C fazından A fazına üç faz geçişi gözlenmiştir. Basınç serbest bırakıldığında B fazı da bulunmuştur. Hegzagonal

fazda 23,1 GPa basınçta bir anormallik gözlenmiştir ki, bu da Er^{+3} iyon katkısının elektron geçişi etkisinden kaynaklanıyor olabileceği düşünülmüştür.
Kübik ve iki hegzagonal (p<19.9 GPa ve p>27.0 GPa) Gd_2O_3 fazının bulk modülleri $B_0' = 4$ değeri ile sırasıyla 164±3, 185±7 ve 150±10 GPa olarak belirlenmiştir. (Zou vd., 2011).

Gd_2O_3'ün kristal ve amorf nanoparçacıkları, yakma ve koloidal olmak üzere değişik metotlarla hazırlanmıştır. Parçacıkların karakteristik özellikleri; kristal yapı boyutu ilgili parçacıklarla etkileşimi XRD, TEM analizleri ile ölçülmüştür. XPS kullanılarak Gd_2O_3 bileşiğinin oksidasyon oranı tutarlı olarak belirlenmiş bu oran ve bağlanma enerjileri literatürle uyumlu olarak belirlenmiştir. Gd_2O_3 bileşiğinin organik moleküller ve diğer parçacıklarla etkileşimi XPS, FTIR, Raman analizleri ile belirlenmiştir. Poliol yöntemi ile 5 nm çapında kristal yapılar elde edilmiştir. Ortam sıcaklığı sentezleme süresi OH veya H_2O miktarı kristal yapının boyutlarını etkileyebileceği belirtilmiştir (Söderlind vd., 2005).

Ivas vd., (2010) XRD ve EDX verilerini analiz ederek Gd_2O_3 ve CoO için 1513 K sıcaklığına kadar sıcaklığa bağlı katı çözünürlük sınırları için bir bağıntı belirlemişlerdir. DSC ölçümleri ile bileşimi ve ötektik sıcaklığı belirlemişler. Önceki çalışmalar ve deney verilerine bakarak Gd_2O_3-CoO yapısının model değişkenlerini optimize etmişler ve bu verilere göre faz diyagramını hesaplamışlardır.

Kübik Dy_2O_3' ün yüksek basınç altındaki yapısal kararlılığı, elmas örs hücresinde 49,0 GPa' a kadar senkrotron radyasyonu kullanılarak araştırılmıştır. Difraksiyon verileri, kübik fazın sıkıştırma sırasında iki ardışık faz geçişine uğradığını ortaya koymaktadır. Kübik yapıdan monoklinik yapıya faz geçişi 7,7 GPa' da başlamakta ve 18,8 GPa' da %7,9 hacim çökmesi ile tamamlanmaktadır. Monoklinik faz daha sonra 10,9 GPa' dan başlayarak hegzagonal faza dönüşmekte ve hegzagonal faz 26,6 GPa' da baskın hale gelmektedir. Az miktarda tutulan monoklinik faza sahip bu yüksek basınçlı hegzagonal fazın, bu çalışmada en yüksek basınç olan 49,0 GPa' a kadar kararlı olduğu görülmektedir. Basınç serbest bırakıldıktan sonra Dy_2O_3 monoklinik bir yapıya dönüşmektedir. Üçüncü dereceden Birch-Murnaghan uyumu sırasıyla kübik, monoklinik ve hegzagonal

fazlar için sıfır basınç bulk modüllerini (B_0) 191(4), 179(9) ve 231(22) GPa ve basınç türevlerini (B_0') 2,8(7), 4,2(6), 3,5(6) olarak vermektedir.

Diğer nadir toprak seskioksitler ile karşılaştırıldığında, kübik fazdan monoklinik faza geçiş basıncının ve kübik fazın bulk modülünün, nadir toprak seskioksitlerin katyon yarıçapının azalmasıyla arttığını doğrulamaktadır (Sheng Jiang vd., 2013).

Lonappan vd., (2008) tarafından Gd_2O_3'ün 25 GPa basınca kadar yapısal kararlılığı incelenmiştir. 12 GPa basınçta %13'lük hacim azalması ile yapısal geçiş gözlenmiştir. Faz geçişinin tersinmez bir işlem olduğu ve 50 °C' de lazerle ısıtıldıktan sonra da başlangıç fazına geri dönülmediği gözlenmiştir. Basınca bağlı olarak bant yapısı hesaplamaları, bu geçişin tabiatı ve mekanizmasını anlamada yardımcı olacağını belirtmişlerdir

Gd_2O_3 yığınlarının elektronik uyarılmalarını adsorbanlı ve adsorbansız durumlarını incelemek için zamana bağlı DFT(TD-DFT) hesaplamaları yapılmıştır. Gd_2O_3 için birincil uyarımlarda; dalga boyu 240 nm ve bant aralığı 5.2 eV olarak ölçülmüştür. Yapılan çalışmada dalga boyu küçüldüğünde bant aralığının daraldığı gözlenmiştir. Adsorbe edilen molekülün yapısı eldeki verilere göre önemli görülmemiştir çünkü adsorbe edilen moleküller için dalga boylarının yakın olduğu belirtilmiş. Çalışma verileri büyük yığınlar içinde geçerli olursa Gd_2O_3' ün iyi bir kontrast maddesi olabileceği yönünde görüş bildirmişlerdir. Yapılan çalışmaya göre Gd_2O_3 ve Y_2O_3 nanokristal yapısı ve organik moleküller arasındaki yüzey etkileşimlerinin kuantum-kimyasal yöntemlerle yapılabileceğini göstermiştir (Pedersen ve Ojamäe, 2006).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Optik Özellikler

Bir sistemin bir dış elektromanyetik alana verdiği lineer tepki, kompleks dielektrik fonksiyonu $\varepsilon(\omega)$ ile belirlenir. Buna bağlı olarak, optik özellikleri belirlemek için, düzgün dağılmış yoğun bir ağ gereklidir. Dielektrik fonksiyonun, foton enerjisi $E = h\omega$ ile tanımlanır. Buna göre ortamın optik tepkisi fotonun enerjisine bağlı olacaktır (Okoye, 2003). Bu dielektrik fonksiyon;

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{3.1}$$

şeklinde tanımlanır. Bu bağıntının reel $\varepsilon_1(\omega)$ ve sanal $\varepsilon_2(\omega)$ olmak üzere iki kısmı vardır. Bu kısımlar ayrı ayrı hesaplanır. Burada ayrıca dielektrik kompleks fonksiyonun ortamdaki elektromanyetik dalgaların frekansına bağlı olduğu görülmektedir. $\varepsilon(\omega)$ aslında radyasyonun bir ortamdaki yayılma davranışını yönetir. Genel olarak $\varepsilon(\omega)$, foton-elektron etkileşimi ile ilgilidir. Reel kısım $\varepsilon_1(\omega)$, Kramers-Kronig dönüşümü kullanılarak elde edilir (Aliabad vd., 2009).

Kramers-Kronig bağıntıları lineer optikte kompleks fonksiyonun reel ve sanal parçaları arasındaki bağlantıyı sağlayan teorik bir araçtır. Reel ve sanal kısımlar birbirine bağlıdır (Karakaya, 2014).

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \tag{3.2}$$

Reel kısım denklemindeki p integralin temel değeridir. Dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\varepsilon_2(\omega)$, denklem (3.3) kullanılarak dolu ve boş durumların dalga fonksiyonunun matris elemanından doğrudan elde edilebilir (Okoye, 2003).

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega^2} \sum_{ij} \int \langle i|M|j\rangle^2 f(1-f_i)\delta\left(E_f - E_i - \varepsilon\right)d^3k \tag{3.3}$$

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. Lineer dielektrik fonksiyonu $\varepsilon(\omega)$ genellikle malzemenin bütün optik tepkileri hakkında bilgi sağlar. Burada reel kısım (ε_1) malzemenin fiziksel özelliklerini yani gelen elektromanyetik dalganın etki ettiği yapıyı nasıl polarize ettiğini, sanal kısım olan (ε_2) ise malzemedeki enerji kayıplarını göstermektedir.

Katıların birçok optiksel özelliği; kırılma indisi (n), soğurma katsayısı (a), enerji kayıp fonksiyonu (L), sönüm katsayısı (k), yansıtma (R) özellikleri kompleks dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları kullanılarak aşağıda verilen eşitliklerden türetilebilir.

Sönüm katsayısı;

$$k(\omega) = \left[\frac{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_2^2(\omega) + \varepsilon_1^2(\omega)}}{2}\right]^{1/2} \tag{3.4}$$

Kırılma indisi;

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_2^2(\omega) + \varepsilon_1^2(\omega)}}{2}\right]^{1/2} \tag{3.5}$$

Yine dielektrik tensörünün bileşenleri yardımıyla yansıtma özelliği R(ω), soğurma katsayısı a(ω) ve enerji kayıp fonksiyonu L(ω)

Yansıtma; katsayısı;

$$R(\omega) = \left[\frac{-1 + \sqrt{\varepsilon(\omega)}}{1 + \sqrt{\varepsilon(\omega)}}\right]^2 \tag{3.6}$$

Soğurma; katsayısı;

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2}(\omega) - \varepsilon_1(\omega)\right]^{1/2} \tag{3.7}$$

Enerji kayıp denklemi;

$$\mathrm{L}(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \tag{3.8}$$

şeklinde yazılabilir (Şimşek, 2008). Yukarıda yazılan eşitlikler dışında foton elektron etkileşim sürecinde soğurma meydana gelir, bu süreç ile ilgili aşağıda verilen

$$N_{eff}(E) = \frac{2m\varepsilon_0}{\pi e^2 \hbar^2 N_A}\int_0^{E_0} \varepsilon_2(E) E dE \tag{3.9}$$

$$\varepsilon_{eff}(E) = 1 + \frac{2}{\pi}\int_0^{E_0} \frac{\varepsilon_2(E)}{E} dE \tag{3.9}$$

toplam kuralları yazılabilir bu eşitliklerde yer alan;

N_A: Kristalin atom yoğunluğu

m: Elektron kütlesi

e: Elektron yükü

ε_0: Dielektrik sabiti

$\hbar$: Planck sabiti dir.

(3.9) eşitliği etkin valans elektronlarının sayısını, (3.10) eşitliği de sıfırdan E_0' a kadar olan enerji aralığında bant geçişlerinin dielektrik sabitine katkısı ile beraber etkin dielektrik sabitini ifade eder.

Kompleks dielektrik fonksiyonu genel olarak 2-ranklı, 9 bileşenli bir tensör durumundadır (Akkuş, 2007).

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \tag{3.10}$$

Dielektrik tensörü kristal simetrisinden dolayı en fazla 6 bileşene sahip olabilir. Hegzagonal yapıdaki kristaller tek optik eksenli oldukları için dielektrik tensörünün sadece köşegen elemanları vardır ve bunlardan ikisi de birbirine eşittir (Nye, 1957). Yani $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ ve ε_{zz} şeklinde 2 tane bağımsız bileşen vardır.

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \tag{3.11}$$

Katı bir malzeme ile etkileşen elektromanyetik dalgalar zamanla elektromanyetik partürbasyona neden olur ve katının elektronları oluşan pertürbasyona tepki verir. Bu tepkilerin belirlenebilmesi için optik tepki fonksiyonu başka bir deyişle kompleks dielektrik fonksiyonu hesaplandığında ilgili katının özellikleri belirlenmiş olur (Othman, 2009).

3.2. Elastik Sabitler

Katıların elastik sabitleri karakteristik özelliklerini belirlemeye yardımcı olur. Elastik sabitler belirlenince, kristallerin mekanik ve dinamik davranışları arasında ve katılarda etkin kuvvetlerin doğası ile ilgili çıkarımlar yapılabilir. Elastik sabitler malzemelerin mekaniksel kararlılık, kırılganlık, süneklik ve sertlik gibi mekaniksel özellikler hakkında bilgi sağladığı gibi erime noktası, Debye sıcaklığı, özgül ısı, termal genleşme gibi termodinamiksel özellikler hakkında da bilgi sağlar, Young modülü, Bulk modülü, shear modülü ve Poisson oranı,

malzemenin sertliğini ve dayanıklılığını belirleyen tek kristal elastik sabitlerinden hesaplanır (Ugwah-Oguejiofor vd., 2019).

Bir katının esneklik özellikleri, zor (stres) ve zorlanma (starin) tensörleriyle ifade edilebilirler. Zor, birim kesit başına düşen kuvvetle orantılı bir niceliktir. Zorlanma ise, bozulma derecesinin bir ölçüsünü ifade eder. Zor ve zorlanma kavramları doğru orantılı niceliklerdir. Bu nicelikler arasındaki orantı katsayısına da elastik katsayılar veya sertlik katsayıları denir. Zor ile zorlanma tensörü arasındaki ilişki aşağıdaki denklem (3.13) ile veriliyor (Şimşek, 2011).

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} C_{\alpha\beta,\gamma\delta}\varepsilon_{\gamma\delta}\sigma_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} C_{\alpha\beta,\gamma\delta}\varepsilon_{\gamma\delta} \tag{3.12}$$

Buna bağlı olarak elastik enerji,

$$U_{harm} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \varepsilon_{\alpha\beta}C_{\alpha\beta,\gamma\delta}\varepsilon_{\gamma\delta} \tag{3.13}$$

şeklinde ifade ediliyor. Katıların elastik özellikleri dört indeksli bir tensör ile ifade edilebilir. Fakat zor ve zorlanma tensörleri tensör simetrisinden dolayı denklem (3.15) ile ifade edilebilir.

$$C_{\alpha\beta,\gamma\delta} = C_{\beta\alpha,\gamma\delta} = C_{\alpha\beta,\delta\gamma} = C_{\gamma\delta,\alpha\beta} \tag{3.14}$$

Tensör elemanları arasında kristalin sahip olduğu simetriye göre farklı ilişkiler bulunabilir. Literatüre baktığımızda dört indeksli elastik sabitlerin yerine, daha pratik olan *Voigt elastik sabitleri* daha çok kullanılıyor. Simetrik zorlanma tensörü elemanları için bu ifadeler;

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

$$2\varepsilon_{yz} = \varepsilon_4, \quad 2\varepsilon_{zx} = \varepsilon_5, \quad 2\varepsilon_{xy} = \varepsilon_6 \tag{3.15}$$

şeklinde yazılır. Bu ifadeler kullanılarak, elastik enerji yoğunluğu için homojen kuadratik ifade (3.17) denklemi ile verilir.

$$U_{harm} = \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{6} C_{ij}\,\varepsilon_i\varepsilon_j \tag{3.16}$$

Burada C_{ij} katsayıları Voigt elastik sabitleri olarak tanımlanır. Zor tensörünün

elemanları içinde benzer bir yazım şekli kullanarak aşağıda verilen (3.18) denklemlerini elde ederiz.

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

$$2\sigma_{yz} = \sigma_4, \qquad 2\sigma_{zx} = \sigma_5, \quad 2\sigma_{xy} = \sigma_6 \tag{3.17}$$

Zor ve zorlanma tensörü arasında ilişki, aşağıda (3.19) denklemi ile verilen genelleştirilmiş Hook yasası ile tanımlanır

$$\sigma_i = \frac{\partial U_{harm}}{\partial \varepsilon_j} = \sum_{j=1}^{6} C_{ij}\varepsilon_i \tag{3.18}$$

İzotropik veya yarı izotropik olan malzemeler sadece iki bağımsız elastik sabite sahiptir. Mikroskobik boyutta anizotropik makroskobik boyutta izotropik olan bir malzeme yarı izotropiktir. Yarı izotropik malzemelere tek kristallerin çoklu kristal kümeleri örnek verilebilir. Bir cisim elastik sınırının altında gerildiğinde, şekli ve hacmi tersinir olarak değişir. Gerinim, ε, Hooke yasasına göre gerilimle ilişkilidir, $\varepsilon = S\sigma$", burada S, elastik uyumdur; veya alternatif olarak, gerilim, gerinime $\sigma = C\varepsilon$ ile bağlıdır. Burada C, elastik katılıktır; C ve S terstir. Simetriye bağlı olarak, bir kristal yirmi bir taneye kadar bağımsız ikinci dereceden elastik sabite sahiptir. Tek kristaller için Hooke yasası

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}, \tag{3.19}$$

bağıntısı ile verilir. Burada σ_{ij} ve ε_{kl} ikinci sıradaki gerilme ve gerinim tensörleridir ve C_{ijkl} dördüncü sıradaki elastik-sertlik tensörüdür. Kristalin bir miktar elastik simetrisi varsa, o zaman bağımsız C_{ijkl} sayısı 21'den azdır. Denklem (3.20)' de, toplama sembolünün atlanmasına ilişkin genel kural benimsenmiştir; 1, 2, 3 değerlerinin toplamı, bir terimde iki kez geçen tüm ekler tarafından ima edilir. Hegzagonal kristaller beş tane bağımsız elastik sabite sahiptir. Elastik sertlik katsayıları eşitlik (3.21)' te Voigt büzülme gösteriminde matris biçiminde gösterilir.

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

Matrisin ana köşegenine göre simetrik olduğu, yani $C_{ij} = C_{ji}$ olduğu denklem (3.21), basitçe altı katlı bir dönme ekseninin varlığından kaynaklanır; yukarıda uzay grubu tarafından belirtilen ek simetri elemanları, daha fazla elastik simetri basitleştirmesi etkilemez. C_{ij} matrisinde yalnızca bir bağımsız elastik kayma sabiti, C_{44} görünür. Bu matris S_{ij}, yani elastik uyum katsayılarını elde etmek için ters çevrilirse, bunlar sözde pratik elastik sabitlerle ilişkilendirilebilir. E = Young modülü, G = Shear modülü ve v = Poisson oranı olmak üzere matris denklemi aşağıdaki gibidir.

$$S_{ij} = \begin{bmatrix} 1/E_{11} & -v_{21}/E_{11} & -v_{31}/E_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & 1/E_{11} & -v_{31}/E_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & 1/E_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & 1/G_{44} & 0 & 0 \\ & & & & 1/G_{44} & 0 \\ & & & & & \frac{2}{E_{11}}(1+v) \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

Poisson oranları ise şu şekilde verilir:

$$v_{ij} = -S_{ij}/S_{ii} \quad (3.22)$$

Atomlar arası kuvvetler merkezi ise (açıdan bağımsız) iyonlar simetri merkezlerindeyse ve kristal gerilimsizse, C_{ij} arasında aşağıdaki ilişkiler oluşur.

$$C_{12} = C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}), \qquad C_{11} = 3C_{12}, \qquad C_{13} = C_{44} \quad (3.23)$$

Bunlara Cauchy ilişkileri denir. Merkezi kuvvetler için C_{ij} matrisi şu hale gelir:

$$C_{ij}(Merkezi-kuvvet)=\begin{bmatrix} C_{11} & \frac{1}{3}C_{11} & C_{44} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{44} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & \frac{1}{3}C_{11} \end{bmatrix} \quad (3.24)$$

Hegzagonal bir kristal elastik olarak izotropik ise, tüm elastik sabitler her yönde aynı değerlere sahiptir. O zaman C_{ij} arasında aşağıdaki ilişkiler geçerlidir:

$$C_{66}=\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})=C_{44}\ ,\quad C_{12}=C_{13}\quad ve\ \ C_{11}=C_{33} \quad (3.25)$$

Böylece, bir izotropik hegzagonal kristal için C_{ij} matrisi;

$$C_{ij}(\text{İ}zotropik)=\begin{bmatrix} C_{11} & C_{11}-2C_{44} & C_{11}-2C_{44} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{11}-2C_{44} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{bmatrix} \quad (3.26)$$

iki bağımsız elastik sabite sahiptir. Hem merkezi kuvvetler hem de elastik izotropi durumu için, C_{ij} matrisi

$$C_{ij}(merkezi-kuvvet,izotropik)=C_{11}\begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & 0 & 0 & 0 \\ & 1 & \frac{1}{3} & 0 & 0 & 0 \\ & & 1 & 0 & 0 & 0 \\ & & & \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ & & & & \frac{1}{3} & 0 \\ & & & & & \frac{1}{3} \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

şeklinde yalnızca bir bağımsız elastik sabite sahiptir (Ledbetter, 1977).

Trigonal yapıdaki kristallerde, 3 ve $\bar{3}$ simetrilerine sahip kristal grubu için bağımsız elastik katsayı matrisi aşağıdaki gibi yazılır.

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & -C_{25} & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & C_{25} & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & C_{25} \\ -C_{25} & C_{25} & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & C_{25} & C_{14} & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{bmatrix} \quad (3.28)$$

Bu matriste 7 tane bağımsız sertlik katsayısı mevcuttur. 3 2, $\bar{3}$m ve 3m simetrilerine sahip kristal grubu için matris;

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

şeklinde yazılır ve bağımsız sertlik katsayılarının sayısı 6 tanedir. Trigonal ve hegzagonal kristaller benzer özellikler gösterir. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri trigonal kristal ailesine ait hegzagonal yapıdadır ve bu nedenle C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33} ve C_{44} şeklinde 6 tane bağımsız elastik sabitleri vardır. Hegzagonal kristallerde C_{14}=0 dır. Yukarıdaki matriste C_{14} katsayısı 0 alındığında hegzagonal yapı matrisi elde edilir (Nye, 1957).

3.2.1. Mekanik Kararlılık Kriterleri ve Voigt - Reuss -Hill Yaklaşımı

İncelenen bir kristalin mekaniksel kararlılığı, uygulanan dış etkilere karşı bulunduğu durumu koruması ve bu etkilere tepki göstermesidir. Mekaniksel kararlılık kriterleri kristal yapıların elastik sabitleri ile ilgilidir. Farklı faz grupları için bu koşullar farklı şekillerde yazılır. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri *P-3m1* (#164) trigonal uzay grubuna aittir ve trigonal kristal sisteminin alt grubu olan hegzagonal yapıda bulunurlar. Bu çalışmada Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşiklerinin hegzagonal fazı incelenmektedir (Erkişi, 2015).

Trigonal uzay grubuna ait hegzagonal faz için $2C_{66} = (C_{11} - C_{12})$ olmak üzere C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33} ve C_{44} şeklinde yazılan altı tane bağımsız elastik sabit vardır. Malzemenin mekaniksel kararlılığı bu elastik katsayılar cinsinden belirlenir ve bu sabitlerin

$C_{33} > 0\,, \qquad C_{44} > 0, \qquad C_{11} > |C_{12}|, \qquad (C_{11} + C_{12}) > 0$

$(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \qquad (C_{11} - C_{12})C_{44} > 2C_{14}^2 \qquad (3.30)$

koşullarına uyması gerekir. Elastik modüller Voigt (V) ve Reuss (R) notasyonları kullanılarak elastik katsayılar cinsinden yazılabilir (Koroglu vd., 2013). Buna göre;

$p = C_{11}+C_{12} + 2C_{33}-4C_{13}, \qquad q^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \qquad (3.31)$

$B_V = (1/9)[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] \qquad (3.32)$

$G_V = (1/30)(p+12C_{44}+12C_{66}) \qquad (3.33)$

$$B_R = \frac{q^2}{p} \qquad (3.34)$$

$$G_R = (5/2)\frac{q^2 C_{44} C_{66}}{3B_V C_{44} C_{66} + q^2(C_{44} + C_{66})} \qquad (3.35)$$

eşitlikleri yazılabilir. Voigt gerçek etkin modülün üst sınırı benzer gerinim öngörüsüne dayanarak ortalama polikristal modülünden elde edilir. Reuss gerçek etkin modülün alt sınırı da kristalde benzer gerinim öngürüsüne dayanarak ortalama polikristal modülünden elde edilir. Buna bağlı olarak Voigt-Reusse-Hill (VRH) yaklaşımı, polikristallerin elastik özelliklerini makul tahminler yapmak için literatürde sıkça kullanılırlar. Bulk (B) ve Shear (G) modülü Voigt ve Reuss yaklaşık değerlerinin aritmetik ortalaması kullanılarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$B = \frac{(B_V + B_R)}{2} \qquad (3.36)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \qquad (3.37)$$

a) Bulk modülü **b)** Shear modülü



c) Young modülü **d)** Poisson oranı



Şekil 3.1. Elastik modülleri

Şekil 3.1 de, (a) statik basınç altında hacimsel sertliğin bir ölçüsü olarak Bulk modülünü, (b) karşıt kesme kuvvetlerine tabi tutulduğunda sertliğin bir ölçüsü olarak Shear modülünü, (c) tek yönlü yükleme altında sertliğin bir ölçüsü olarak Young modülünü, (d) eksenel yüklemede yanal gerinimin (j) eksenel gerinime (i) oranı olarak Poisson oranını ifade etmektedir (Burtch vd., 2018).

Ek olarak yukarıdaki (3.37) ve (3.38) eşitlikler kullanılarak Young modülü (E) ve Poisson oranı (v) bağıntıları da aşağıdaki gibi türetilebilir (Surucu vd., 2017; Z.-j. Wu vd., 2007).

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \tag{3.38}$$

$$v = \frac{3BG - 2G}{2(3B + G)} \tag{3.39}$$

Malzemelerin sertlikleri elastik modüller kullanılarak aşağıda sırasıyla verilen denklem (3.41) ve (3.42) ile makro (H_{makro}) ve mikro (H_{mikro}) sertlik değerlerinden belirlenebilir (Ali vd., 2021).

$$H_{macro} = 2\left(\frac{G^3}{B^2}\right)^{0.585} - 3 \tag{3.40}$$

$$H_{micro} = \frac{(1-2\nu)E}{6(1+\nu)} \tag{3.41}$$

Elastik anizotropi, malzemede mikro çatlakların oluşması olasılığı ile yakından ilişkilidir. Bu nedenle, bir malzemenin davranışını daha iyi anlamak ve dayanıklılığını artıracak yöntemler geliştirmek için kristalin elastik anizotropisini hesaplamak önemlidir (Deligoz ve Ozisik, 2015).

Katıların elastik anizotropisi, kayma (shear) anizotropik faktörleri (A_1, A_2 ve A_3), evrensel elastik anizotropi indeksi (A^U), sıkıştırılabilir anizotropi yüzdesi (A_{comp}) ve kayma (shear) anizotropisi yüzdesi (A_{shear}) ile tanımlanabilir ve bunların nasıl hesaplanacağı aşağıda verilmektedir (Bao vd., 2019).

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{(C_{11}+C_{33}-2C_{13})} \qquad (100)\ düzlemi\ için \tag{3.42}$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{(C_{22}+C_{33}-2C_{23})} \qquad (010)\ düzlemi\ için \tag{3.43}$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{(C_{11}+C_{22}-2C_{12})} \tag{3.44}$$

$$A^U = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6 \tag{3.45}$$

$$A_C = \frac{(B_V-B_R)}{(B_V+B_R)} \times 100 \ \ ve \ \ A_S = \frac{(G_V-G_R)}{(G_V+G_R)} \times 100 \tag{3.46}$$

Shear modülü (G) ve Bulk modülü (B) ile beraber ρ ortam yoğunluğunu kullanarak enine ve boyuna elastik dalga hızları aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \qquad v_l = \sqrt{\left(\frac{3B+4G}{3\rho}\right)} \tag{3.47}$$

(3.48) denklemlerinden bulduğumuz enine ve boyuna elastik dalga hızlarını kullanarak da ortalama elastik dalga (v_m) hızı bulunabilir.

$$v_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_t^3}+\frac{1}{v_l^3}\right)\right]^{-1/3} \tag{3.48}$$

Ayrıca (v_m) değerine bağlı olarak da Debye sıcıklığı hesaplanabilir.

Debye sıcaklığı (Θ_D), katıların termodinamik özellikleri olan özgül ısı, erime noktası kafeslerin kararlılığı, gibi birçok özellik hakkında bilgi veren parametrelerden biridir ve aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanabilir.

$$\Theta_D = v_m \frac{h}{k_B}\left[\frac{3n}{4\pi}\left(\frac{\rho N_a}{M}\right)\right]^{1/3} \tag{3.49}$$

(3.50) Eşitliğinde h Planck sabitini, k_B Boltzman sabitini, Na Avogadro sayısını, n birim hücredeki atom sayısını, M molekül ağırlığını ve ρ yoğunluğu belirtmektedir (Shi vd., 2013).

3.3. Çok Cisim Problemi

Çok parçacıklı sistemlerin bütün etkileşimlerini tanımlamak fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek karmaşık bir işlemdir. Söz konusu parçacıklar iyon, atom ve bunların yanında çekirdek ve elektron gibi atom altı parçacıklar da içeriyorsa bu işlem daha da zorlaşır. Çünkü bu parçacıkların etkileşimleri klasik mekaniğin açıklayamadığı kuantum mekaniksel etkileri de vardır. Bundan dolayı bu parçacıkların etkileşimleri kuantum mekaniği yasaları kullanılarak açıklanmalıdır. Buna göre madde içindeki elektronların oluşturduğu sistem bir kuantum sistemidir ve bu şekilde incelenmelidir. Çok elektron problemini çözmek için farklı yöntemler vardır. Bir kuantum sisteminin özelliklerini belirlemek için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi çözülmelidir (Akkuş, 2007).

$$H\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_i\}\right) = E\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_i\}\right) \tag{3.50}$$

Burada H sistemin Hamiltonyenini E sistemin enerjisini $\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_i\}\right)$ çok parçacıklı dalga fonksiyonunu temsil etmektedir. Katı bir maddenin iyon elektron etkileşimine bakıldığında N_e tane elektron ve N_i tane çekirdekten oluşan bir sistemin Hamiltoniyen denklemi (3.52) denklemi ile verilir.

$$H = T_e + T_i + V_{ei} + V_{ee} + V_{ii} \tag{3.51}$$

(3.52) denklemi atomik birimlerde yazıldığında;

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_i}\frac{1}{2M_I}\nabla_1^2 - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{i=1}^{N_i}\frac{Z_I}{|\vec{r_i} - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>i}^{N_i}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>i}^{N_i}\frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \tag{3.52}$$

şeklinde beş terimli bir denklem elde edilir. Burada M_I ve Z_I sırasıyla çekirdeklerin kütle ve atom numarasını $\vec{r_i} - \vec{R}_I$ ise sırasıyla elektron ve çekirdeğin koordinatlarıdır. (3.52) denklemindeki ilk terim (T_e) elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim (T_i) iyonların kinetik enerjisini ifade ediyor. Üçüncü (V_{ei})

terim, elektron iyon arasındaki Coulomb etkileşimini belirtiyor. Dördüncü (V_{ee}) terim, elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimini ve beşinci (V_{ii}) terim ise çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşimini belirtiyor. (3.53) denklemi ile tanımlanan bir sistemin taban durum özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir. (3.52) denklemi mevcut durumda çok bileşenli karmaşık bir denklemdir. Bu denklemi çözmek için bazı yaklaşımlar uygulanır. Bu yaklaşımlardan biri de katıhal fiziğinde ve atom ve molekül fiziğinde çok sık kullanılan Born- Oppenheimer yaklaşımıdır (Şimşek, 2011).

3.3.1. Born - Oppenheimer Yaklaşımı

İyi bilindiği gibi, moleküler spektrumların terimleri, farklı büyüklükteki parçalardan oluşur; en büyük katkı elektronların çekirdek etrafındaki hareketinden gelir, bunu nükleer titreşimlerin katkısı ve son olarak da nükleer dönmelerin ürettiği katkılar izler. Böyle bir düzen olasılığının nedeni, açıkça, elektronlarınkine kıyasla çekirdeklerin büyük kütlesinde yatmaktadır (Born ve Oppenheimer, 1927). Born-Oppenheimer (BO) yaklaşımı, kuantum kimyasında ve moleküler fizikte, bir molekülü oluşturan yapıların yani atom çekirdeği, elektron gibi parçacıkların hareketinin ayrı ayrı incelenmesini öneren bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım adını 1927'de kuantum mekaniğinin erken döneminde yaklaşımı öneren Max Born ve J. Robert Oppenheimer' den almıştır. Bu yaklaşım, kuantum kimyasında moleküler dalga fonksiyonlarının ve büyük moleküller için diğer özelliklerin hesaplanmasını hızlandırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektronlardan ve çekirdeklerden oluşan çok parçacıklı bir sistemin Schrödinger denkleminin çözümünü basitleştirmek için BO yaklaşımı kullanılır. Bu yaklaşımda çekirdek kütlesi elektron kütlesinden çok büyük olduğu için çekirdeğin hareketi ihmal edilir. Bu durumda sadece elektronlar hareketlidir. (3.52) eşitliğindeki çekirdeğin kinetik enerjisini belirten terim (Ti) denklemden atılır. Ayrıca çekirdek-çekirdek coulomb etkileşimi sabit düşünülürse (3.52) Hamiltonyeni aşağıdaki gibi üç terime indirgenecektir.

$$H_e = T_e + V_{ei} + V_{ee} \qquad (3.53)$$

(3.54) Hamiltonyeni atomik birimlerde yazılırsa;

$$H_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_{\text{i}}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>i}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.54)$$

denklemine dönüşür. (3.55) denklemi N_i tane çekirdeğin alanında hareket eden, N_e tane elektronun, elektronik Hamiltonyen ifadesine dönüşür. Sistemdeki elektronların hareket ve enerji fonksiyonları sırası ile

$$\Psi_e = \Psi_e\,(r, R\,) \quad (3.55)$$

$$\varepsilon_e = \varepsilon_e\,(R) \quad (3.56)$$

eşitlikleri ile ifade edilir. Nükleer itmenin de dahil olduğu toplam enerji eşitlikleri ile ifade edilir. Nükleer itmenin de dahil olduğu toplam enerji ifadesi

$$\varepsilon_{tot}(R) = \varepsilon_e(R) + \sum_{\alpha=1}^{N_i}\sum_{\beta>\alpha}^{N_i} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (3.57)$$

yukarıdaki (3.58) denklemi ile verilir. Bu eşitlik potansiyel enerji yüzeyini oluşturur. Born-Oppenheimer yaklaşımı çekirdeklerin ve elektronların hareketleri birlikte ele alındığı durumlarda geçersizdir. Sonuç olarak bu yaklaşımda çekirdek ve elektronların hareketi ayrı ayrı ele alınmalıdır (Akbaş, 2020).

3.3.2. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımlarında dalga fonksiyonunu çözümünü basitleştirmek için bazı yöntemler kullanılır.

3.3.2.1. Hartree Yaklaşımı

(3.54) Hamiltonyeni üç terimden oluşmasına rağmen çok elektron dalga fonksiyonu N=10^{23} olmak üzere 3N tane değişken içerdiğinden çözümü hala çok zordur (Akkuş, 2007). Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denklemi

$$H_e\Psi_e = E_e\Psi_e \quad (3.58)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemde H_e elektronik Hamiltonyendir. (3.59) Denklemini basitleştirmek için Hartree yaklaşımında yeni bir alan tanımlanarak tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak çok elektron dalga fonksiyonu

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod \quad (3.59)$$

formunda yazılabilir ve N tane elektron için N tane denklem vardır. Tek elektronlu dalga fonksiyonları çarpılırsa çok elektronlu dalga fonksiyonu oluşur.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^{N} \Psi_i(r_i) \tag{3.60}$$

Yukarıdaki çarpım denkleminde *i.* elektrona etkiyen potansiyel enerji

$$V_i(r) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \tag{3.61}$$

eşitliği ile tanımlanır. Eşitlik incelendiğinde *i.* Elektronun potansiyel enerjisi yalnızca *i.* elektronun koordinatlarına bağlı olduğu görülür. (3.62) denklemindeki V_{iyon} ve $V_{hartree}$ potansiyelleri;

$$V_{iyon}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|} \tag{3.62}$$

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = -\int d\vec{r'} \frac{r(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r}|} \tag{3.63}$$

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

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} \left|\Psi_j(\vec{r}')\right|^2 \tag{3.64}$$

(3.58) denklemi ile verilir.

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \tag{3.65}$$

olarak yazılan Hamiltonyeni (3.66) denklemini minimalize eden tek elektron dalga fonksiyonları aşağıdaki Hartree eşitliği

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r} \frac{\left|\Psi_j(\vec{r}')\right|^2}{|\vec{r} - \vec{r}|} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \tag{3.66}$$

ifadesi ile verilir. Bu eşitlik, orbitaller için öz uyumlu olarak çözüldüğünde (3.61) denklemi ile verilen sistemin dalga fonksiyonu elde edilir. Hartree yöntemi korelasyon ve değiş-tokuş etkilerini hesaba dahil etmediği için fazla tercih edilmemektedir. Hartree eşitliği simetrik denklem formundadır ve Pauli dışarlama ilkesine uymaz. Pauli dışarlama ilkesi gereğince aynı kuantum durumlarına denk

gelen iki elektron bulunamaz. Hartree yöntemindeki bu eksiklik Hartree-Fock yaklaşımı ile giderilmiştir (Altay, 2014).

3.3.2.2. Hartree - Fock Yaklaşımı

Hartre-Fock yaklaşımında sabit bir potansiyelin etkisi altında hareket eden N adet asimetrik parçacıktan oluşan bir sistemin dalga fonksiyonu tek bir Slater determinantı ile tanımlanır. Bu yaklaşım asimetrik özellikten dolayı Hartree yaklaşımındaki eksikliği de gidermiş olur. Pauli dışarlama ilkesi gereği sistem içindeki iki elektron yer değiştirdiğinde sistemin dalga fonksiyonu

$$\Psi(\dots,\vec{r}_i,\dots,\vec{r}_j\dots) = -\Psi(\dots,\vec{r}_j,\dots,\vec{r}_i,\dots) \tag{3.67}$$

şeklinde asimetrik olmalıdır. Bu denklem bir Slater determinantı kullanılarak aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$D(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\dots\vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\overrightarrow{r_1}) & \Psi_1(\overrightarrow{r_2}) & \cdots & \Psi_1(\overrightarrow{r_N}) \\ \Psi_2(\overrightarrow{r_1}) & \Psi_2(\overrightarrow{r_2}) & \cdots & \Psi_2(\overrightarrow{r_N}) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_N(\overrightarrow{r_1}) & \Psi_N(\overrightarrow{r_2}) & \cdots & \Psi_N(\overrightarrow{r_N}) \end{vmatrix} \tag{3.68}$$

Hartree-Fock yaklaşımında (3.69) denkleminde beklenen en küçük enerji değerini determinanttaki tek elektron dalga fonksiyonunu verir. Eş (3.67) denkleme değiş-tokuş eklenirse (3.70) eşitliği elde edilir.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}\,\frac{\left|\Psi_j(\overrightarrow{r'})\right|^2}{\left|\vec{r}-\overrightarrow{r'}\right|}\,\Psi_i(\vec{r}) -$$

$$\sum_j \delta_{\sigma i\,\sigma j}\int d\vec{r}\,\frac{\Psi_j^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r})}{\left|\vec{r}-\overrightarrow{r'}\right|}\Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \tag{3.69}$$

Hartree-Fock yaklaşımı, elektronlar arası etkileşimi ihmal eder. Ayrıca değiş-tokuş potansiyeli de yerel olmadığından hesaplanması DFT' ye göre daha zordur (Şimşek, 2011).

3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk fonksiyonları teorisi ya da yoğunluk fonksiyoneli teorisi, (DFT) 1927'de Thomas ve Fermi' nin birbirlerinden bağımsız olarak geliştirdikleri bir teoridir. Bu bilim adamlarının çalışmalarını temel alan Hohenberg ve Kohn teoremleri ve onun devamı olan Kohn–Sham teoremleri, yoğunluk fonksiyonu teorisinin temelini oluşturdu. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, kuantum mekaniği yasalarını kullanarak nümerik model oluşturma metodudur. Fizik, kimya ve malzeme biliminde bu metot kullanılarak özel bir atomun, molekülün veya

yoğunlaştırılmış fazın elektronik yapısı incelenebilir (Cramer ve Bickelhaupt, 2003). Bu teoride çok elektronlu sistemlerin özellikleri fonksiyonellerle tanımlanır (Assadi ve Hanaor, 2013).

DFT' nin temel fikri etkileşim halinde olan bir elektronlar sistemini çok-cisim dalga fonksiyonlarına bağlı olarak değil de elektron yoğunluğu olarak tanımlamaktır. DFT, ilkesel olarak temel durum özellikleri için görece kullanışlı ve iyi bir tanım verir. DFT' nin pratiksel uygulamaları değişim-korelasyon potansiyeli olarak bilinen yaklaşımlara dayanıyor. Değişim-korelasyon potansiyeli elektronlar arasındaki elektrostatik etkileşimden ziyade Coulomb potansiyelini ve Pauli prensibinin etkilerini tanımlar (Şimşek, 2008).

DFT, kuantum mekaniğinin diğer formülasyonlarından temel bir şekilde farklıdır. Diğer formülasyonlarda, parçacıkların hareketini yöneten denklem veya denklemler bilinir ve zor olan denklemleri çözmektir. DFT' de ise, evrensel fonksiyonel bilinirse denklemleri çözmek nispeten kolay olurdu, ancak zor olan fonksiyoneli bulmaktır (Yu vd., 2016).

3.4.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları

Dalga fonksiyonları yaklaşımları bazı kolaylıklar sağlasa da özellikle çok parçacıklı sistemlerde dalga fonksiyonunu çözmek çok fazla zaman ve hesaplama gücü gerektirir. DFT atom ve moleküllerden oluşan katıların elektronik yapılarını incelemede oldukça basit yöntemler kullanarak malzemelerin özelliklerini sayısal olarak hesaplar.

3.4.1.1. Hohenberg - Kohn Teoremi

Hohenberg- Kohn teoremlerinin amacı DFT' yi çok cisimli sistemlerin bir teorisi olarak formüle etmektir. Dış bir V potansiyelinde etkileşim halinde olan parçacıklar sistemi için bu formülasyon geçerlidir. (Zhou, 2012) Yoğunluk fonksiyonel teorisinin çalışma alanı, Kohn ve Hohenberg tarafından ispatlanan iki temel matematik teoremine ve 1960' ların ortalarında Kohn ve Sham tarafından bir dizi denklemin türetilmesine dayanmaktadır. Birinci Hohenberg ve Kohn teoremine göre: "*Schrödinger denklemindeki temel durum enerjisi, elektron yoğunluğunun n(r) benzersiz bir fonksiyonelidir"* şeklindedir. Buna göre teorem, temel durum elektron yoğunluğu ve temel durum dalga fonksiyonu arasında bire bir eşleşme olduğunu belirtir. Bu sonuca göre ilk olarak fonksiyonelin ne

olduğunun bilinmesi gerekir. Ardından da bilindiği gibi, fonksiyonel ve fonksiyon kavramları birbiri ile ilgilidir. Bir fonksiyon, değişken veya değişkenlerle oluşturulup bu değişkenlere bağlı bir sayı tanımlar. Hohenberg ve Kohn, teoremine göre taban durum enerjisi E, elektron yoğunluğun n(r) olmak üzere E[n(r)] şeklinde yazılabileceğini ifade eder. Buna bağlı olarak bu alan yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak bilinir (Steckel ve Sholl, 2009).

Hohenberg-Kohn teoremlerinin İkincisi ise fonksiyonelin önemli bir özelliğini tanımlar: "*Genel fonksiyonelin enerjisini en aza indiren elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen gerçek elektron yoğunluğudur."* Fonksiyonelin gerçek biçimi biliniyorsa, elektron yoğunluğunu fonksiyonele bağlı olarak gelen enerjiyi en aza indirene kadar değiştirilebilir. Bu da söz konusu elektron yoğunluğunu bulmak için bize imkanlar sunar. Bu değişkenlik ilkesi pratikte fonksiyonelin yaklaşık biçimleriyle kullanılır. Hohenberg-Kohn teoremine göre tek elektronlu dalga fonksiyonları $\Psi_i(\mathrm{r})$olmak üzere taban durumunda elektronik yoğunluk;

$$n(\vec{r}) = 2\sum_i \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) \qquad (3.70)$$

şeklinde tanımlanır. Bu durumda enerji fonksiyoneli

$$E[\{\Psi_i\}] = E_{bilinen}[\{\Psi_i\}] + E_{xc}[\{\Psi_i\}] \qquad (3.71)$$

şeklinde yazılır. $E_{xc}[\{\Psi_i\}]$ ifadesi, $E_{bilinen}[\{\Psi_i\}]$ ifadesi ile belirlenemeyen tüm kuantum mekaniksel etkileşimleri içerir ve değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli olarak bilinir. Belirlenen ifadeler yerine yazılırsa;

$$E_{bilinen}[\{\Psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \int \Psi_i^*\nabla^2\Psi_i d^3r + \int V(r)(\vec{r})d^3r$$

$$+\frac{e^2}{2}\iint \frac{n(\vec{r})n(\overrightarrow{r'})}{|\vec{r}-\overrightarrow{r'}|}d^3r d^3r' + E_{iyon} \qquad (3.72)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte sağdaki terimler sırasıyla elektronların kinetik enerjileri, elektron-çekirdek arasındaki Coulomb etkileşimleri, elektron-elektron Coulomb etkileşimleri ve çekirdek-çekirdek Coulomb etkileşimlerini ifade eder (Steckel ve Sholl, 2009).

3.4.1.2. Kohn-Sham Teoremi

Kohn ve Sham (K-S) 1965 yılında DFT' nin problemlerini pratik bir halde tekrar düzenlediler. DFT' nin pratik durumundan yararlanmak için, (yani değişim ve korelasyon etkileri dahil) etkileşimli elektronlar sistemi problemini hayali bir etkileşimsiz elektronlar sistemi üzerine haritalamak için Kohn ve Sham'ın yöntemi izlenebilir (Haynes, 1998).

Toplam enerji fonksiyonelinin minimum enerji çözümleri için hangi terimler yer almalı gibi zor bir sorunun cevabı Schrödinger dalga denklemini çözmek olacaktır. Bu zor görünen soruya doğru elektron yoğunluğunu bulma görevinin her denklemin yalnızca tek bir elektron içerdiği bir dizi denklemin çözümünü içerecek şekilde Kohn-Sham tarafından

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \qquad (3.73)$$

denklemi ile verilmiştir. Bu denklemler yüzeysel olarak eştir. Temel fark Kohn-Sham (K-S) denklemlerinde görünen toplamların eksik olduğu tam Schrödinger denkleminin içinde bunun nedeni K-S denklemlerinin çözümünün yalnızca üç uzamsal değişkene Ψ(r) bağlı tek elektronlu dalga fonksiyonları olmasıdır. (3.74)' deki Kohn-Sham denkleminin solundaki potansiyeller V, V_H ve V_{XC} terimlerinden ilki hem yukarıda verilen toplam enerji fonksiyonelinin "bilinen" kısmında hem de tam Schrödinger denkleminde yer alan ifade bir atomdaki çekirdek ve elektron arasındaki potansiyeli tanımlar. İkincisi Hartree potansiyelidir ve aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$V_H(r) = e^2\int\frac{n(r')}{|r-r'|}d^3r' \qquad (3.74)$$

Yukarıdaki potansiyel ifadesi, Kohn-Sham denklemlerinin birinde ele alınan elektron ile problemdeki diğer tüm elektronlarla tanımlanan toplam elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşimini belirtir. Hartree potansiyeli kendi içerisinde etkileşim katkısını içerir çünkü Kohn-Sham denkleminde tanımlanan bir elektron aynı zamanda toplam elektron yoğunluğunun bir parçasıdır. Yani V_H, kendisi ve elektron arasında bir Coulomb etkileşimi içerir. Kendi kendine etkileşim fiziksel değildir ve bunun düzeltmesi, tek elektron denklemlerine değişim ve korelasyon katkılarını tanımlayan Kohn-Sham

denklemlerinde V_{XC} son durumda potansiyelde bir araya getirilen birkaç etkiden biridir. V_{XC} fonksiyon olarak değişim-korelasyon enerjisinin fonksiyonel bir değişimi olarak tanımlanabilir.

$$V_{XC}(\vec{R}) = \frac{\delta E_{XC}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \tag{3.75}$$

Bir fonksiyonelin matematiksel türevinin tanımı, bir fonksiyonun türevinin matematiksel tanımından biraz farklıdır. Fakat kavram olarak normal bir türev gibi düşünülebilir. İşlevsel türev, normal bir türevle tam olarak aynı olmadığını belirtmek için d yerine δ kullanılarak yazılır. Kohn-Sham denklemlerine baktığımızda tekrarlayan bir şeylerin olduğu görülüyor. Kohn-Sham denklemlerinin çözülmesi için Hartree potansiyeli tanımlanmalı, Hartree potansiyelinin elektron yoğunluğu bilinmeli, elektron yoğunluğunun bulunması için tek elektronlu dalga fonksiyonları bilinmeli, bu dalga fonksiyonlarının bilinmesi için Kohn-Sham denklemleri çözülmelidir.

Bu tekrarlı durumdan çıkmak için, problem genelde aşağıdaki adımlarda sıralandığı gibi yinelemeli bir şekilde ele alınır:

1. İlk olarak deneme amaçlı elektron yoğunluğu *n(r)* tanımlanır.
2. Tek parçacık dalga fonksiyonlarını, yani $\Psi_i(r)$ yi bulmak için adım 1' deki *n(r)* ile tanımlanan Kohn-Sham denklemleri çözülür.
3. Adım 2' deki Kohn–Sham tek elektron dalga fonksiyonları tarafından tanımlanan elektron yoğunluğu hesaplanır, $n(\vec{r}) = 2\sum_i \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r})$
4. Bulunan elektron yoğunluğu, $n_{K\text{-}S}(r)$, elektron ile karşılaştırılır.

Kohn-Sham denklemlerini çözmek için *n(r)* deneme elektron yoğunluğu kullanılır. Bulunan elektron yoğunluğu $n_{K\text{-}S}(r)$ ile aynıysa bu temel durum elektron yoğunluğudur ve bu değer kullanılarak toplam enerji hesaplanabilir. Yoğunluk değerleri farklı ise, 1. adıma geri dönülür ve deneme elektron yoğunluğunun değiştirilmesi gerekir. Deneme elektron yoğunluğu değiştirildikten sonra süreç 2.adımdan devam eder (Steckel ve Sholl, 2009).

3.5. DFT Tabanlı Yaklaşımlar

3.5.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Evrensel Hohenberg-Kohn yapısının işlevselliklerini gerçekleştirmeyi belirleme sorunu şimdi bu tek terime ($E_{XC}[n]$) aktarılmıştır ve bu nedenle bu terim

tam olarak bilinmektedir. Dikkat çekici bir şekilde, iyi sonuçlar veren değişim-korelasyon enerjisi için basit yaklaşımlar yapmak mümkündür ve bunların en basiti, bu benimsenen yaklaşım olan yerel yoğunluk yaklaşımıdır. (*Local Density Approximation (LDA))* (Haynes, 1998).

Yerel yoğunluk yaklaşımı değiş-tokuş korelasyon enerjisi (ε_{XC}) sabit yoğunluklu ("homojen elektron gazı") elektron sistemindeki çok-elektron etkileşmelerinden elde edilen bilinen sonuçları kullanır. Yaklaşım hesaplama kolaylığı sağladığı gibi iyi derecede de doğru sonuçlar vermiştir. LDA yaklaşımında, bir katının veya moleküllerin her bir noktasının belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu varsayılır. Ayrıca her noktadaki elektronun, çevresindeki eşit yoğunluklu diğer elektronlarla aynı şekilde çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı kabul edilir. O zaman bir katı maddenin veya tüm moleküllerin toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak;

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3r n(r)\varepsilon_{XC}\big(n(r)\big) \tag{3.76}$$

şeklinde verilir. (3.77) denklemdeki $\varepsilon_{XC}(\mathrm{n(r)})$ terimi her bir elektron için değişim korelasyon enerjisini ifade eder (Deligöz, 2007).

$$\varepsilon_{XC}\big(n(r)\big) = \varepsilon_X\big(n(r)\big) + \varepsilon_C\big(n(r)\big) \tag{3.77}$$

(3.78) denklemdeki ε_X(n(r)) terimi değiş-tokuş enerjisini, ε_C(n(r)) terimi ise korelasyon enerjisini gösterir (Şimşek, 2011).

3.5.2. Genelleştirilmiş Gradiyent Yaklaşımı

Bu yaklaşımda düzgün dağılmayan elektron gazı dikkate alınmaktadır. Buna göre $\rho(r)$ durum yoğunluğu farklı yerlerde farklı olacağından EXC enerjisi, hem $\rho(r)$ durum yoğunluğuna hemde gradyanına bağlı olacaktır. Başka bir ifade ile homojensizliği daha iyi ifade etmek için yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimi alınır ve yoğunluğun değişme hızı yavaşlatılır. GGA yaklaşımı ile yapılan hesaplamalarda teorik ve deneysel örgü parametreleri farklı çıkar (teorik>deneysel). GGA Kohn ve Sham'ın tarafından öne sürülmüş Herman ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. GGA basitçe aşağıda verilen denklem (3.79) gibi tanımlanabilir.

$$V_{XC}^{GGA} = V_{XC}[n(r), \nabla n(r)] \quad (3.78)$$

GGA ile yapılan hesaplamalar incelendiğinde molekül ve katılarda bağ uzunlukları farklı çıkmaktadır. (GGA>deneysel) Yalıtkanların ve yarı iletkenlerin yasak bant aralıkları GGA ve LDA ile hesaplandığında gerçek değerlerinden küçük çıkar bu durumun nedeni DFT' nin temel durum seviyesini baz almasıdır (Altay, 2014).

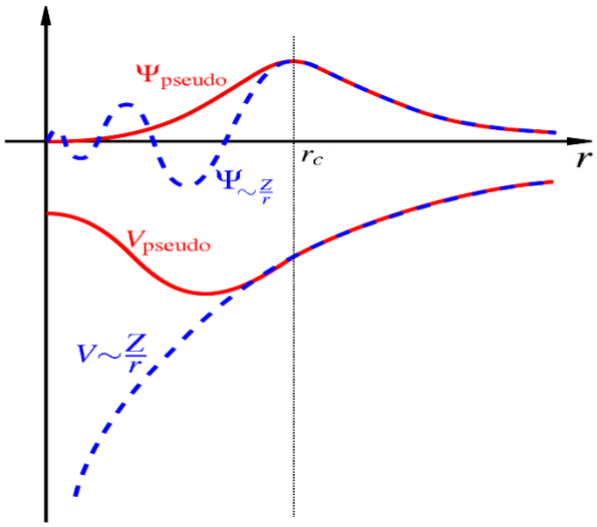
3.5.3. Pseudopotansiyel yaklaşımı

Dalga fonksiyonlarının düzlem dalgalar seti kullanılarak genişletilebileceğini Bloch teoremi belirtir. Genişleyen elektronik dalga fonksiyonları için tek düzlem dalga temel seti yetersizdir. Çünkü çekirdek orbitalleri sıkıca bağlıdır. Ayrıca çekirdeğe yakın bölgelerdeki değerlik elektronları hızlı salınır bu hızlı salınımların takip edilmesi için çok fazla düzlem dalga gereklidir. Tüm elektronların hesaplanması için fazlaca düzlem dalga temel seti gereklidir. Ayrıca dalga fonksiyonlarının hesaplanması için çok fazla zamana ihtiyaç vardır.

Katıların fiziksel özelliklerinin birçoğu çekirdek elektronlarına değil de değerlik elektronlarına bağlıdır. Pseudopotansiyel yaklaşımında kor elektronlar kaldırarak onları ve güçlü iyonik potansiyeli, gerçek valans dalga fonksiyonlarından öte bir dizi sözde (pseudo) dalga fonksiyonları üzerinde etkili olan daha zayıf bir pseudo potansiyel ile değiştirerek bu durumu basitleştirir. Bir iyonik potansiyel, valans dalga fonksiyonu ve karşılık gelen pseudo potansiyel ve pseudo dalga fonksiyonu Şekil 3.2 'te şematik olarak gösterilmektedir. Bölgedeki güçlü iyonik potansiyel nedeniyle değerlik dalga fonksiyonları bu çekirdeğe sıkıca bağlı elektronların işgal ettiği bölgede hızla salınır. Bu salınımlar, dışarlama ilkesinin gerektirdiği çekirdek dalga fonksiyonları ile değerlik dalga fonksiyonları arasındaki ortogonalliği korur (Payne vd., 1992).

Pseudo potansiyeller değerlik elektronları ve iyonlar arasındaki etkileşimi daha basit şekilde modellemek için tanımlanırlar. Pseudo potansiyel kor elektronlarının etkilerini ve diğer elektronların nükleer itmelerini ihmal eder. Bunun nedeni kor elektronlarının çekirdeğe sıkıca bağlı olması ve kimyasal bağ oluşumuna katılmamasıdır. Bu duruma bağlı olarak kor elektronlar donmuş kabul edilir. Bu kabulün bir sonucu olarak yapılardaki karmaşık durum ve etkileşimler

azalır ve elektronik dalga fonksiyonlarının genişletilmesi için düzlem dalga seti ele alındığında kolaylık sağlar. Katıların yapısal, dinamik ve elektronik özelliklerinin incelenmesi için elektron-elektron etkileşimi DFT ile tanımlandıktan sonra bu yöntem güvenilir sonuçlar verir. Fermi istatistikleri elektronların karışık kuantamlu doğası bu yöntem ile sadece bazı elektronlar üzerinde etkili olan görece pürüzsüz iyonik bir pseudo potansiyelle değiştirilebilir (Filippetti ve Bachelet, 2005).



Şekil 3.2. Tam elektron (düz çizgiler) ve pseudoelektron (kesikli çizgiler) potansiyellerinin ve bunlara karşılık gelen dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi.

Tüm elektron ve sözde elektron değerlerinin eşleştiği yarıçap, r_c ile gösterilir. Pürüzsüz, zayıf bir sözde potansiyel olmadan, makul sayıda düzlem-dalga temel durumu kullanarak dalga fonksiyonlarını genişletmek zorlaşır (Payne vd., 1992).

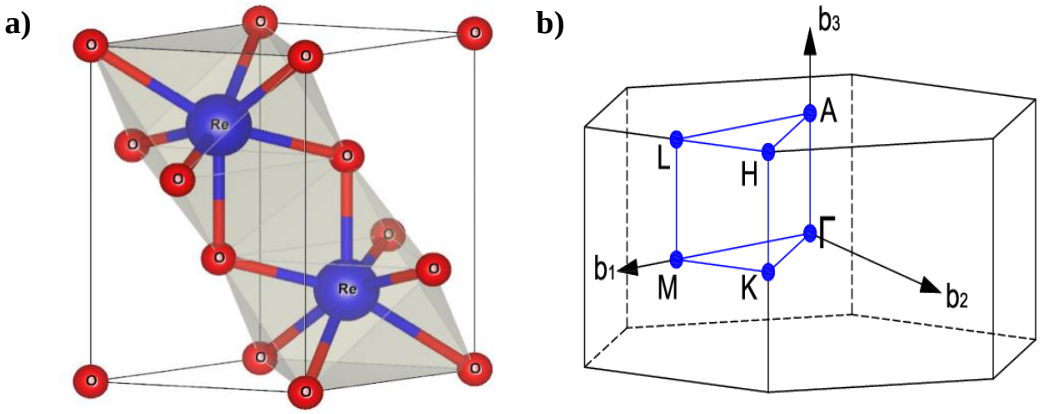
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Hesaplama Metodu

Bu tez çalışmasındaki tüm hesaplamalar, yoğunluk fonksiyonel teorisi temelinde (DFT) ilk prensipler yöntemi ile Viyana ab initio simülasyon paket programı (VASP) kullanılarak gerçekleştirildi (Kresse ve Furthmüller, 1996a, 1996b; Kresse ve Hafner, 1993). İyon-elektron etkileşimi projektör artırılmış dalga (PAW) yöntemi (Blöchl, 1994; Kresse ve Joubert, 1999) ile tanımlandı ve değişim-korelasyon fonksiyonu GGA yaklaşımı içinde Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyonu kullanılarak gösterildi (Perdew vd., 1996). Dikkate alınan pseudo potansiyellerdeki değerlik elektronları için elektronik konfigürasyonlar Gd[Xe] için $4f^7 5d^1 6s^2$, Tb[Xe] için $4f^9 6s^2$, Dy[Xe] için $4f^{10} 6s^2$ ve O için $2s^2 2p^4$' tür. Hesaplamalarda düzlem dalga baz setleri için kinetik enerji kesme değeri Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri için 510 eV olarak alındı. Hegzagonal yapıdaki Re_2O_3 bileşiklerinin elektronik özelliklerinin hesaplanmasında 6x6x3 ve optik özelliklerin hesaplanmasında 9x9x9 Monkhorst-Pack (Monkhorst ve Pack, 1976) örgü ağı kullanıldı. Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları Γ (0, 0, 0), M (1/2, 0, 0), K (1/3, 1/3, 0), A (0, 0, 1/2), L (1/2, 0, 1/2) ve H (1/3, 1/3, 1/2) olarak alındı (Setyawan ve Curtarolo, 2010).

4.2. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri

Hegzagonal ilkel birim hücreye sahip Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşikleri *P-3m1* (#164) uzay grubu ile trigonal kristal ailesine aittir. Her üç bileşiğin hegzagonal yapıda birim hücresinde beş atom vardır. Bu atomlardan ikisi Gd, Dy veya Tb atomu iken diğer üçü O atomudur. Re_2O_3 (Re: Dy, Gd, Tb) bileşiklerinin hegzagonal yapıda birim hücresi Şekil 4.1' de verilmiştir. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşiklerinin hesaplanan örgü parametreleri Çizelge 4.1' de veriliyor. Çizelge 4.1' den görüldüğü gibi, GGA yaklaşımı kullanılarak hesaplanan örgü sabitlerinin deneysel değerlerden biraz küçük olduğu, ancak GGA yaklaşımı kullanılarak hesaplanan literatürdeki diğer sonuçlarla çok yakın uyum içinde olduğu görülüyor.



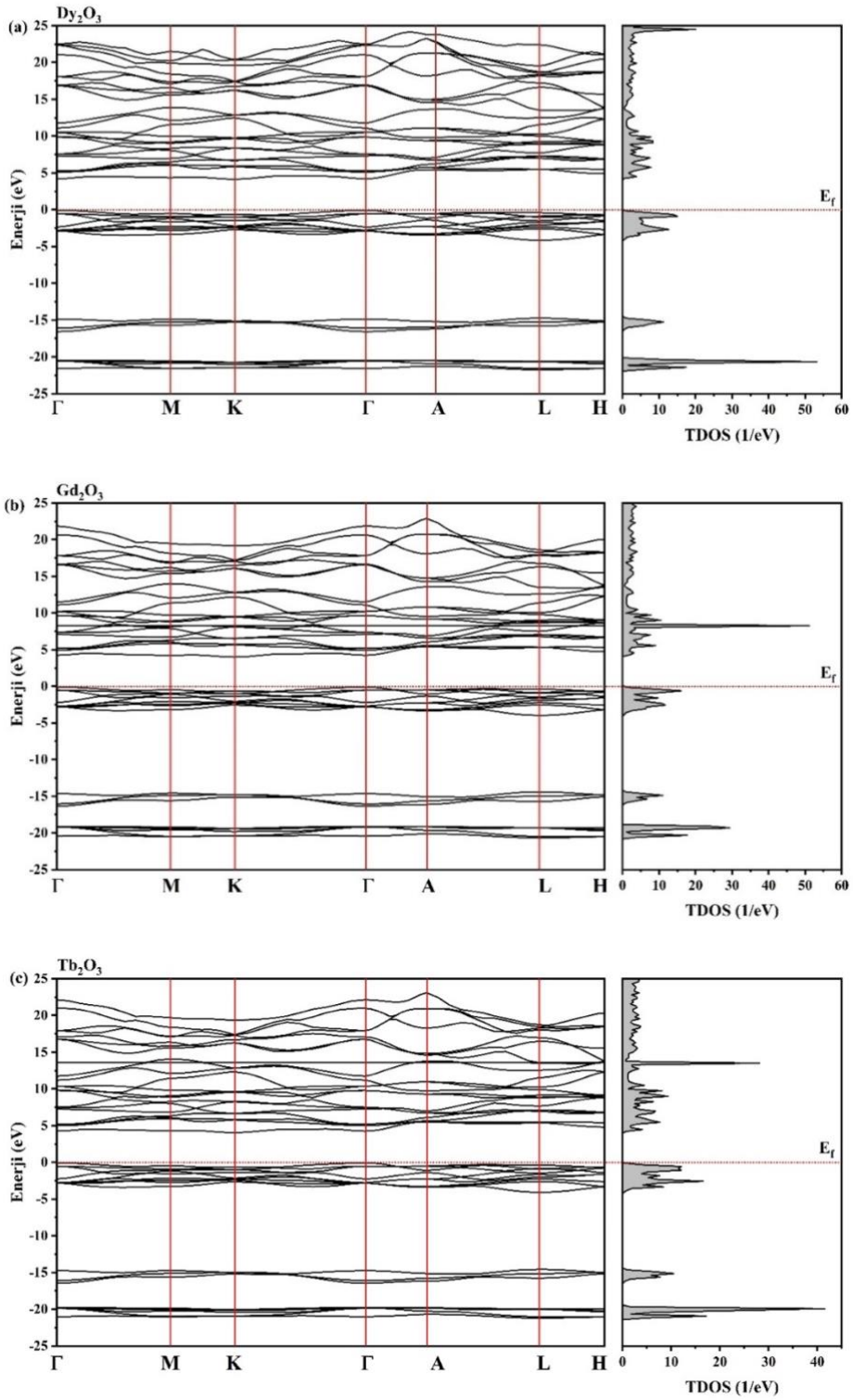
Şekil 4.1. (a) Re_2O_3(Re: Dy, Gd ve Tb) bileşiklerinin hegzagonal yapıda birim hücresi ve (b) Hegzagonal örgünün Brillouin bölgesi Γ–M–K–A–L–H ; Brilouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları

Çizelge 4.1. Re_2O_3(Re: Gd, Tb ve Dy) bileşiklerinin hegzagonal yapıda teorik ve deneysel örgü parametreleri

Kristal	Yöntem	$a(Å) = b(Å)$	c (Å)	$\alpha = \beta$	γ
Gd_2O_3	GGA(Hesap.)	3,7278	5,9339	90	120
	GGA[a]	3,7305	5,9386	90	120
	GGA[b]	3,80	5,95	90	120
	Deney[c]	3,680	5,597	90	120
Tb_2O_3	GGA(Hesap.)	3,7019	5,9030	90	120
	GGA[a]	3,7149	5,8576	90	120
	Deney[d]	3,84	6,13	90	120
Dy_2O_3	GGA(Hesap.)	3,6683	5,8634	90	120
	GGA[a]	3,6790	5,8766	90	120
	Deney[e]	3,864	6,173	90	120
	Deney[d]	3,864	6,173	90	120
	Deney[f]	3,83	6,12	90	120
	Deney[g]	3,662	5,364	90	120

(B. Wu vd., 2007)[a], (Islam vd., 2019a)[b], (F. X. Zhang vd., 2008)[c], (Foex vd., 1965)[d], (Traverse ve Foex, 1965)[e], (Badie, 1971)[f], (Sheng Jiang vd., 2013)[g]

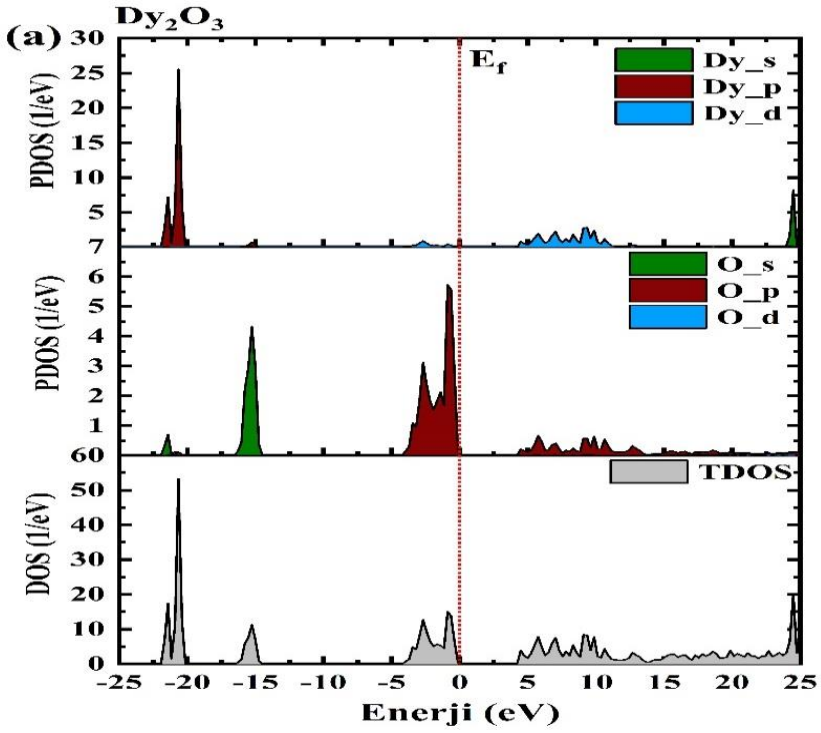
4.3. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri

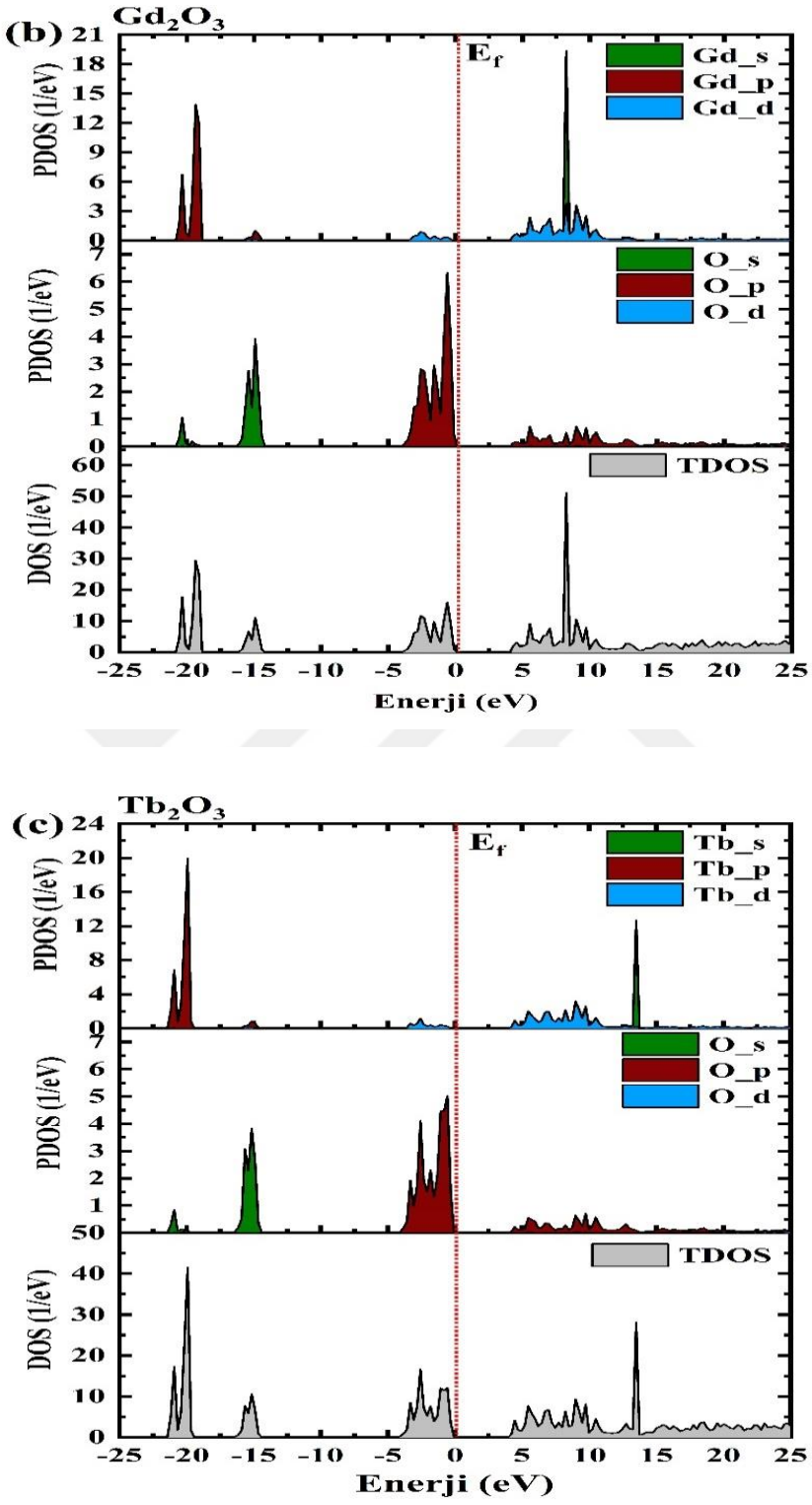


Şekil 4.2. Dy_2O_3 (a), Gd_2O_3 (b) ve Tb_2O_3 (c) bileşiklerinin hegzagonal yapıda hesaplanmış elektronik band yapıları.

Dy_2O_3 (a), Gd_2O_3 (b) ve Tb_2O_3 (c) bileşiklerinin hegzagonal yapıda hesaplanmış elektronik band yapıları Şekil 4.2' de veriliyor. Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşiklerinin valans bandının maksimum noktası Γ simetri noktasında ve iletim bandının minimum noktası K simetri noktasındadır. Dolayısıyla her üç kristalde dolaylı band aralığına sahip kristallerdir. Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşiklerinin yasak band aralıkları sırasıyla 4,164, 4,080 ve 4,112 eV olarak bulundu. Yasak band aralıkları arasında $Dy_2O_3 > Tb_2O_3 > Gd_2O_3$ şeklinde bir ilişki olduğu görülüyor.

Dy_2O_3 (a), Gd_2O_3 (b) ve Tb_2O_3 (c) bileşiklerinin hegzagonal yapıda hesaplanmış durum yoğunlukları Şekil 4.3' te veriliyor. Şekil 4.3(a), (b) ve (c)' den görüldüğü gibi -22 ile -22,5 eV arasındaki bandların Dy, Gd ve Tb atomlarının *p* orbitallerinin oluşturduğu görülüyor. -15 ile -16,5 eV arasındaki bandların ise O atomunu *s* orbitalleri tarafından oluştuğu görülüyor. 0 ile -5 eV arasındaki bandların ise O atomunun *p* orbitalleri ile Dy, Gd ve Tb atomlarının *d* orbitallerinin hibritleşmesinden kaynaklandığı görülüyor. Fermi enerji seviyesinin üstündeki iletim bandları ise yine Dy, Gd ve Tb atomlarının *d* orbitalleri ile O atomunun *p* orbitallerinin etkileşimden oluştuğu anlaşılıyor.





Şekil 4.3. Dy_2O_3 (a), Gd_2O_3 (b) ve Tb_2O_3 (c) bileşiklerinin parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunlukları (TDOS).

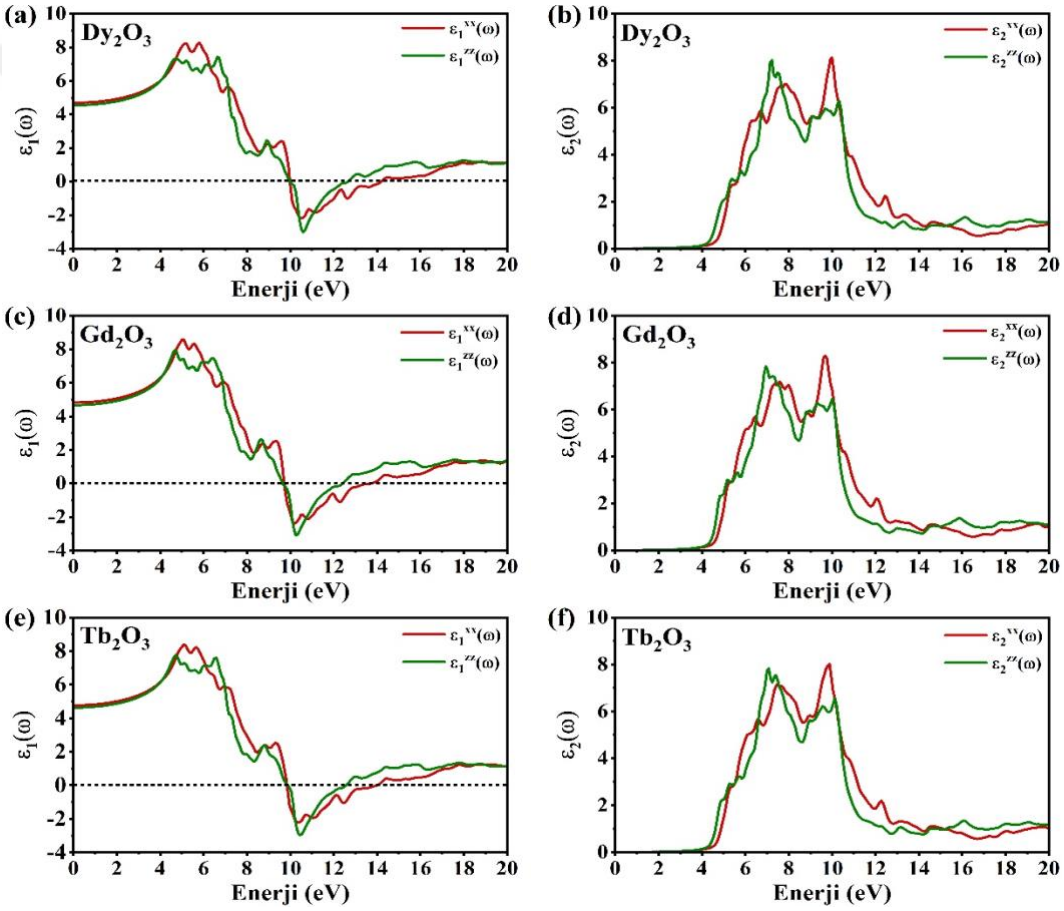
4.4. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 Bileşiklerinin Optik Özellikleri

Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşiklerinin hegzagonal yapıda hesaplanmış dielektrik fonksiyonun reel $(\varepsilon_1(\omega))$ ve sanal $(\varepsilon_2(\omega))$ kısımları Şekil 4.4' te veriliyor. Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşiklerinin simetrisinden dolayı dielektrik fonksiyonun x− ve z− yönlerinde bileşenleri vardır. Frekansa bağımlı kompleks dielektrik fonksiyonun sanal kısmı bandlar arası geçişlerle ilişkilidir yani optik soğurma ile alakalıdır. Frekansa bağımlı kompleks dielektrik fonksiyonun reel kısmı ise malzemelerin elektronik polarizasyonundan sorumludur.

Dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\varepsilon_1(\omega)$ Dy_2O_3 kristali için, x−yönünde 10,0−14,2 eV ve z−yönünde 10,0−12,6 eV enerji aralıklarında negatif değerlere sahiptir. Gd_2O_3 kristali için dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\varepsilon_1(\omega)$, x−yönünde 9,7−12,3 eV ve z−yönünde 9,7−13,6 eV enerji aralıklarında negatif değerlere sahiptir. Tb_2O_3 kristalinin dielektrik fonksiyonunun reel kısmı $\varepsilon_1(\omega)$ ise, x−yönünde 9,8−12,5 eV ve z−yönünde 9,8−13,6 eV enerji aralıklarında negatif değerlere sahiptir. Frekansa bağımlı kompleks dielektrik fonksiyonunun reel kısmının negatif olduğu bu enerji aralıklarında materyaller metalik davranış sergiler. Dielektrik fonksiyonun reel kısmının sıfır frekans limitindeki değeri materyallerin statik dielektrik sabitini verir. Şekil 4.4(a), (c) ve (e)' den görüldüğü gibi, statik dielektrik sabitinin değerleri Dy_2O_3 kristali için x−yönünde 4,69 ve z−yönünde 4,54, Gd_2O_3 kristali için x−yönünde 4,83 ve z−yönünde 4,67 ve Tb_2O_3 kristali için x−yönünde 4,76 ve z−yönünde 4,62 olarak bulundu. Elde edilen sonuçlardan statik dielektrik sabiti değerleri arasında $Gd_2O_3 > Tb_2O_3 > Dy_2O_3$ şeklinde bir sıralama olduğu görülüyor. Bu sonuçlardan, Gd' den Tb' ye doğru gidildiğinde daha küçük band aralığının daha büyük bir statik dielektrik sabiti $\varepsilon_1(0)$ değeri ürettiğini gösteriyor. Bu ters özellik Penn'in (Penn, 1962) modeli ile ilişkilendirilebilir.

Şekil 4.4 (b), (d) ve (f)' den görüldüğü gibi Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşiklerinin dielektrik fonksiyonunun sanal kısımlarının ilk kritik noktaları hem x− hem de z−yönleri için sırasıyla yaklaşık 4,14 eV, 4,04 eV ve 4,10 eV civarında gerçekleşiyor. Bu noktalar eşik enerjisi (veya temel soğurma kenarı) olarak bilinir ve valans bandının iletim bandından ayrıldığı noktalara yani, yasak band aralığına karşılık gelir. Söz konusu bu değerler enerji bandı hesaplamalarımızdan elde

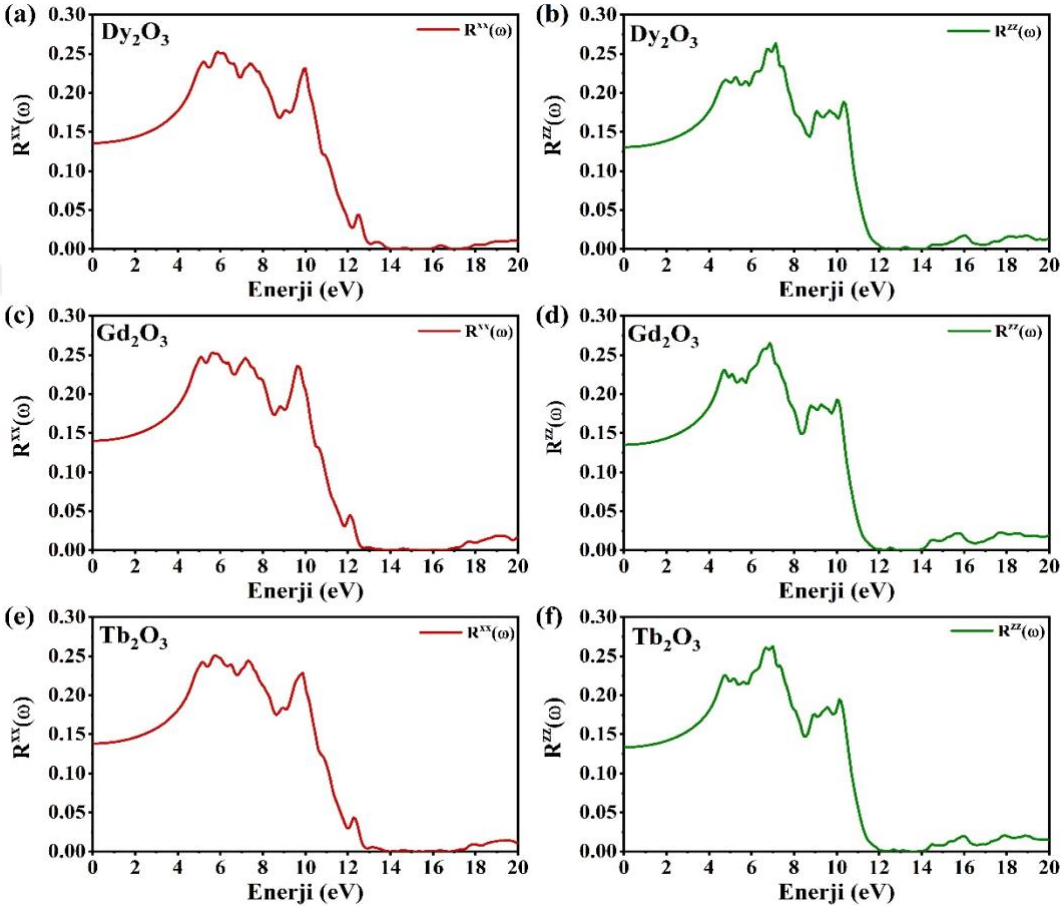
edilen sonuçlarla (4,164 eV, 4,080 eV ve 4,112 eV) tutarlıdır. Bu noktadan sonra, dielektrik fonksiyonunun sanal kısmına katkıda bulunan noktaların sayısı artıyor ve eğriler hızlı bir artış gösteriyor. $\varepsilon_2(\omega)$ eğrisindeki hızlı yükseliş, *O* atomunun değerlik elektronlarının dolu enerji durumlarından *Gd* (*Tb* veya *Dy*) atomlarının boş enerji durumlarına elektronik geçişinden kaynaklanmaktadır. Maksimum değere ulaştıktan sonra $\varepsilon_2(\omega)$ azalan bir eğilim göstererek minimum değere ulaşıyor, bunun da çeşitli geçiş ve rekombinasyon oranlarından kaynaklandığı düşünülüyor. Dielektrik fonksiyonunun sanal kısmındaki pikler valans bandından iletim bandına optik geçişleri gösteriyor.



Şekil 4.4. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşiklerinin frekansa bağlı dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları.

Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşiklerinin yansıma katsayısı grafikleri Şekil 4.5' te veriliyor. $R(0)$ değerleri (sıfır frekansta yansıtıcılık), Dy_2O_3 için x−yönünde %13,58 ve z−yönünde %13,06, Gd_2O_3 için x−yönünde %14,02 ve z−yönünde %13,50 ve Tb_2O_3 için x−yönünde %13,81 ve z−yönünde %13,34

olduğu görülüyor. Şekil 4.5 (a) ve (b)' den görüldüğü gibi, Dy_2O_3 için x ve z−yönleri için sırasıyla 0−5,14 eV ve 0−4,77 eV enerji aralıklarında foton enerjisine bağlı olarak yansıtıcılık artmaktadır. Maksimum yansıtıcılık değerleri, $(R(\omega))$, Dy_2O_3 için x−yönünde 5,83 eV' de %25,3 ve z−yönünde 7,14 eV' de %26,5 olduğu görülüyor.

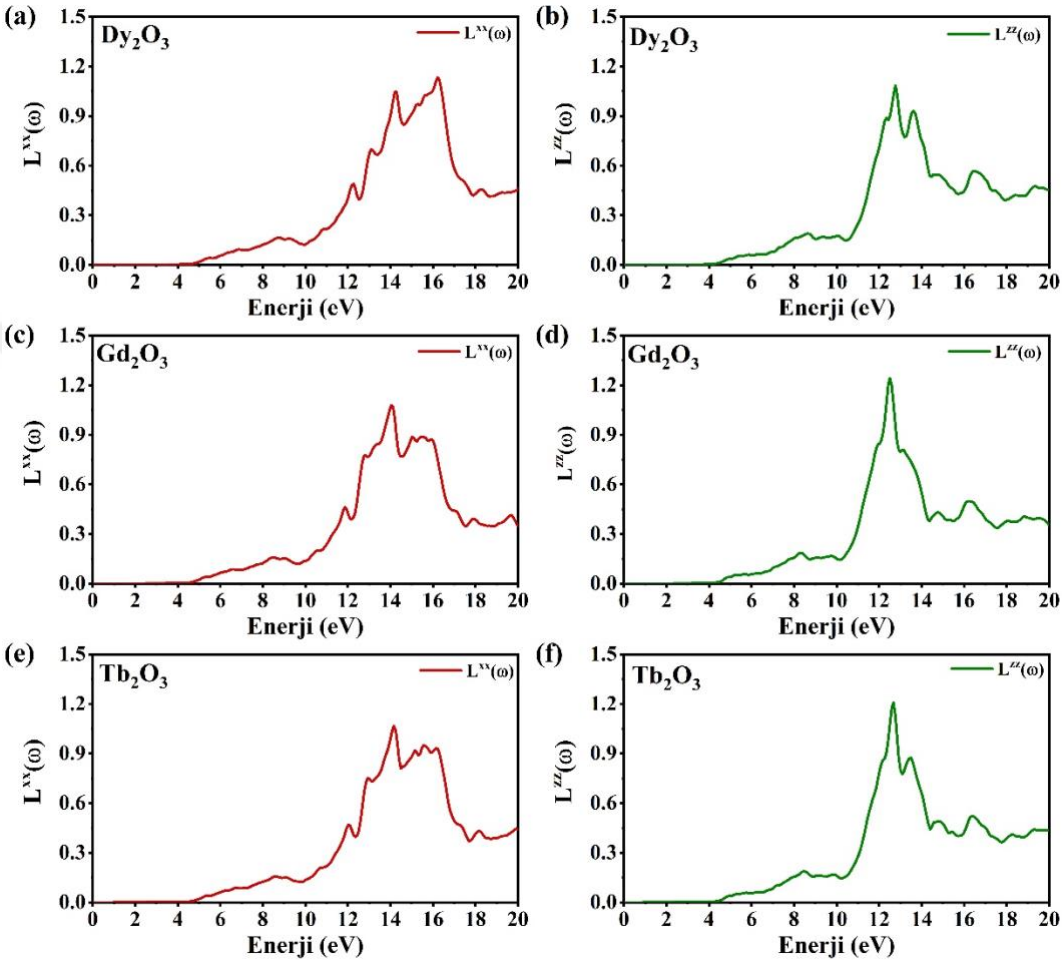


Şekil 4.5. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşiklerinin yansıtma katsayısı.

Şekil 4.5 (c) ve (d)' den, Gd_2O_3 kristalinin x ve z−yönleri için sırasıyla 0−5,14 eV ve 0−4,77 eV enerji aralıkları foton enerjisine bağlı olarak yansıtıcılığın arttığı bölgelerdir. Gd_2O_3 için maksimum yansıtıcılık değerleri x−yönünde 5,63 eV' de %25,5 ve z−yönünde 6,87 eV' de %26,5 olmaktadır.

Tb_2O_3 için x−yönünde 0−5,14 eV ve z−yönünde 0−4,77 eV enerji aralıklarında yansıtıcılık artmaktadır. Maksimum yansıtıcılık değerleri, Tb_2O_3 için x−yönünde 5,76 eV' de %25,4 ve z−yönünde 7,02 eV' de %26,6 olduğu

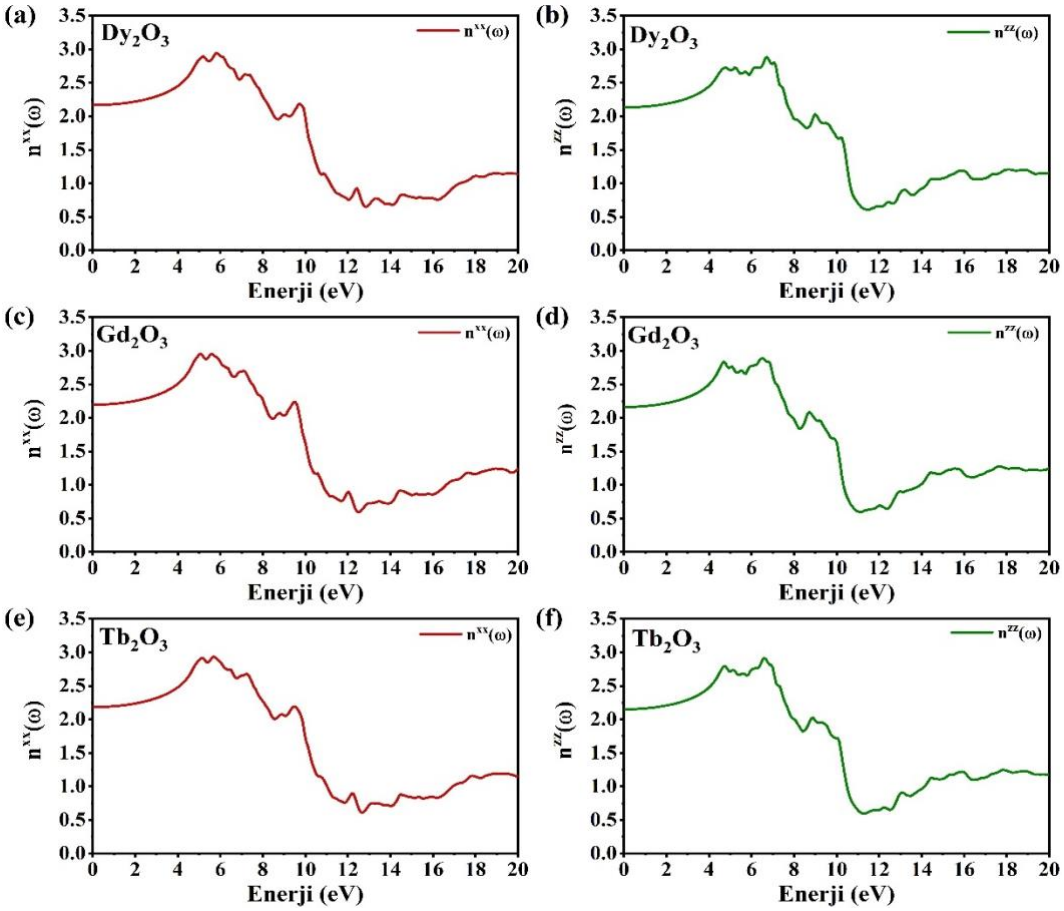
görülüyor. Her üç kristal için x−yönünde yaklaşık 12,5-16,5 eV ve z−yönünde 12,0-14,0 eV enerji aralıklarında yansıtıcılık sıfıra yaklaşmaktadır. Bu bölgeler Şekil 4.6' da görüldüğü gibi enerji kayıp fonksiyonunda plazma salınımlarının olduğu bölgelere karşılık gelmektedir.



Şekil 4.6. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşiklerinin enerji kayıp fonksiyonu.

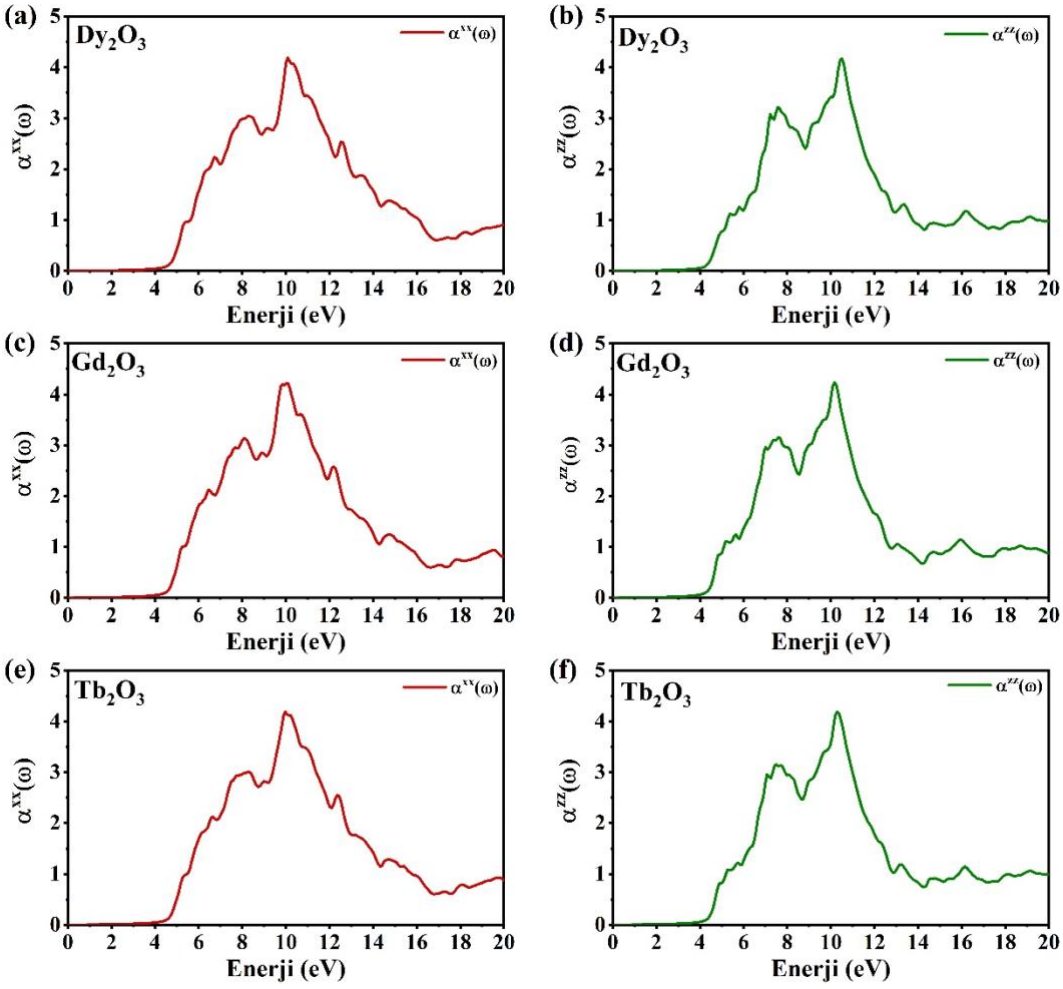
Bir ortamın veya bir malzemenin enerji kayıp fonksiyonu, $L(\omega)$, ortam veya malzeme içinde hareket eden bir elektronun enerji kaybını tanımlar. Enerji kayıp fonksiyonundaki keskin maksimumlar, plazma salınımlarının varlığıyla ilişkilidir (Koc vd., 2012). Şekil 4.6' da görüldüğü gibi $L^{xx}(\omega)$ ve $L^{zz}(\omega)$ eğrileri, Dy_2O_3 için sırasıyla 16,2 ve 12,7 eV civarında, Gd_2O_3 için sırasıyla 14,1 ve 12,5 eV civarında ve Tb_2O_3 için sırasıyla 14,1 ve 12,6 eV civarında maksimum değerlere sahiptir.

Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşikleri için hesaplanmış kırılma indisi eğrileri Şekil 4.7' de veriliyor. Kırılma indisi, ışığın boş uzaydaki hızının herhangi bir ortamdaki hızına oranıdır. Diğer bir ifadeyle ışığın herhangi bir ortamda ne kadar yavaşladığını gösteren boyutsuz bir niceliktir. Şekil 4.7' den, x− ve z−yönleri boyunca statik kırılma indisi değerleri Dy_2O_3 için $n^{xx}(0)$= 2,17 ve $n^{zz}(0)$= 2,13, Gd_2O_3 için $n^{xx}(0)$= 2,20 ve $n^{zz}(0)$= 2,16 ve Tb_2O_3 için $n^{xx}(0)$= 2,18 ve $n^{zz}(0)$= 2,15 olarak bulundu. Elde edilen sonuçlardan statik kırılma indisi değerleri arasında $Gd_2O_3 > Tb_2O_3 > Dy_2O_3$ şeklinde bir ilişki olduğu görülüyor. Şekil 4.7' den görüldüğü gibi, her üç kristal için artan foton enerjisi ile kırılma indisi artıyor. Kırılma indisi, Dy_2O_3 için x−yönünde 5,20 eV' de 2,91 ve z−yönünde 4,73 eV' de 2,73, Gd_2O_3 için x−yönünde 5,05 eV' de 2,99 ve z−yönünde 4,64 eV' de 2,87 ve Tb_2O_3 için x−yönünde 5,10 eV' de 2,94 ve z−yönünde 4,73 eV' de 2,81 maksimum değerlerine ulaşıyor.



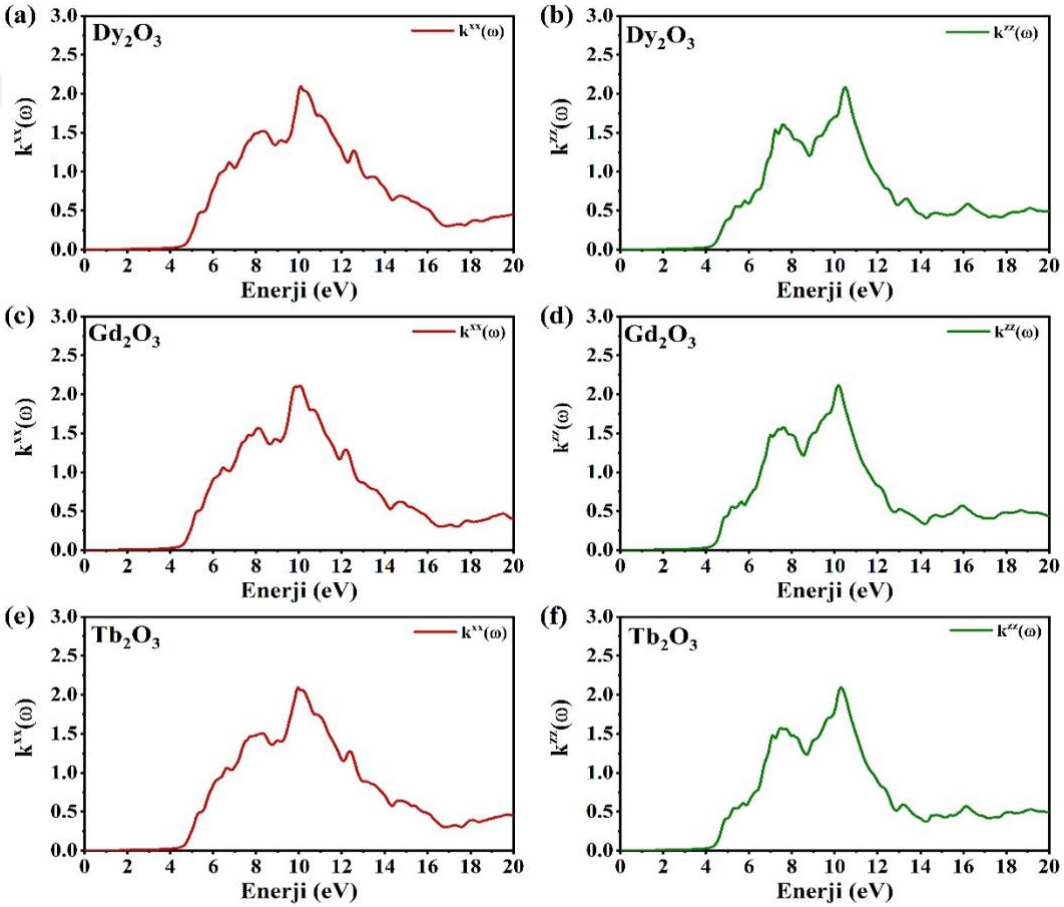
Şekil 4.7. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşiklerinin kırılma indisi.

Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 kristallerinin soğurma katsayısı grafikleri Şekil 4.8' de veriliyor. Şekil 4.8' den görüldüğü gibi, söz konusu kristallerin soğurma katsayısı grafikleri ile $\varepsilon_2(\omega)$ grafikleri birbirine benzemektedir. Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3' ün Şekil 4.8' de gösterilen optik soğurma kenarları, her iki kristal ekseni boyunca sırasıyla yaklaşık 4,14 eV, 4,04 eV ve 4,10 eV civarında gerçekleşiyor. Buna temel soğurma kenarı denir. Bu enerji konumları, en yüksek valans bandı ile en düşük iletim bandı arasındaki optik geçişler için eşik değerini verir. Şekil 4.8' de görüldüğü gibi her üç kristalde, 4,10 ila 20 eV arasında geniş bir enerji aralığını soğurma kapasitesine sahiptir. Bu bölgelerdeki farklı tepe noktaları, dolu değerlik bandı ile boş iletim bandı durumları arasındaki çeşitli elektronik geçişlere karşılık gelir.



Şekil 4.8. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşiklerinin soğurma katsayısı.

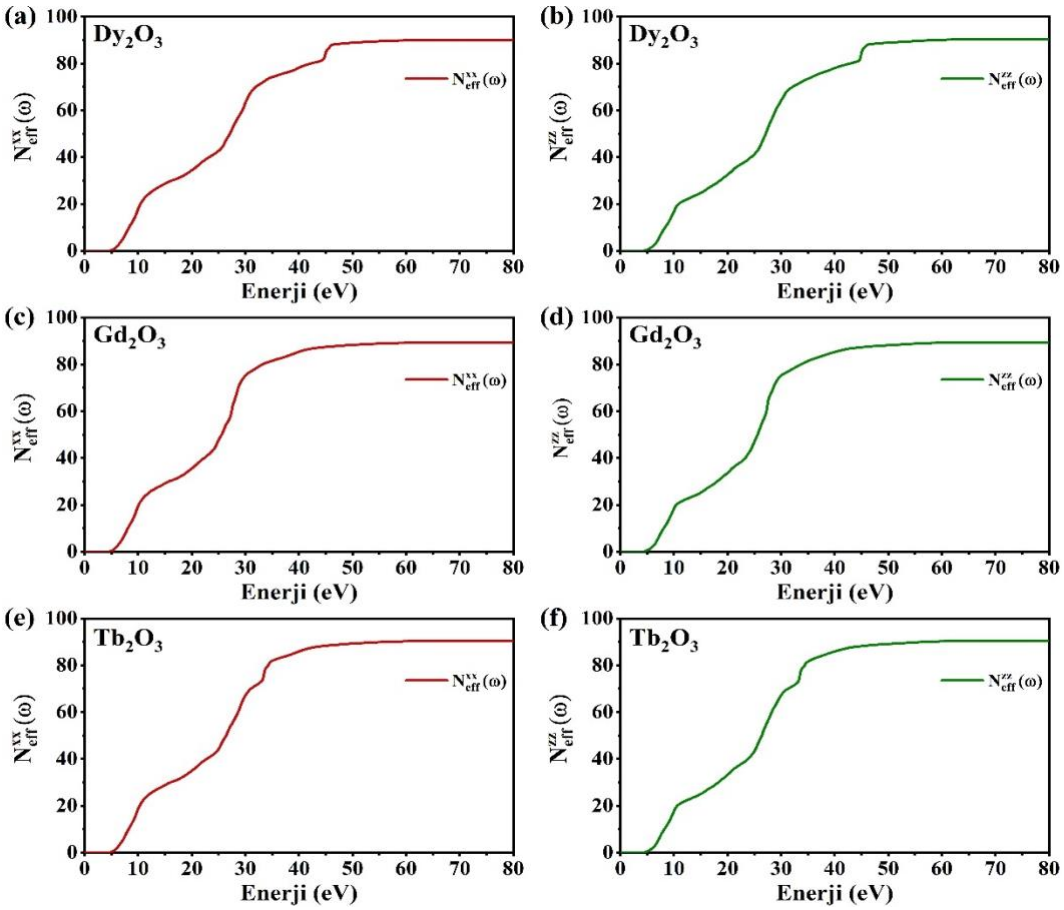
Sönüm katsayısı, gelen elektromanyetik dalganın malzemeden geçerken zayıflama miktarını belirler. Sönüm katsayısı ve soğurma katsayısı arasında doğrudan bir ilişki olduğu için her iki grafik birbirine benzemektedir. Şekil 4.9' dan görüldüğü gibi, her üç kristal içinde yaklaşık 4,10 eV den 11,0 eV' ye kadar sönüm katsayısı artıyor ve 11,0 eV' den sonra tekrar azalmaya başlıyor. Re_2O_3 bileşikleri için maksimum $k(\omega)$ değerlerinin fiziksel yorumu, malzemelerin maksimum soğurma davranışını gösterir. Şekil 4.9' dan görüldüğü gibi, $k(\omega)$, gelen elektromanyetik dalganın soğurulmasını gösteren dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\varepsilon_2(\omega)$ ile aynı eğilime sahiptir.



Şekil 4.9. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşiklerinin sönüm katsayısı.

Bandlar arası geçişlerde yer alan elektronların sayısını dikkate almanın bir başka yolu, toplam kuralını değerlendirmektir. Sonlu bir enerji aralığına kadar bandlar arası geçişe katkıda bulunan atom başına değerlik elektronlarının etkin sayısı N_{eff}, denklem (3.9) kullanılarak hesaplandı. Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşikleri için hesaplanan valans elektronlarının etkin sayısı Şekil 4.10' da

veriliyor. Görüldüğü gibi, x− ve z−yönleri boyunca her üç kristal içinde N_{eff}, yaklaşık 5,0 eV' de sıfırdır. Daha sonra x− yönünde 11,1 eV ve z−yönünde 10,3 eV' ye kadar Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 kristallerinin N_{eff} eğrileri hızlı bir artış gösteriyor. Ancak x− yönünde 11,1−24,9 eV ve z− yönünde 10,3−24,6 eV arasındaki bölgelerde her üç kristal için artış hızı biraz yavaşlıyor. Daha sonra her üç kristalin N_{eff} eğrileri, x− yönünde yaklaşık olarak 25,2−32,3 eV arasında tekrardan hızlı bir artış gösteriyor ve 32,3 eV' den sonra yavaşlayarak 46.7 eV' de doyuma ulaşıyor. Benzer şekilde z−yönünde 24,6−31,1 eV arasında hızlı bir artış görülüyor ve 31,1 eV' den sonra artış hızı azalıyor ve yaklaşık 46,2 eV' de doyuma ulaşıyor. Bu sonuçlar Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşikleri için, yaklaşık 42 eV' nin altındaki valans bandlarının bandlar arası geçişlere katkıda bulunmadığını gösteriyor.



Şekil 4.10. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşikleri için hesaplanan valans elektronlarının etkin sayısı.

Etkin optik dielektrik sabit (ε_{eff}), 0 ile E_0 enerji aralığındaki bandlar arası geçişlerin dielektrik sabitine yaptıkları katkıyı belirler.

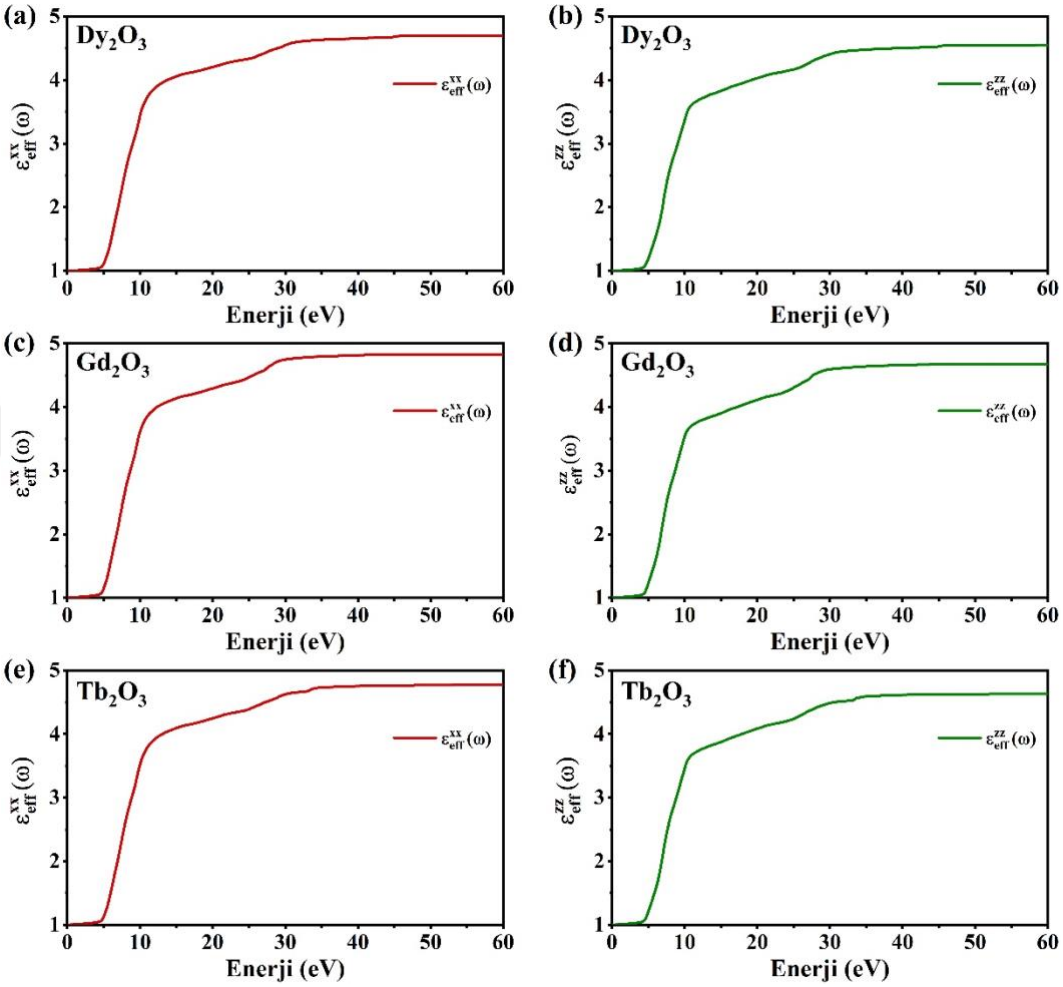
Şekil 4.11(a) ve (b)' den görüldüğü gibi, ε_{eff} eğrisi Dy_2O_3 için x− ve z−yönleri boyunca sırasıyla 0−4,74 eV ve 0−4,50 eV arasında sıfırdır. x−yönü için 4,74−11,26 eV arasında ve z−yönü için 4,50−10,62 eV arasında ε_{eff} hızlı bir artış gösteriyor. Daha sonra x−yönünde 11,26−34,56 eV arasında ve z−yönü için de 10,62−30,88 eV arasında daha düzgün ve daha yavaş bir şekilde artıyor. Dy_2O_3' nin ε_{eff} eğrisi x−yönü için 45,86 eV' de ve z−yönü için 45,75 eV' de doyuma ulaşıyor. Buradan Dy_2O_3 için ε_{eff}' e en büyük katkının 4,50 eV ile 11,50 eV arasındaki bandlar arası geçişlerden kaynaklandığını ifade edebiliriz.

Şekil 4.11(c) ve (d)' den Gd_2O_3 için, ε_{eff} eğrisi x−yönü için 0−4,75 eV arasında ve z−yönü için 0−4,38 eV arasında sıfırdır. x− yönü boyunca 4,75−11,38 eV arasında ve z−yönü boyunca 4,38−10,39 eV arasında ε_{eff} hızla artıyor. Sonra x− ve z−yönleri boyunca sırasıyla 11,38−29,78 eV arasında ve 10,39−29,42 eV arasında daha yavaş bir şekilde artıyor. Gd_2O_3 için ε_{eff} eğrisi x−yönünde 39,98 eV' de ve z−yönünde 39,34 eV' de doyuma ulaşıyor. Şekil 4.11(c) ve (d)' den görüldüğü gibi, Dy_2O_3'in ε_{eff}' ne en büyük katkı 4,38 eV ile 11,40 eV arasındaki bandlar arası geçişlerden kaynaklanmaktadır.

Tb_2O_3 durumunda ise, Şekil 4.11(e) ve (f)' den görüldüğü gibi, ε_{eff} eğrisi x− ve z−yönleri boyunca sırasıyla 0−4,74 eV ve 0−4,38 eV arasında sıfırdır. x−yönü için 4,74−11,11 eV arası ve z−yönü için 4,38−10,52 eV arası Tb_2O_3 için ε_{eff}' nin hızlı bir artış gösterdiği bölgelere karşılık gelmektedir. Daha sonra ε_{eff}, x−yönünde 11,11−33,95 eV arasında ve z−yönü için de 10,52−34,81 eV arasında daha düz ve yavaş bir şekilde artıyor. ε_{eff} eğrisi x−yönü için 40,87 eV' de ve z−yönü için 40,69 eV' de doyuma ulaşıyor. Son olarak, Şekil 4.11(e) ve (f)' den görüldüğü gibi Tb_2O_3 için ε_{eff}' e en büyük katkının 4,38 eV ile 11,11 eV arasındaki bandlar arası geçişlerden kaynaklandığı görülmektedir.

$E > E_0$ enerjisindeki geçişlerin statik dielektrik sabitine $\varepsilon(0)$, yaptığı katkıyı belirlemek için şeffaf bölgede ölçülen kırılma indisinin karesi ile ε_{eff}'in maksimum değeri ($n^2 = \varepsilon(0)$) karşılaştırılır. Eğer $\delta\varepsilon = n^2 - \varepsilon_{eff} \neq 0$ ise, $E > E_0$ geçişlerin statik dielektrik sabitine katkıda bulunduğu ifade edilir. Dy_2O_3 için

$\delta\varepsilon \approx 0{,}005$, Gd_2O_3 için $\delta\varepsilon \approx 0{,}004$ ve Tb_2O_3 için $\delta\varepsilon \approx 0{,}005$ olarak bulundu. Bu sonuçlar her üç kristal için, $E > E_0$ geçişlerinin statik dielektrik sabitine çok az katkıda bulunduğunu gösteriyor (Koc vd., 2012).



Şekil 4.11. Dy_2O_3 (a, b), Gd_2O_3 (c, d) ve Tb_2O_3 (e, f) bileşikleri için hesaplanan etkin optik dielektrik sabiti.

4.5. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 Kristallerinin Mekanik Özellikleri

Bir malzemenin mekanik özellikleri, sertlik sabitleri (veya elastik sabitler) (C_{ij}) ile değerlendirilir. C_{ij} ayrıca kristalin temel eksenleri boyunca bağlanma kuvvetlerinin doğasıyla da ilgilidir. Diğer yandan, elastik sabitler ilgili malzemelerin mekanik kararlılığı doğrulamamıza, dış kuvvetlere karşı kristalin tepkisini belirleyen çok kristal (poli kristal) elastik modülleri elde etmemize (bulk modülü, shear modülü, Young modülü ve Poisson oranı gibi), malzemelerin süneklik veya kırılganlık doğasını belirlememize, işlenebilirlik indeksi, anizotropik davranışı, sertliği vb. özelliklerini anlamamıza da yardımcı olur (Ali

vd., 2021). Dolayısıyla elastik sabitler bir malzemenin mukavemetinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar.

Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri trigonal kristal sisteme ait oldukları için $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33}, C_{44}, C_{65}$ ve C_{66} şeklinde sekiz bileşeni vardır. $C_{66} = 1/2\,(C_{11} - C_{12})$ ve $C_{14} = C_{65}$ olduğundan bağımsız bileşenlerinin sayısı altıya düşer. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler Çizelge 4.2' de veriliyor. Trigonal kristaller için mekaniksel kararlılık şartı aşağıda denklem (4.1) ile verilen Born kararlılık kriterlerini sağlamalıdır (Wang vd., 2013).

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, \quad (C_{11} + C_{12}) > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0$$
$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0, \quad (C_{11} - C_{12})C_{44} - 2C_{14}^2 > 0 \qquad (4.1)$$

Çizelge 4.2 incelendiğinde, her üç kristalin de denklem (4.1) ile verilen Born kararlılık kriterlerini sağladığı görülüyor. Bu nedenle Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 kristallerinin mekaniksel olarak kararlı olduklarını söyleyebiliriz.

Çizelge 4.2. Re_2O_3(Re: Gd, Tb ve Dy) bileşiklerinin elastik sabitleri (GPa)

Kristal	Yöntem	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}
Gd_2O_3	GGA(Hesap.)	291,4	104,5	97,1	19,1	186,4	92,9
	GGA[a]	263,0	155,5	110,6	-	174,8	53,7
Tb_2O_3	GGA(Hesap.)	297,6	104,9	100,1	21,4	191,5	96,4
Dy_2O_3	GGA(Hesap.)	305,2	105,4	100,2	21,7	194,3	99,3

(Islam vd., 2019a)

Elastik sabitler C_{11} ve C_{33}, sırasıyla [100] ($x-$ ekseni) ve [001] ($z-$ ekseni) yönleri boyunca lineer sıkıştırmaya karşı malzemenin direncini ölçer. Çizelge 4.2' den görüldüğü gibi, Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri için C_{11}' in ve C_{33}' ten daha büyük olduğu görülüyor. Buda, her üç kristalin [100] yönü boyunca sıkıştırılabilirliğinin [001] yönü boyunca sıkıştırılabilirliğinin daha güçlü olduğunu gösteriyor. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri için, elastik sabitleri arasında $Dy_2O_3 > Tb_2O_3 > Gd_2O_3$ şeklinde bir ilişki olduğu görülüyor. Yani Gd_2O_3 ve Tb_2O_3' e göre Dy_2O_3 kristalini sıkıştırabilmek için daha fazla basınç uygulamak gerekir. C_{44} elastik sabiti, kristalin [010] yönünde (100) düzlemine uygulanan teğetsel gerilime göre kayma deformasyonuna karşı direnci temsil eder

(Naher vd., 2021). Çizelge 4.2' den görüldüğü gibi, Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri için hesaplanan değerlerden C_{44} değerlerinin C_{11} ve C_{33} değerlerinden daha küçük olduğu görülüyor. Bu sonuçlardan, Re_2O_3 kristallerinin $x-$, $y-$ veya $z-$temel eksenlerinden herhangi biri boyunca tek yönlü bir gerilime kıyasla bir kesme ile daha kolay deforme olabileceği görülüyor. Literatürden bildiğimiz kadarıyla hegzagonal yapıdaki Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşiklerinin elastik özellikleri üzerine yapılmış çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Çizelge 4.2' den görüldüğü gibi, Gd_2O_3 bileşiği için bizim bulduğumuz C_{11}, C_{33} ve C_{44} değerleri, Islam ve vd. (2019) tarafından bulunan sonuçlardan daha büyüktür, ancak C_{12} ve C_{13} değerleri daha küçüktür.

Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşiklerinin bulk modülü (B), shear modülü (G), Young modülü E, makro (H_{makro}) ve mikro sertlik (H_{mikro}) değerleri elastik sabitler kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 4.3' te veriliyor. Çizelge 4.3' ten görüldüğü gibi, Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri arasında B, G ve E değeri en yüksek olan Dy_2O_3 kristalidir. Bunun sonucunda, Dy_2O_3 kristalinin daha sert olmasının yanı sıra, sıkıştırma ve plastik deformasyona karşı da en yüksek dirence sahip olduğu görülüyor. Diğer yandan, Çizelge 4.3' ten görüldüğü gibi, Gd_2O_3 bileşiği için bizim bulduğumuz B değerlerinin, Islam ve vd. (2019) tarafından bulunan B değerine çok yakın olduğu görülüyor. Ancak bizim bulduğumuz G ve E değeri Islam ve vd. (2019) tarafından bulunan sonuçlardan daha büyüktür.

B/C_{44} oranı katılar için önemli bir performans göstergesi olan işlenebilirlik indeksini tanımlar. Bir katının işlenebilirliği sertliğiyle ilişkilidir ve daha yumuşak bir katıya farklı şekil vermek daha kolaydır (Ali vd., 2021). Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri için işlenebilirlik indeksleri sırasıyla 1,59, 1,57 ve 1,54 olarak bulundu. Dolayısıyla, Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri arasında Gd_2O_3' e şekil vermek daha kolaydır.

Malzemenin sertlikleri, elastiklik ve plastiklik özellikleri ile ilgilidir. Bu çalışmada Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşiklerinin sertliklerini tahmin etmek için denklem (3.41) ve (3.42) kullanılmıştır ve bu kristallere ait makro (H_{makro}) ve mikro (H_{mikro}) sertlik değerleri Çizelge 4.3' te veriliyor. Çizelge 4.3' ten görüldüğü gibi, Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 kristallerinin hem H_{makro} hem de H_{mikro} sertlik değerleri arasında $Dy_2O_3 > Tb_2O_3 > Gd_2O_3$ şeklinde bir ilişki

olduğu görülüyor. Yani, Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri arasında en sert malzemenin Dy_2O_3 olduğu görülüyor. Literatürde sertlik değeri 10 GPa dan küçük olan malzemeler yumuşak malzeme (Liu vd., 2020), 40 GPa dan büyük olan malzemeler ise süper sert malzemeler (Haines vd., 2001) olarak ifade edilmiştir. Çizelge 4.3' ten görüldüğü gibi, Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 kristallerinin sertlik değerleri 10 GPa' dan büyük, ancak 40 GPa' dan küçük oldukları için bu malzemeler orta sertlikte malzemeler olarak tanımlanabilir.

Çizelge 4.3. Re_2O_3 (Re: Gd, Tb ve Dy) bileşiklerinin bulk modülü B (GPa), shear modülü G (GPa), Young modülü E (GPa), makro H_{makro} ve mikro sertliği H_{mikro} (GPa).

Kristal	Yöntem	B_V	B_R	B	G_V	G_R	G	E	H_{makro}	H_{mikro}
Gd_2O_3	GGA(Hesap.)	151,8	144,5	148,2	87,2	84,0	85,6	215,4	11,2	13,8
	GGA[a]	150,8	149,5	150,1	69,6	64,7	67,1	175,3		
Tb_2O_3	GGA(Hesap.)	155,2	148,1	151,7	89,9	86,4	88,2	221,6	11,6	14,3
Dy_2O_3	GGA(Hesap.)	157,3	149,8	153,6	92,9	89,3	91,1	228,2	12,2	15,1

(Islam vd., 2019a)

Pugh (Pugh, 1954) tarafından tanımlanan kriterlere göre malzemelerin sünek ($B/G > 1{,}75\ ise$) veya kırılgan ($B/G < 1{,}75\ ise$) doğası belirlenebilir. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri için hesaplanmış B/G oranları Çizelge 4.4' te veriliyor. Çizelge 4.4' ten görüldüğü gibi Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 kristallerinin B/G oranları 1,75' den küçüktür. Bu nedenle her üç bileşikte de kırılgan davranış sergiler.

Poisson oranı (ν) genellikle katının kayma deformasyonuna karşı kararlılığını temsil eder. Poisson oranın değeri normalde kararlı ve doğrusal elastik bir katı için -1 ile 0,5 arasında değişir. Poisson oranın değerinin büyük olması katının iyi bir plastikliğe sahip olduğu gösterir (Bao vd., 2019). Çizelge 4.4' ten görüldüğü gibi, Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 kristallerinin Poisson oranı 0,252 ile 0,258 arasında değişiyor ve bu değerler -1 ila 0,5 aralığındadır. Bu sonuçlar Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 kristallerinin kararlı ve doğrusal elastik katılar olduğunu gösteriyor. Genellikle katıların esas süneklik ve kırılganlık doğası Poisson oranı ν ve B/G ile değerlendirilir. Bir katı, $\nu > 0{,}26$ ve $B/G > 1{,}75$ koşullarını

sağlıyorsa sünektir, aksi halde kırılgandır. Çizelge 4.4' ten görüldüğü gibi, Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri için $\nu < 0{,}26$ ve $B/G < 1{,}75$ olması nedeniyle bu kristallerin kırılgan malzemeler oldukları görülüyor. Diğer yandan B/G oranı ve ν değeri, Islam ve vd. (2019) tarafından sırasıyla 2,23 ve 0,30 olarak bulunmuş ve sünek davranış sergilediği belirtilmiştir.

Çizelge 4.4. Re_2O_3(Re: Gd, Tb ve Dy) bileşiklerinin B/G oranı, Poisson oranı υ, kayma anizotropi faktörleri (A_1, A_2 ve A_3), sıkıştırılabilir anizotropi yüzdesi (A_{comp}), kayma anizotropi yüzdesi (A_{shear}) ve evrensel elastik anizotropi indeksi (A^U).

Kristal	Yöntem	B/G	υ	A_1	A_2	A_3	$A_C(\%)$	$A_S(\%)$	A^U
Gd_2O_3	GGA(Hesap.)	1,730	0,258	1,311	1,311	1,000	2,489	1,871	0,242
	GGA[a]	2,23	0,30						0,39
Tb_2O_3	GGA(Hesap.)	1,720	0,256	1,334	1,334	1,000	2,339	1,969	0,249
Dy_2O_3	GGA(Hesap.)	1,685	0,252	1,328	1,328	1,000	2,450	1,996	0,254

(Islam vd., 2019a)

Elastik anizotropi; faz dönüşümleri, çökelme, dislokasyon dinamikleri ve mikro çatlak oluşumu dahil olmak üzere mühendislik bilimi ve kristal fiziğinde önemli bir yere sahip olan katıların önemli fiziksel özelliklerinden biridir. Bunlar arasında mikro çatlak oluşumu, malzemenin mekanik özelliklerini etkilediği için özel bir önem taşımaktadır. Bu nedenle, malzemenin sertliğini arttırmak amacıyla mikro çatlakların oluşma mekanizmasını anlamak için elastik anizotropiyi hesaplamak oldukça önemlidir (Surucu vd., 2017). Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri için kayma (shear) anizotropik faktörleri (A_1, A_2 ve A_3), sıkıştırılabilir anizotropi yüzdesi (A_{comp}), kayma (shear) anizotropisi yüzdesi (A_{shear}) ve evrensel elastik anizotropi indeksi (A^U) değerleri hesaplandı ve Çizelge 4.4' te veriliyor. Bu elastik anizotropi indeks değerleri, $A_1 = A_2 = A_3 = 1$ ve $A_{comp} = A_{shear} = A^U = 0$ olduğunda katının elastik olarak izotropik olduğunu gösterir. Aksi halde, bu değerlerden sapma katının elastik anizotropik olduğunu ifade eder (Bao vd., 2019). Çizelge 4.4' ten görüldüğü gibi, Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri için A_3' ün değeri 1' eşit iken, A_1 ve A_2' nin değerleri 1' den farklıdır. Bu da her üç kristal için (001) düzleminin izotropik davranış sergilerken, (100) ve (010)

düzlemlerinin anizotropik davranış sergilediğini gösteriyor. Diğer yandan, Çizelge 4.4' ten görüldüğü gibi, Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri için sıkıştırma (A_{comp}) ve kaymadaki (A_{shear}) anizotropi değerlerinin sıfırdan farklı olduğu görülüyor. Ayrıca her üç kristal için de sıkıştırmadaki anizotropinin kesmedeki anizotropiden daha büyük olduğu görülüyor. Sıkıştırma modülündeki anizotropi değerleri arasında $Dy_2O_3 > Gd_2O_3 > Tb_2O_3$ şeklinde bir sıralama var iken, kayma modülündeki anizotropi değerleri arasındaki sıralama $Dy_2O_3 > Tb_2O_3 > Gd_2O_3$ şeklindedir. Diğer taraftan, Çizelge 4.4' ten görüldüğü gibi, hesaplanan evrensel elastik anizotropi indeksi değerleri sıfırdan farklıdır. Özetle, Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 kristallerinin doğada anizotropik olduğu sonucuna varılabilir. Islam ve vd. (2019) tarafından evrensel elastik anizotropi indeksi (A^U) değeri 0,39 bulunmuştur. Bu değer bizim bulduğumuz değerden daha büyüktür.

Çizelge 4.5. Re_2O_3(Re: Gd, Tb ve Dy) bileşiklerinin Debye sıcaklıkları ($\Theta_D(K)$), yoğunlukları ($\rho(g/cm^3)$, enine ($v_t(m/s)$), boyuna ($v_l(m/s)$) ve ortalama ($v_m(m/s)$) ses hızları

Kristal	Yöntem	$\Theta_D(K)$	$\rho(g/cm^3)$	$v_t(m/s)$	$v_l(m/s)$	$v_m(m/s)$
Gd_2O_3	GGA(Hesap.)	733,5	8,410	3191,1	5585,3	3545,9
Tb_2O_3	GGA(Hesap.)	738,2	8,676	3188,1	5570,6	3542,1
Dy_2O_3	GGA(Hesap.)	740,8	8,990	3183,7	5531,6	3535,5

Debye sıcaklığı (Θ_D), katıların birçok termal özelliklerini kontrol eden önemli parametrelerden biridir. Katıların termal iletkenliği, örgü titreşimi, atomlar arası bağlanma, erime sıcaklığı, termal genleşme katsayısı, fonon özgül ısısı ve elastik sabitleri gibi birçok termodinamik özellikleri Debye sıcaklığına bağlıdır. Genellikle Debye sıcaklığı daha büyük olan malzemelerde atomlar arası bağlanma kuvveti daha güçlü, erime sıcaklığı ve sertlik değerleri daha yüksektir. Debye sıcaklığı bir katıdaki en yüksek enerjili titreşim modunun uyarıldığı sıcaklıktır. Bir katının sıcaklığı, Debye sıcaklığından büyük olduğunda (yani $T > \Theta_D$) katıdaki tüm titreşim modları $\sim kB_T$ enerjisine sahiptir. Diğer yandan sıcaklık, Debye sıcaklığından düşük olduğunda (yani $T < \Theta_D$) yüksek frekanslı modların donması beklenir ve titreşim modlarının kuantum doğası ortaya çıkar. Elastik

sabitler kullanılarak hesaplanan Debye sıcaklığı, düşük sıcaklıklardaki öz ısı ölçümlerinden belirlenen sıcaklıkla aynıdır. Bunun nedeni, düşük sıcaklıklarda titreşimsel uyarımların yalnızca akustik modlardan kaynaklanmasıdır (Naher vd., 2021). Ortalama ses hızıyla orantılı olan Debye sıcaklığı Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri için denklem (3.43) kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 4.5' te veriliyor. Çizelge 4.5' ten görüldüğü gibi, Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 kristallerinin Debye sıcaklıkları arasında $Dy_2O_3 > Tb_2O_3 > Gd_2O_3$ şeklinde bir sıralama olduğu görülüyor. Bu sonuçlardan, Dy_2O_3 kristalinin Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 kristallerine göre hem atomlar arası bağlanma kuvvetinin daha güçlü olduğunu hem de erime sıcaklığı ve sertlik değerlerinin daha yüksek olduğunu söyleyebiliriz.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmasında, trigonal kristal ailesine ait hegzagonal yapıdaki Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşiklerinin yapısal, elektronik, optik ve mekanik özellikleri GGA yaklaşımı kullanılarak DFT yöntemiyle incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşiklerinin hacim ve konum optimizasyonu aynı anda yapılarak örgü parametreleri hesaplandı. Bulunan sonuçlar mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla uyumludur.
2. Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşiklerinin elektronik band yapıları hesaplandı. Her üç kristalin Brillouin bölgesindeki Γ-K simetri yönleri boyunca dolaylı yasak band aralığına sahip olduğu görüldü. Dolaylı yasak band aralığı değerleri Dy_2O_3 için 4,164 eV, Gd_2O_3 için 4,080 eV ve Tb_2O_3 için 4,112 eV olarak bulundu. Yasak band aralıkları arasında $Dy_2O_3 > Tb_2O_3 > Gd_2O_3$ şeklinde bir ilişki olduğu görülüyor.
3. Toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafiklerinden -22 ile -22,5 eV arasındaki bandların Dy, Gd ve Tb atomlarının *p* orbitallerinin oluşturduğu görülüyor. -15 ile -16,5 eV arasındaki bandların ise O atomunun *s* orbitalleri tarafından oluştuğu görülüyor. Fermi enerji seviyesinin hemen altındaki 0 ile -5 eV arasındaki valans bandlarının ise O atomunun *p* orbitalleri ile Dy, Gd ve Tb atomlarının *d* orbitallerinin hibritleşmesinden kaynaklandığı görülüyor. Fermi enerji seviyesinin üstündeki iletim bandları ise yine Dy, Gd ve Tb atomlarının *d* orbitalleri ile O atomunun *p* orbitallerinin etkileşimden oluştuğu anlaşılıyor.
4. Hegzagonal yapıdaki Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşiklerinin frekansa bağlı komleks dielektrik fonksiyonu hesaplandı. Dielektrik fonksiyonun sanal kısmından Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşiklerinin soğurma kenarı sırasıyla yaklaşık 4,14 eV, 4,04 eV ve 4,10 eV olarak belirlendi. Bu değerler her üç bileşiğin elektronik band yapısı grafiklerinden belirlenen yasak band aralığı değerleriyle uyumludur.
5. Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşiklerinin dielektrik fonksiyonun reel kısmından statik dielektrik sabiti değerleri belirlendi. Elde edilen sonuçlardan statik dielektrik sabiti değerleri arasında $Gd_2O_3 > Tb_2O_3 > Dy_2O_3$ şeklinde bir ilişki olduğu görülüyor.

6. Dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları yardımıyla 0-20 eV enerji aralığında yansıma, enerji kayıp fonksiyonu, kırılma, soğurma ve sönüm katsayısı gibi optik özellikler hesaplandı.
7. Trigonal yapıdaki Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşiklerinin ikinci mertebeden elastik sabitleri hesaplandı ve her üç kristalin de mekaniksel olarak kararlı olduğu belirlendi.
8. Dy_2O_3, Gd_2O_3 ve Tb_2O_3 bileşikleri için hesaplanan ikinci mertebeden elastik sabitleri kullanılarak polikristal elastik modülleri (bulk modülü, shear modülü ve Young modülü gibi) hesaplandı.
9. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşiklerinin H_{makro} ve H_{mikro} sertlik değerleri hesaplandı. Hesaplanan sertlik değerleri arasında $Dy_2O_3 > Tb_2O_3 > Gd_2O_3$ şeklinde bir ilişki olduğu görülüyor. Hesaplanan sertlik değerlerinden her üç kristalin de orta sertlikte malzemeler olduğu değerlendirildi.
10. B/G ve Poisson oranı ν değerlerinden Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşiklerinin kırılgan malzemeler oldukları belirlendi.
11. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri için shear anizotropik faktörleri (A_1, A_2 ve A_3), sıkıştırılabilir anizotropi yüzdesi (A_{comp}), kayma (shear) anizotropisi yüzdesi (A_{shear}) ve evrensel elastik anizotropi indeksi (A^U) değerleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar, Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşiklerinin doğada anizotropik olduklarını gösteriyor.
12. Gd_2O_3, Tb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşiklerinin Debye sıcaklıkları hesaplandı. Debye sıcaklıkları arasında $Dy_2O_3 > Tb_2O_3 > Gd_2O_3$ sıralaması olduğu görülüyor.

Bu çalışmada, trigonal kristal ailesine ait hegzagonal yapıdaki Re_2O_3 (Re: Gd, Tb ve Dy) kristallerinin elektronik band yapısı GGA yaklaşımı kullanılarak hesaplandı. Re_2O_3 kristallerinin yasak enerji aralığını deneysel değerlere daha yakın bulabilmek için GGA+U veya kuazi-parçaçık yaklaşımı (GW) gibi yaklaşımlarda kullanılabilir. Ayrıca bu hesaplamalarda Gd, Tb, Dy ve O atomlarının d ve f elektronları arasındaki yüksek korelasyon dikkate alınabilir ve bu korelasyonu daha iyi tanımlayan yöntemler kullanılarak da bu hesaplamalar tekrardan yapılabilir.

KAYNAKLAR

Akbaş, S. (2020). *TiC, ZrC ve SiC Bileşiklerinin Mekanik, Termodinamik ve Nötronik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi.* Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 94s,]. Ankara.

Akkuş, H. (2007). *SbSI Kristalinin Elektronik Ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulaması.* Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 113s., Adana.].

Ali, M. A., Hossain, M. M., Islam, A. K. M. A., Naqib, S. H. (2021). Ternary boride Hf_3PB_4: Insights into the physical properties of the hardest possible boride MAX phase. *Journal of Alloys and Compounds*, *857*. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158264

Aliabad, H. R., Hosseini, S., Kompany, A., Youssefi, A., Kakhki, E. A. (2009). Optical properties of pure and transition metal-doped indium oxide. *Physica Status solidi (b)*, *246*(5), 1072-1081.

Almuqrin, A. H., Hanfi, M. Y., Sayyed, M. I., Mahmoud, K., Al-Ghamdi, H., Aloraini, D. A., Albarzan, B. (2022). The role of Tb_2O_3 in enhancement the properties of the La_2O_3–P_2O_5 glass system: Mechanical and radiation shielding study. *Boletin de la sociedad espanola de ceramica y vidrio*, *61*(6), 595-603.

Alresheedi, F. (2021). Structure and spectroscopic ellipsometry studies of nanocrystalline Dy_2O_3 thin films deposited on Al_2O_3 wafers by electron beam evaporation technique. *Journal of Materials Research and Technology*, *12*, 2104-2113.

Altay, M. (2014). *$M_{n+1}AX_n$(M=İlk Geçiş Elementleri, A=A Grup Elementleri, X=C veya N,n=1,2,3) Tür Bileşiklerin Yapısal Elektronik, Elastik, Titreşimsel ve Termodinamik Özelliklerinin Ab-İnitio Yöntemlerle İncelenmesi.* Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 163s,]. Ankara.

Assadi, M. H., ve Hanaor, D. A. (2013). Theoretical study on copper's energetics and magnetism in TiO_2 polymorphs. *Journal of Applied Physics*, *113*(23).

Atou, T., Kusaba, K., Tsuchida, Y., Utsumi, W., Yagi, T., Syono, Y. (1989). Reversible B-type-A-type transition of Sm2O3 under high pressure.

Materials Research Bulletin, *24*(9), 1171-1176.

Badie, J. M. (1971). *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de I Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques*, *273*, 932-934.

Bai, L. G., Liu, J., Li, X. D., Jiang, S., Xiao, W. S., Li, Y. C., Tang, L. Y., Zhang, Y. F., Zhang, D. C. (2009). Pressure-induced phase transformations in cubic Gd_2O_3. *Journal of Applied Physics*, *106*(7). https://doi.org/Artn 073507 10.1063/1.3236580

Bao, W., Liu, D., Li, P., Duan, Y. (2019). Structural properties, elastic anisotropies and thermal conductivities of tetragonal LnB_2C_2 (Ln = Rare Earth) compounds from first-principles calculations. *Ceramics International*, *45*(2), 1857-1867. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.077

Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, *50*(24), 17953.

Born, M., ve Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln ii Ann. In: Phys.

Burtch, N. C., Heinen, J., Bennett, T. D., Dubbeldam, D., Allendorf, M. D. (2018). Mechanical properties in metal–organic frameworks: emerging opportunities and challenges for device functionality and technological applications. *Advanced Materials*, *30*(37), 1704124.

Burve, R., Serga, V., Krūmiņa, A., Poplausks, R. (2020). Preparation and characterization of nanocrystalline gadolinium oxide powders and films. *Key Engineering Materials*, *850*, 267-272.

Candela, M., Aguado, F., González-Lavín, J., Gonzalez, J., Valiente, R. (2021). Modification of the spectroscopic properties of Tb_2O_3 phosphor under the high-pressure phase transitions sequence. *Journal of Alloys and Compounds*, *859*, 157899.

Chang, W. H., Lee, C. H., Chang, Y. C., Chang, P., Huang, M. L., Lee, Y. J., Hsu, C. H., Hong, J. M., Tsai, C. C., Kwo, J. R. (2009). Nanometer-Thick Single-Crystal Hexagonal Gd_2O_3 on GaN for Advanced Complementary Metal-Oxide-Semiconductor Technology. *Advanced Materials*, *21*(48), 4970-4974.

Chen, G., Peterson, J. R., Brister, K. E. (1994). An Energy-Dispersive X-Ray-Diffraction Study of Monoclinic Eu_2O_3 under Pressure. *Journal of Solid State Chemistry*, *111*(2), 437-439. https://doi.org/DOI 10.1006/jssc.1994.1250

Cramer, C. J., ve Bickelhaupt, F. (2003). Essentials of computational chemistry. *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION IN ENGLISH-*, *42*(4), 381-381.

Dakhel, A. (2001). Optical constants of evaporated gadolinium oxide. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, *3*(6), 452.

Delice, S., Isik, M., Gasanly, N. M. (2018). Characterization of trap centers in Gd_2O_3 nanoparticles by low temperature thermoluminescence measurements. *Optik*, *158*, 237-242.

Deligoz, E., ve Ozisik, H. (2015). Mechanical and dynamical stability of TiAsTe compound from ab initio calculations. *Philosophical Magazine*, *95*(21), 2294-2305. https://doi.org/10.1080/14786435.2015.1056854

Deligöz, E. (2007). *Bazı İkili (CdS, CdSe, CdTe, CdF2, AlBi, BBi) Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik, ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab İnitio Yöntemle İncelenmesi* Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara].

Erkişi, A. (2015). *Bazı ABO_3 Tipi Perovskite Yapıdaki Oksit Kristallerin Yapısal, Mekanik, Elektronik ve Manyetik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile İncelenmesi* Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Doktora tezi, 162s].

Filippetti, A., ve Bachelet, G. (2005). Pseudopotential Method.

Foex, M., ve Traverse, J. P. (1966). Polymorphism of rare earth sesquioxides at high temperatures. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr*, *89*(2), 184-205.

Foex, M., Traverse, J. P., Coutures, J. P. (1965). *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de I Academie des Sciences*, *260*, 3670-3673.

Grosse, F., Watahiki, T., Braun, W. (2010). Rare earth oxide alloys and stacked layers: An ab initio study. *Thin Solid Films*, *518*(16), 4747-4749.

Guo, Q. X., Zhao, Y. S., Jiang, C., Mao, W. L., Wang, Z. W. (2008). Phase transformation in Sm_2O_3 at high pressure: In situ synchrotron X-ray

diffraction study and ab initio DFT calculation. *Solid State Communications*, *145*(5-6), 250-254. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.11.019

Guo, Q. X., Zhao, Y. S., Jiang, C., Mao, W. L., Wang, Z. W., Zhang, J. Z., Wang, Y. J. (2007). Pressure-induced cubic to monoclinic phase transformation in erbium sesquioxide Er2O3. *Inorganic Chemistry*, *46*(15), 6164-6169. https://doi.org/10.1021/ic070154g

Haines, J., Leger, J. M., Bocquillon, G. (2001). Synthesis and design of superhard materials.pdf. *Annu. Rev. Mater. Res.*, *31*, 1-23.

Hao, J., Li, Y. W., Wang, J. S., Ma, C. L., Huang, L. Y., Liu, R., Cui, Q. L., Zou, G. T., Liu, J., Li, X. D. (2010). Experimental Determinations of the High-Pressure Crystal Structures of Ca_3N_2. *Journal of Physical Chemistry C*, *114*(39), 16750-16755. https://doi.org/10.1021/jp105861y

Haynes, P. D. (1998). *Ab Initio Quantum-Linear Scaling Methods in Mechanical Computing.* Cambirdge Üniversty. Doctoral Thesis,]. Cambridge.

Horoz, S., ve Güngör, S. Nadir Toprak Elementleri Oksitlerinin Elektronik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi: AB İnitio Yöntemi.

Ibáñez, J., Blázquez, O., Hernández, S., Garrido, B., Rodríguez-Hernández, P., Muñoz, A., Velázquez, M., Veber, P., Manjón, F. J. (2018). Lattice dynamics study of cubic Tb_2O_3. *Journal of Raman Spectroscopy*, *49*(12), 2021-2027.

Islam, M., Rajak, P., Bhattacharyya, S. (2019a). Ab initio calculation insights into the structural, elastic and mechanical properties of high-k dielectric gadolinium oxide (Gd_2O_3). *Applied Physics A*, *125*(11). https://doi.org/10.1007/s00339-019-3060-4

Islam, M., Rajak, P., Bhattacharyya, S. (2019b). Ab initio calculation insights into the structural, elastic and mechanical properties of high-k dielectric gadolinium oxide (Gd_2O_3). *Applied Physics A*, *125*, 1-6.

Ivas, T., Grundy, A., Povoden, E., Zeljkovic, S., Gauckler, L. J. (2010). Experimental phase diagram determination and thermodynamic assessment of the Gd_2O_3–CoO system. *Acta materialia*, *58*(12), 4077-4087.

Jiang, S., Bai, L. G., Liu, J., Xiao, W. S., Li, X. D., Li, Y. C., Tang, L. Y., Zhang, Y. F., Zhang, D. C., Zheng, L. R. (2009). The Phase Transition of Eu_2O_3 under High Pressures. *Chinese Physics Letters*, *26*(7). <Go to ISI>://WOS:000268157100059

Jiang, S., Liu, J., Li, X. D., Bai, L. G., Xiao, W. S., Zhang, Y. F., Lin, C. L., Li, Y. C., Tang, L. Y. (2011). Phase transformation of Ho_2O_3 at high pressure. *Journal of Applied Physics*, *110*(1). https://doi.org/Artn 013526
10.1063/1.3603027

Jiang, S., Liu, J., Lin, C., Bai, L., Zhang, Y., Li, X., Li, Y., Tang, L., Wang, H. (2013). Structural transformations in cubic Dy_2O_3 at high pressures. *Solid state communications*, *169*, 37-41.

Jiang, S., Liu, J., Lin, C. L., Bai, L. G., Xiao, W. S., Zhang, Y. F., Zhang, D. C., Li, X. D., Li, Y. C., Tang, L. Y. (2010). Pressure-induced phase transition in cubic Lu_2O_3. *Journal of Applied Physics*, *108*(8). https://doi.org/Artn 083541 10.1063/1.3499301

Jiang, S., Liu, J., Lin, C. L., Bai, L. G., Zhang, Y. F., Li, X. D., Li, Y. C., Tang, L. Y., Wang, H. (2013). Structural transformations in cubic Dy_2O_3 at high pressures. *Solid State Communications*, *169*, 37-41. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2013.06.027

Karakaya, Ç. 2014 G. *Kramers-kronig dönüşümleri kullanılarak yarıiletken ince filmlerin optik parametrelerinin belirlenmesi* Fen Bilimleri Enstitüsü].

Koc, H., Mamedov, A. M., Deligoz, E., Ozisik, H. (2012). First principles prediction of the elastic, electronic, and optical properties of Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 compounds. *Solid State Sciences*, *14*(8), 1211-1220. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.06.003

Koroglu, U., Cabuk, 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.

Kresse, G., ve Furthmüller, J. (1996a). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, *6*(1), 15-50.

Kresse, G., ve Furthmüller, J. (1996b). Efficient iterative schemes for ab initio

total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B, 54*(16), 11169.

Kresse, G., ve Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B, 47*(1), 558.

Kresse, G., ve Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B, 59*(3), 1758.

Ledbetter, H. (1977). Elastic properties of zinc: A compilation and a review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data, 6*(4), 1181-1203.

Liu, B., Liu, B. B., Li, Q. J., Li, Z. P., Yao, M. G., Liu, R., Zou, X., Lv, H., Wu, W., Cui, W., Liu, Z. D., Li, D. M., Zou, B., Cui, T., Zou, G. T. (2011). High-pressure Raman study on CeO_2 nanospheres self-assembled by 5 nm CeO_2 nanoparticles. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, *248*(5), 1154-1157. https://doi.org/10.1002/pssb.201000807

Liu, D., Lei, W. W., Li, Y. W., Ma, Y. M., Hao, J., Chen, X. H., Jin, Y. X., Liu, D. D., Yu, S. D., Cui, Q. L., Zou, G. T. (2009). High-Pressure Structural Transitions of Sc_2O_3 by X-ray Diffraction, Raman Spectra, and Ab Initio Calculations. *Inorganic Chemistry*, *48*(17), 8251-8256. https://doi.org/10.1021/ic900889v

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. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.003

Lonappan, D., Chandra Shekar, N., Sahu, P. C., Kumarasamy, B., Bandyopadhyay, A., Rajagopalan, M. (2008). Cubic to hexagonal structural transformation in Gd_2O_3 at high pressure. *Philosophical magazine letters*, *88*(7), 473-479.

Lonappan, D., Shekar, N. V. C., Ravindran, T. R., Sahu, P. C. (2010). High-pressure phase transition in Ho_2O_3. *Materials Chemistry and Physics*, *120*(1), 65-67. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.10.022

Meyer, C., Sanchez, J. P., Thomasson, J., Itie, J. P. (1995). Mossbauer and Energy-Dispersive X-Ray-Diffraction Studies of the Pressure-Induced Crystallographic Phase-Transition in C-Type Yb_2O_3. *Physical Review B,*

51(18), 12187-12193. https://doi.org/DOI 10.1103/PhysRevB.51.12187

Monkhorst, H. J., ve Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, *13*(12), 5188-5192. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188

Naher, M. I., Afzal, M. A., Naqib, S. H. (2021). A comprehensive DFT based insights into the physical properties of tetragonal superconducting Mo_5PB_2. *Results in Physics*, *28*. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104612

Niu, H. (2018). First-Principle Investigation of Structural, Elastic, Electronic and Thermal Properties of Dysprosium Hafnate Oxides. ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition,

Nye, J. (1957). Physical Properties of Crystals. Clarendon Pres. In: Oxford, 315s.

Okoye, C. (2003). Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of KNbO3 in the paraelectric cubic phase. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *15*(35), 5945.

Othman, M. s. (2009). *Bazı Yarı İletkenlerin Elektronik, Elastik ve Optik Özelliklerinin Ab İnitio Metodu ile İncelenmesi.* Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 138s,]. Ankara.

Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T., Joannopoulos, a. J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, *64*(4), 1045.

Pedersen, H., ve Ojamäe, L. (2006). Towards Biocompatibility of RE_2O_3 Nanocrystals− Water and Organic Molecules Chemisorbed on Gd_2O_3 and Y_2O_3 Nanocrystals Studied by Quantum-Chemical Computations. *Nano letters*, *6*(9), 2004-2008.

Penn, D. R. (1962). Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors. *Physical Review*, *128*(5), 2093-2097. https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.2093

Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, *77*(18), 3865.

Pugh, S. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic

properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45*(367), 823-843.

Saghrouni, H., Jomni, S., Belgacem, W., Elghoul, N., Beji, L. (2015). Temperature dependent electrical and dielectric properties of a metal/Dy_2O_3/n-GaAs (MOS) structure. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *29*, 307-314.

Setyawan, W., ve Curtarolo, S. (2010). High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational materials science*, *49*(2), 299-312.

Shaaban, K., Saddeek, Y., Aly, K. (2018). Physical properties of pseudo quaternary $Na_2B_4O_7$–SiO_2–MoO_3–Dy_2O_3 glasses. *Ceramics International*, *44*(4), 3862-3867.

Shi, Y.-J., Du, Y.-L., Chen, G. (2013). First-principles study on the elastic and electronic properties of hexagonal ε-Fe_3N. *Computational materials science*, *67*, 341-345.

Shiri, H. M., Ehsani, A., Behjatmanesh-Ardakani, R. (2018). Electrochemical deposition and plane-wave periodic DFT study on Dy_2O_3 nanoparticles and pseudocapacitance performance of Dy_2O_3/conductive polymer nanocomposite film. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *93*, 632-643.

Sikarwar, S., Yadav, B., Sonker, R. K., Dzhardimalieva, G., Rajput, J. K. (2019). Synthesis and characterization of highly porous hexagonal shaped CeO_2-Gd_2O_3-CoO nanocomposite and its opto-electronic humidity sensing. *Applied Surface Science*, *479*, 326-333.

Snetkov, I., Starobor, A., Palashov, O., Balabanov, S., Permin, D., Rostokina, E. (2021). Thermally induced effects in a faraday isolator on terbium sesquioxide (Tb_2O_3) ceramics. *Optical Materials*, *120*, 111466.

Söderlind, F., Pedersen, H., Petoral Jr, R. M., Käll, P.-O., Uvdal, K. (2005). Synthesis and characterisation of Gd_2O_3 nanocrystals functionalised by organic acids. *Journal of colloid and interface science*, *288*(1), 140-148.

Steckel, J. A., ve Sholl, D. (2009). *Density Functional Theory*. John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken.

Surucu, G., Kaderoglu, C., Deligoz, E., Ozisik, H. (2017). Investigation of structural, electronic and anisotropic elastic properties of Ru-doped WB2 compound by increased valence electron concentration. *Materials Chemistry and Physics*, *189*, 90-95.

Şimşek, Ş. (2008). $AgNbO_3$ VE $AgTaO_3$ Kristallerinin Elektronik Band Yapısı Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*.

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

Tang, M., Lu, P., Valdez, J. A., Sickafus, K. E. (2006). Ion-irradiation-induced phase transformation in rare earth sesquioxides (Dy_2O_3,Er_2O_3,Lu_2O_3). *Journal of Applied Physics*, *99*(6). https://doi.org/Artn 063514
10.1063/1.2184433

Traverse, J. P., ve Foex, M. (1965). *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de I Academie des Sciences*, *161*, 149-152.

Ugwah-Oguejiofor, C. J., Okoli, C. O., Ugwah, M. O., Umaru, M. L., Ogbulie, C. S., Mshelia, H. E., Umar, M., Njan, A. A. (2019). Acute and sub-acute toxicity of aqueous extract of aerial parts of Caralluma dalzielii NE Brown in mice and rats. *Heliyon*, *5*(1), e01179.

Wang, W., Wang, R., Zhang, W., Xing, L. L., Xu, Y. L., Wu, X. H. (2013). A computer study and photoelectric property analysis of potassium-doped lithium niobate single crystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *15*(34), 14347-14356. https://doi.org/10.1039/c3cp51994e

Warshaw, I., ve Roy, R. (1961). Polymorphism of the rare earth sesquioxides1. *The Journal of Physical Chemistry*, *65*(11), 2048-2051.

Wasiq, M., Nadeem, M., Mahmood, K., Warsi, M. F., Khan, M. A. (2015). Impact of metal electrode on charge transport behavior of metal-Gd_2O_3 systems. *Journal of Alloys and Compounds*, *648*, 577-580.

Wu, B., Zinkevich, M., Aldinger, F., Wen, D. Z., Chen, L. (2007). Ab initio study on structure and phase transition of A- and B-type rare-earth sesquioxides $Ln(_2)O(_3)$ (Ln = La-Lu, Y, and Sc) based on density function theory.

Journal of Solid State Chemistry, *180*(11), 3280-3287. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.09.022

Wu, Y., Ran, G., Zhou, W., Lv, D., Ye, C., Li, N., Shen, Q., Yang, P. (2018). Phase evolution and microstructure characteristics of Mo-based Tb_2O_3-Dy_2O_3 composites synthesized by ball milling and sintering. *Advanced Powder Technology*, *29*(2), 359-366.

Wu, Z.-j., Zhao, E.-j., Xiang, H.-p., Hao, X.-f., Liu, X.-j., Meng, J. (2007). Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles. *Physical review B*, *76*(5), 054115.

Yu, H. S., Li, S. L., Truhlar, D. G. (2016). Perspective: Kohn-Sham density functional theory descending a staircase. *The Journal of chemical physics*, *145*(13).

Yusa, H., Tsuchiya, T., Sata, N., Ohishi, Y. (2009). High-Pressure Phase Transition to the Gd_2S_3 Structure in Sc_2O_3: A New Trend in Dense Structures in Sesquioxides. *Inorganic Chemistry*, *48*(16), 7537-7543. https://doi.org/10.1021/ic9001253

Zhang, F. X., Lang, M., Wang, J., Becker, U., Ewing, R. (2008). Structural phase transitions of cubic Gd_2O_3 at high pressures. *Physical review B*, *78*(6), 064114.

Zhang, F. X., Lang, M., Wang, J. W., Becker, U., Ewing, R. C. (2008). Structural phase transitions of cubic $Gd_{(2)}O_{(3)}$ at high pressures. *Physical Review B*, *78*(6). https://doi.org/ARTN 064114. 10.1103/PhysRevB.78.064114

Zhou, A. (2012). Hohenberg–Kohn theorem for Coulomb type systems and its generalization. *Journal of Mathematical Chemistry*, *50*(10), 2746-2754. https://doi.org/10.1007/s10910-012-0061-3

Zinkevich, M. (2007). Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progress in Materials Science*, *52*(4), 597-647. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.002

Zou, X., Gong, C., Liu, B., Li, Q., Li, Z., Liu, B., Liu, R., Liu, J., Chen, Z., Zou, B. (2011). X-ray diffraction of cubic Gd_2O_3/Er under high pressure. *Physica Status solidi (b)*, *248*(5), 1123-1127.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sedat DURMAN

Doğum Yeri ve Tarihi :

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Yünücüyıl Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi. : Hakkari Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı

Yabancı Diller : İngilizce

İLETİŞİM

E-Posta Adaresi. :