

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BaTiO₃' İN YÜKSEK BASINÇ ALTINDAKİ YAPISAL FAZ
GEÇİŞLERİ

Ayşegül AZİLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR
NİSAN 2014

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BaTiO₃' İN YÜKSEK BASINÇ ALTINDAKİ YAPISAL FAZ
GEÇİŞLERİ

Ayşegül AZİLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Sıtkı EKER

KIRŞEHİR
NİSAN 2014

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından **FİZİK** Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR

metin

Üye Doç. Dr. Sıtkı EKER

[Signature]

Üye Yrd. Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK

[Signature]

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../04/2014

Doç. Dr. Mahmut YILMAZ

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ayşegül AZİLİ

BaTiO₃' İN YÜKSEK BASINÇ ALTINDAKİ YAPISAL FAZ GEÇİŞLERİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ayşegül AZİLİ

Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nisan 2014

ÖZET

Sabit basınç altında kuantum mekaniği simülasyon tekniği kullanılarak BaTiO₃'nin basınca dayalı yapısal faz geçişi çalışıldı ve hidrostatik basınç uygulayarak BaTiO₃'nin tetragonal P4mm kristal yapıdan kübik Pm-3m yapıya yapısal faz geçişi olduğu bulundu. BaTiO₃'nin faz geçiş basıncı tespit edildi ve bulunan bu geçiş basıncı, daha önce tahmin edilen geçiş basınç değerlerinden farklı ve yeni bir geçiş basıncıdır. Ayrıca basınca dayalı bu faz dönüşümü toplam enerji hesaplamaları kullanılarak incelendi ve hem ortam koşullarındaki fazı hem de yüksek basınç fazı için BaTiO₃'nin örgü parametreleri, bulk modülü, bulk modülünün basınca göre türevi ve denge enerjileri elde edildi. Bu çalışmada bulunan geçiş basınç parametreleri ve hacimsel parametreler daha önce elde edilen hesaplamalarla iyi bir uyum içindedir.

Bilim Kodu:

Anahtar kelimeler: Yüksek basınç, faz geçişi, hücre parametreleri, bulk modülleri.

Sayfa Adedi: 50

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Sıtkı EKER

STRUCTURAL PHASE TRANSFORMATION OF BaTiO₃ AT HIGH PRESSURE

(Master's Thesis)

Ayşegül AZİLİ

Ahi Evran University

Institute of Science

April 2014

ABSTRACT

We study the pressure induced phase transition of BaTiO₃ using a constant pressure ab initio technique and predict the structural phase transformation from the tetragonal P4mm structure to a cubic Pm-3m type structure with the application of hydrostatic pressure. The transition pressure of BaTiO₃ is predicted and we find a new transition pressure, which is different from the previously proposed transition-pressures. Furthermore, we study this phase transition using the total energy calculations, and the lattice constants, the bulk modulus, the pressure derivative of the bulk modulus, and equilibrium energies are obtained for both low and high pressure phases. Our predicted transition parameters and bulk properties are in good agreement with the previous first principle calculations.

Science Code:

Key Words: High pressure, phase transition, lattice parameter, bulk modulus.

Number of Pages: 50

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. SİTKİ EKER

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, çalışmanın her safhasında manevi desteğini de benden hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Sıtkı EKER' e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca benim bu günlere gelmemde büyük bilgi ve tecrübeleriyle katkı sağlayan Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans tez çalışmam süresince maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen canım aileme de en kalbi duygularıyla şükranlarımı sunarım.

Ayşegül AZİLİ

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	V
ABSTRACT	VI
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	X
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ferroelektrik Kristaller	2
1.2. Ferroelektrik Kristallerin Sınıflandırılması	3
1.3. Yapısal Faz Geçişleri.....	4
1.4. Kristal Malzemelerde Basıncın Sebep Olduğu Faz Geçişleri	5
1. 5. Faz Dönüşümleri	8
1. 6. Kristal Örgü Sistemleri.....	9
1. 7. BaTiO ₃	14
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	15
3. MATERYAL VE METOD	19
3. 1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT).....	19
3. 2. Temel Fizik.....	20
3. 3. Hohenberg-Kohn Teorisi.....	22
3. 4. Kohn-Sham Ansatz.....	26
3. 5. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Gga).....	28
3. 6. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Lda).....	28
3. 7. Faz Geçişlerinin Sınıflandırılması.....	30

3. 8. Genel Termodinamik Kararlılık	32
3. 9. Durum Eşitliği	33
3. 10. BaTiO ₃ ' nin Basınç Altındaki Yapısal Faz Geçişleri	34
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	50

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1. 1. Üç Boyutta 14 Örgü Tipi.....	12
Tablo 1. 2. Üç Boyutta Uzay Grupları.....	13
Tablo 4. 1. BaTiO ₃ ' nin gözlenen fazları, örgü parametreleri ve kesirli atomik koordinatları.....	40
Tablo 4. 2. BaTiO ₃ ' nin Gözlenen Fazları, Örgü Parametreleri, B_0 ve B'_0 Değerleri.....	41
Tablo 4. 3. Dengedeki örgü parametreleri, geçiş basıncı, bulk modülü ve bulk modülünün türevi.....	44

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. 1. Elmas örs hücresinin şematik gösterimi.....	8
Şekil 3. 1. Kohn-Sham teoreminin temsili gösterimi.....	27
Şekil 4. 1. Sabit-basınç kuantum mekaniği simülasyonu, basınç-hacim grafiği.....	36
Şekil 4. 2. BaTiO ₃ 'nin tetragonal P4mm fazından kübik Pm-3m fazına dönüşüm evrimi (Oluşum safhaları).....	37
Şekil 4. 3. BaTiO ₃ 'nin tetragonal P4mm fazından kübik Pm-3m fazına dönüşüm evrimi (Oluşum safhaları).....	38
Şekil 4. 4. 8 GPa' da zamanın fonksiyonu (simulasyon adımları) olarak, hücre uzunlukları değişimi (A, B ve C [001], [010] ve[001] yönleri).....	39
Şekil 4. 5. 8 GPa' da zamanın fonksiyonu (simulasyon adımları) olarak α , β , γ açılarının değişimi (α , β , γ açıları sırasıyla; A ve B, A ve C, B ve C hücre vektörleri arasındaki açılardır).....	39
Şekil 4. 6. BaTiO ₃ 'nin tetragonal P4mm ve kübik Pm-3m fazlarının, hacmin bir fonksiyonu olarak hesaplanmış enerji değerleri.....	41
Şekil 4. 7. BaTiO ₃ 'nin tetragonal P4mm ve kübik Pm-3m fazlarının, basıncın bir foksiyonu olarak hesaplanmış entalpileri.....	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
EOS	Durum eşitliği
DAC	Elmas-Örs Hücresi
SIESTA	Katı ve moleküllerin dinamik ve elektronik yapı hesabını yapan bir ab-initio metot
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
Ab-initio	Temel İlkeler Dayanan
KPLOT	Hücre parametreleri ve uzay grubu hakkında detaylı bilgi sağlayan program
H-K	Hohenberg ve Kohn Teorisi
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
DZP	Double-Zeta Polarizasyon
CG	Koordinat Optimizasyonu
GS	Alt Durum Yoğunluğu
G	Serbest Enerji
E	Enerji
E_0	Taban Durum Enerjisi
E_{xc}	Değişim-Korelasyon Enerjisi
E_{tot}	Toplam İç Enerji
F	Serbest enerjinin minimum değeri
H	Entalpi
V	Hacim
U	Potansiyel
T	Sıcaklık
V_{xc}	Korelasyon Potansiyeli
S	Entropi
K	Sıkıştırılabilirlik
α	Termal Genleşme
P	Basınç
P_t	Geçiş Basıncı

C_p	Isı Kapasitesi
$\mathbf{a}$	Örgü sabitleri
T_c	Curie sıcaklık noktası
$\vec{T}$	Öteleme Vektörü
Ψ	Dalga Fonksiyonu
$\mathbf{N}$	Uzaysal Değişken
Q	Çekirdek Yüğü
$\mathbf{R}$	Çekirdek Konumu
B_0	Bulk Modülü
B'_0	Bulk Modülünün Türevi
$n(r)$	Elektron yoğunluğu
$U(r_i, r_j)$	Elektron-elektron etkileşmesi
$V(r_i)$	Dış potansiyel
$V_{eff}(r)$	Efektif (etkin) potansiyel

1. GİRİŞ

Baryum titanat (BaTiO_3), perovskite yapıda olan ferroelektrik bir malzemedir. Çok katmanlı kapasitörler, termistörler, optoelektronik cihazlar, elektromekanik dönüştürücüler ve bellek depolama gibi endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Perovskitler katı hal fiziği ve malzeme bilimi açısından çok ilgi çekici özelliklere sahiptir. Bu malzemeler sıcaklık veya basınç altında faz geçişine uğrarlar dolayısıyla geçiş basınç değerinde veya geçiş sıcaklık değerinde tüm fiziksel özellikleri değişir. BaTiO_3 çevresel koşullardaki basınç değerinde, sıcaklığın fonksiyonu olarak bir çok faz geçişine dönüşmektedir. Yaklaşık 193K sıcaklığında BaTiO_3 rhombohedral yapıdan orthorhombic yapıya, 280K sıcaklığında orthorhombic yapıdan rhombohedral yapıya ve son olarak da 395K de tetragonal yapıdan cubic yapıya geçmektedir (Jona ve Shirane, 1962).

Yüksek basınç, termodinamik bir değişken olan sıcaklık gibi maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen önemli bir niceliktir. Basınç uygulayarak ferroelektrik perovskitler gibi malzemeleri araştırmak uygun bir metottur. İzotermal sıkıştırmada basıncın artmasıyla bu faz geçişleri sırasıyla meydana gelerek ferroelektrik özellik ortadan kalkmaktadır. Aynı durum sıcaklığın artmasıyla elde edilir. Bu faz geçişi bir çok deneysel teknik kullanılarak yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Bununla beraber yapısal faz geçiş mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Örneğin faz geçişlerindeki ısının etkileriyle karşılaştırılırsa basınç altındaki faz geçişlerinde bazı spesifik özellikler ortaya çıkmaktadır ve faz geçiş derecesi birinci mertebeden ikinci mertebeye doğru kaymaktadır. Faz geçişleri sadece sıcaklığa ve basınca göre olduğu gibi nano ölçekte, malzemenin nano-parçacık büyüklüğünün değişimine göre de olmaktadır. Parçacık büyüklüğü belirli bir nanometre altına düştüğü zaman çevresel koşullarda BaTiO_3 'ün tetragonal fazdan cubic faza geçtiği bulunmuştur (Lomax ve ark. 2012). Bu ferroelektrik perovskitler çok ilginç özelliklere sahip bileşikler olmasına rağmen basınç altındaki davranışlarıyla ilgili özellikle kristalografik veriler ve durum eşitliği (EOS) gibi çok az şey bilinmektedir. Bu bilgilere sahip olmak için basınç altındaki davranışın çok iyi anlaşılması gerekir.

Bu çalışmada BaTiO_3 perovskite kristal malzemesinin basınç etkisiyle tetragonal - $P4mm$ 'den kübik - $Pm3m$ fazına geçişi, temel kuantum mekaniksel yöntemler (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, DFT) kullanılarak bilgisayar ortamında simülasyon tekniği ile incelendi. Basınca dayalı faz dönüşümü toplam enerji hesaplamaları kullanılarak faz geçiş basıncı tespit edildi. Hem tetragonal - $P4mm$ fazı hem de yüksek basınç fazı için BaTiO_3 'ün örgü parametreleri, bulk modülü, bulk modülünün basınca göre türevi ve denge enerjileri elde edildi. Başlangıç fazı olarak aldığımız kristal-yapı tetragonal yapıda olup elektriksel özellik olarak ferroelektrik faza sahiptir ve yüksek basınç cubic faz ise paraelektrik fazdır.

1. 1. Ferroelektrik Kristaller

Dielektrik kristal teorisinde ortaya çıkan ana problemler iletken olmayan materyallerde dış elektrik alanın etkisiyle meydana gelen kutuplanma ile ilgilidir. Normal dielektriklerde ölçülebilen kutuplanma değeri uygulanan elektrik alanın büyük olmasına rağmen çok küçüktür. Bu nedenle, kutuplanmanın elastik, optik ve termal davranışı gibi kristalin fiziksel özellikleri ölçüldüğünde çok küçük olacaktır. Bununla beraber doğada bir çok kristall normal dielektriklerde ölçülen değerlerin bir çok katı büyüklüğünde kutuplanma özelliği göstermektedir. Bu kristal tarafından sergilenen bu fiziksel olaylara alışıldığı üzere ferroelektrik denir. Bu isimlendirmenin nedeni tarihsel bir neden olup ferromanyetizmadaki olaylara benzediği için ferroelektrik ismi verilmiştir. Bu benzetme esasen görünüşte olan bir benzetmedir.

Ferromanyetik materyaller kendiliğinden manyetizasyona sahip materyallerdir ve manyetik alan ile manyetizasyonu birbirine bağlayan histerisis etkisi gösterirler. Ferroelektrik kristaller de aynı şekilde kendiliğinden elektrik kutuplaşmasına sahiptirler ve elektrik alanını kutuplanmaya bağlayan histerisis etkisi gösterirler. Çoğunlukla bu özellik belli bir sıcaklık aralığında kendini gösterir ve belli bir sıcaklık noktasının üstünde bu özellik kaybolarak normal bir

dielektrik davranışı sergilerler. Bu geçiş sıcaklığının değerine curie sıcaklık noktası denir ve T_c ile gösterilir.

Bu ferroelektrik kristallerin bir kısmıyla yapılan detaylı çalışmalar sadece dielektrik teori açısından değil fakat kristalografi, kristal kimyası, termodinamik ve elektrik mühendisliği gibi alanlarda pratik uygulaması açısından da önemli özellikler oraya koymuştur. Tipik ferroelektriklere verilebilecek örnekler şunlardır; KH_2PO_4 (Potasyum dihidrojen fosfat), $BaTiO_3$ (Baryum titanat) ve $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (Sodyum potasyum tartarat tetrahidrat).

Bir ferroelektrik kristal bir dış alanın olmadığı durumda bile elektrik dipol moment gösterir. Ferroelektrik fazda kristalin pozitif yük merkezi ile negatif yük merkezi çakışık değildir. Ferroelektrik durumunda kutuplanmanın elektrik alana göre bir histeris eğrisi verir. Oysa normal dielektrik durumdaki bir kristal uygulanan elektrik alanın artırılmasıyla veya azaltılmasıyla histeris eğrisi vermez.

Bazı kristallerde ise uygulanabilecek maksimum şiddetteki elektrik alan altında dahi sahip olduğu ferroelektrik dipol moment değişmez. Bu kristallerde ancak sıcaklık değiştiği zaman kalıcı dipol momentler değişir. Bu tür kristallere pyroelektrik kristaller denir.

Ferroelektrik özellik genellikle belli bir sıcaklık üstünde kaybolur. Bu sıcaklığa geçiş sıcaklığı denir. Geçiş sıcaklığın üstünde bu kristale paraelektrik denir (Jona ve Shirane, 1962).

1. 2. Ferroelektrik Kristallerin Sınıflandırılması

Ferroelektrik özellik gösteren kristaller geçiş sıcaklığında veya curie T_c sıcaklığında düşük sıcaklık kutuplu durumdan yüksek sıcaklık kutuplu olmayan duruma geçer. Yüksek sıcaklıkta ısısal hareketler ferroelektrik düzeni bozma eğilimindedir. Bazı ferroelektrik kristallerde curie geçiş sıcaklığı noktası yoktur.

Bunun nedeni bu kristallerin ferroelektrik fazı terk etmeden önce kaynama derecesine ulaşmalarıdır.

Ferroelektrik kristaller iki ana grupta sınıflandırılabilirler; düzenli-düzensiz (order-disorder) ve yer değiştirmeli (displacive). Eğer paraelektrik fazla atomik yer değiştirmeler kutuplu olmayan bölgede titreşim yapıyorsa yer değiştirmeli faz geçişinden sonra atomik yer değişmelerin titreşimleri kutuplu bölge civarında olacaktır. Eğer paraelektrik fazda yer değiştirmeler çift kuyu veya çoklu kuyu konfigürasyonları bölgesinde ise düzenli-düzensiz faz geçişi sonucunda yer değiştirmeler bu potansiyel kuyuların daha düzenli bir konfigürasyonunda olacaktır.

Ferroelektrik faz geçişleri düşük frekanslı optik fonon modlarının dinamik davranışı cinsinden de karakterize edilebilmektedir. Eğer düşük frekanslı bir moda sahip fonon faz geçişi anında kristal içinde ilerliyor ise geçiş yer değiştirmeli geçiştir. Eğer düşük frekanslı mod sadece difüzyon yapıyorsa gerçekte henüz fonon oluşmamış demektir. Fakat sadece düzenli düzensiz sistemin potansiyel kuyuları arasında büyük genlikli sıçrama hareketi yapıyordur. Dolayısıyla bu düzenli-düzensiz faz geçişidir. Perovskit bir kristal malzeme olan BaTiO_3 yer değiştirme sınıfına aittir.

1. 3. Yapısal Faz Geçişleri

Sıcaklık veya basıncın değişmesiyle bir kristal yapıdan diğerine geçmesi, kristaller için genel olarak bilinen bir olgudur. Mutlak sıfır sıcaklıkta kararlı A kristal yapısı genellikle mümkün olan yapıların içinden iç enerjisi en düşük olandır. Düşük atomik hacim sıkı paketlenmiş yapıyı veya metalik yapıyı tercih edeceğinden A kristal yapısının seçimi basıncın etkisiyle değişecektir. Örneğin, hidrojen ve xenon aşırı yüksek basınç altında metalik olurlar.

Başka bir B kristal yapısı A yapısından daha düşük frekanslı fonon spektrumuna sahip olabilir. Eğer sıcaklık arttırılırsa B yapısındaki fononlar A

yapısındaki fononlardan daha yüksek uyarılmış duruma sahip olacaklardır. Bu durumda entropi artacağından sıcaklığın değişmesiyle B yapısının entropisi A yapısının entropisinden yüksek olacaktır. Böylece sıcaklığın artmasıyla kararlı yapı ancak A yapısından B yapısına dönüşerek mümkün olacaktır. Bir T sıcaklığında kararlı yapı $F = U - TS$ ile verilen serbest enerjinin minimum değeriyle belirlenir. Eğer $F_A(T_C) = F_B(T_C)$ eşitliğini sağlayan bir T_C sıcaklığı var ise A yapısından B yapısına bir faz geçişi olur.

Mutlak sıfır sıcaklıkta çoğu kez birçok yapı yaklaşık olarak aynı iç enerjiye sahiptir. Bununla birlikte fonon dağılım fonksiyonu bu yapılar için birbirinden farklıdır. Fonon enerjileri bir atomun en yakınındaki atom sayısına ve düzenleniş şekline duyarlı olduğu için kristal yapısı değiştiği zaman bu niceliklerde değişir.

Ferroelektrik geçişler yapısal faz dönüşümünün bir alt grubudur. Yani yapısal faz dönüşümüyle kristal örgü yapısı değiştiği zaman, sürekli dielektrik kutuplanmanın ortaya çıkmasıyla meydana gelen faz geçişidir. Ferroelektrikler genellikle yüksek dielektrik sabitine sahip olmaları ve sıcaklığa bağlı olarak değişimleri, piezoelektrik, pyroelektrik ve elektrooptik etkilere sahip olmasından dolayı teorik ve teknik açıdan çok ilgi çekici kristallerdir.

1. 4. Kristal Malzemelerde Basıncın Sebep Olduğu Faz Geçişleri

Basınç, sıcaklık gibi önemli bir termodinamik parametredir. Aslında atomlar arası ve moleküller arası mesafeleri azaltmak için fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemler basınçla, sıcaklıktan daha geniş bir aralıkta sıkıştırılabilirler. Yüksek basınç altında yapılan bilimsel araştırmalar organik ve inorganik maddelerin atomik ve moleküler etkileşimleri hakkındaki temel anlayışımızı değiştirmiş ve ortam koşullarında malzemelerin özelliklerinde yeni anlayışlar sağlamıştır.

Deneysel çalışmalarda özellikle elmas-örs hücresinin (DAC) kullanılması, modern üçüncü nesil senkrotron ışınının geliştirilmesi ve kuantum mekanik

hesaplamalardaki kuramsal gelişmeler nedeniyle yüksek basınçta maddenin yapısının incelenmesi hızla gelişen bir alan olmuştur. Yüksek basınç bilimi fizik sınırlarının dışına taşarak biyoloji üzerinde de büyük etkiler yapmaktadır. Gezegenlerin iç katmanlarında var olan yüksek basınç ve yüksek sıcaklık şartlarında bulunan maddeler de lazer-ısıtma teknolojisi ile deneysel olarak araştırılabilmektedir. Güneş sistemindeki maddenin çoğunluğu 10 GPa'nın üstünde bir basınca ve gezegenlerin yüzeyinde bulunan çok küçük bir kısmı da 0,1 MPa basınca maruz kalmasından dolayı yüksek basınç bilimi birincil öneme sahiptir. Sonuç olarak yüksek basınç altında maddenin yapısı ile ilgili bilgiler yıldızların ve gezegenlerin iç derinliklerindeki davranışlarını anlamak için önemlidir.

Basınç altındaki maddenin yapısı hem teknolojik hem de temel bilim açısından önemlidir. Örneğin; düşük ve yüksek sıcaklık süper iletkenlikle ilgili sınırları anlamak için süper iletken malzemelerle ilgili yüksek basınç deneyleri yapılmaktadır. Bu deneyler, basıncın değişmesiyle elektrik ve manyetik özelliklerin nasıl değiştiği ölçülerek yapılmaktadır. Katı hal kimyasında hem kristal yapıların oluşumunu düzenleyen temel prensipleri anlamak hem de verilen sıcaklık ve basınç koşullarında onların yapılarını tahmin etmek için yüksek basınç deneyleri yapılmaktadır. Yüksek basınç ve sıcaklık gibi ekstrem koşullardaki maddenin temel yapısıyla ilgili araştırmalar kuantum mekanik hesaplamalardaki son gelişmeleri test etmek için paha biçilmez bir yöntem olmuştur.

Yüksek basınç bilimine olan büyük ilginin biri de yeni egzotik özelliklere sahip malzemeler sentezlemeyle alakalı olanıdır. Bu sentezlenmeye çalışılan egzotik malzemeler ortam koşullarında kristalleşen malzemelerden olmayıp daha çok yer kabuğunun derinliklerinde büyük doğa olayları sonucu oluşabilecek malzemelerdir.

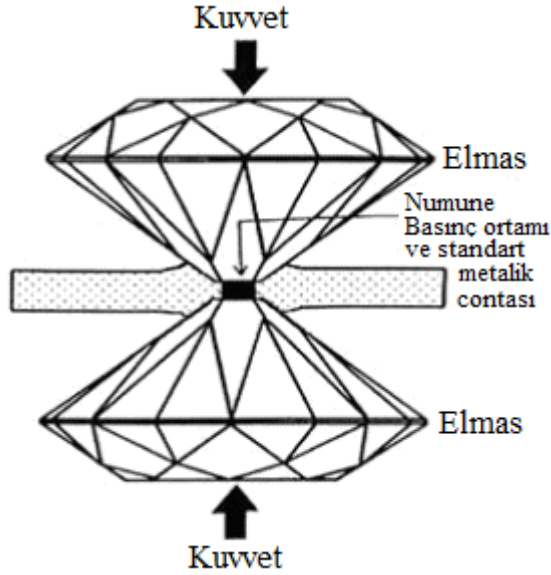
Bir malzemenin özellikleri, bileşimine ve kristal yapısına bağlı olduğundan, yüksek basınçla yeni özelliklere sahip malzeme elde etmek temel olarak şu anlama gelir; belli bir bileşime sahip bir maddeyi kapalı bir kaba

kapatmak ve malzemenin aynı bileşiminin ancak ortam koşullarında bulunan yapısından farklı bir kristal yapı veya fazını elde etmek için bu kaba basınç uygulamak. Malzemenin yüksek basınca maruz kaldığında kristal yapısının ve simetrisinin değişmesi, basınca bağlı yapısal faz dönüşümü olarak ifade edilir. Yüksek basınç fazı, basınç kaldırıldıktan sonra da ortam koşullarında geri kazanılabilir. Böylelikle yarı kararlı fazların ortam koşullarında bulunmasının yolu açılır. Bunun en dikkat çekici örneği elmadır. Elmas, hekzagonal grafitin yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında karbon atomlarının tetrahedral yapıya dönüşmüş halidir. Grafitle aynı ortam koşullarına sahip olan elmas, karbon atomunun yüksek basınçtaki yarı kararlı bir yapısıdır ve şimdiye kadar bilinen en sert malzemedir.

Laboratuvar ortamında üretilen basınçlar, ortam koşullarında varolan en güçlü kimyasal bağa sahip materyallerin serbest enerjilerinden daha büyük serbest enerji değişimlerini indükleyebilir (10eV' dan daha büyük olan kimyasal bağları). Böylece basınç, elektronik yoğunluk dağılımını tamamıyla tekrar düzenleyebilir ve kimyasal bağların doğasını değiştirir. Bu yolla, basınç malzemelerde büyük değişikliklere sebep olur, örneğin yalıtkanları metallere çevirebilir ve yumuşak kimyasal bağları sert bağlara dönüştürebilir. Daha ilerisi, basınç altındaki elementlerin afiniteleri, elektronegativiteleri ve reaktiviteleri yeniden tanımlanacağı için Periyodik Tablo'daki elementlere yeni bir yön verir. Mesela hemen hemen hidrojeni de içine alan tüm elementlerin, teorik olarak belli bir basıncın üstünde metal gibi davranacağı öngörülmüştür.

Yüksek basınçlar çeşitli cihazlar ile laboratuvarında kontrollü bir şekilde malzemelere uygulanabilmektedir. Yüksek basınç araştırmaları büyük oranda, yüksek basınç örs hücrelerinin gelişimine bağlı olmuştur. Günümüzde, tüm laboratuvarlarda yüksek basınç sağlamak için kullanılan en yaygın aygıt, Lawson ile Tang tarafından tasarlanan ve Jamieson ile Weir tarafından geliştirilen elmas örs hücresidir (diamond-anvil cell, DAC). Elmas en etkileyici örs (anvil) malzemelerdendir ve çok yüksek statik basıncı üretmek için kullanılır ve Şekil 1.1' de şematik gösterimi sunulmuştur. DAC ile güvenli ve kolay bir şekilde 100

GPa' nın üzerinde deneysel ölçümlere izin verecek tarzda çok yüksek statik basınç üretebilir ve elmasın büyük sertliği nedeniyle laboratuarlarda elde edilen en yüksek basınç 400 GPa civarındadır.



Şekil 1. 1. Elmas örs hücresinin şematik gösterimi.

DAC' ta, elmasın iki yüzü arasında örnek numune yerleştirilmiştir. Bu iki yüzün arasında akışkan ile doldurulmuş bir bölme vardır ki bu bölme hidrostatik ve türdeş koşullarda ortamı güvenle basınç altında tutma görevi görür. İki elmas bir araya getirilerek numuneye kuvvet uygulanır. Basınç, verilen bir alana uygulanan dik kuvvet olarak tanımlanmıştır. Böylece basıncı arttırmak için, alana uygulanmış olan kuvvet artırılabilir. DAC içindeki yüksek basınçlar, büyük bir alana uygulanmış olan küçük bir kuvvetle ve aynı kuvvetin küçük bir alana transferiyle üretilmiştir.

1. 5. Faz Dönüşümleri

Maddenin içsel yapısının özellikleri, bileşiminde bulunan atomların basınç ve sıcaklık koşullarına göre dizilimiyle karakterize edilir. Biz buna faz deriz. Basınç uygulanarak maddenin atomlar arası uzaklığı azaltıldığı zaman, atomlar

arasındaki kuvvetler değişir dolayısıyla atomik dizilişlerin sahip olduğu Gibbs serbest enerjisi de değişir.

Genellikle belli basınçtaki bir malzemenin kararlı atomik dizilişinin (Faz 1) Gibbs serbest enerjisi, basıncın artmasıyla artar. Belli bir basınç değerinden sonra, sistemin sahip olduğu Gibbs serbest enerjisinden daha küçük Gibbs serbest enerjili bir atomik dizilişe sahip bir yapı olabilir (Faz 2).

Bu basınç değerinde Faz 1' deki malzemenin atomik dizilişi Faz 2 olarak isimlendirdiğimiz yeni atomik dizilişe göre kararsızdır ve Gibbs serbest enerjisini azaltmak için atomik dizilişini değiştirmek malzeme için daha uygundur. Böylece belli bir basınçta malzeme ani olarak atomik dizilişinin simetrisini 1. fazdan 2. faza değiştirir ve malzemenin basıncın etkisiyle faz geçişi olduğu söylenir. Dolayısıyla bu olaya basıncın etkisinde faz geçişi denir. Yeni yapıya olan bu geçişi genellikle malzemenin yoğunluğunun artması şeklinde gerçekleşir ve basınç kaldırıldıktan sonra ortam koşullarında son atomik dizilişi değişmeden kalabiliyor ise yeni malzeme elde edilmiş olur.

1. 6. Kristal Örgü Sistemleri

Tüm katılar kesikli temel birimlerden yani atomlardan oluşmuştur. Kristallerde bu atomlar rasgele dağılmamışlardır, aksine birbirine göre çok yüksek bir düzen ve sırada dizilmişlerdir. Bu şekilde düzenlenmiş atom gruplarına kristal denir. Atomların geometrik sıralanışına göre sınıflandırılmış birçok kristal yapı tipleri vardır. Bazı katılarda atomlar rasgele yani düzensiz olarak sıralanmışlardır; bunlara amorf katılar denir (Kittel, 1986).

İdeal bir kristal, aynı temel yapısal birimin uzayda kendisini sonsuza kadar tekrar etmesi ile meydana gelir. En basit bir kristalde temel yapısal birim tek bir atomdur (Bakır, gümüş, altın, demir, alüminyum ve alkali metallerde olduğu gibi). Fakat en küçük yapısal birim bazen birçok atom veya molekülden oluşabilir. Tüm kristallerin yapısı, bir örgü (lattice) cinsinden ve her örgü noktasına yerleştirilen

bir atom grubu cinsinden tanımlanır. Uzayda kendini tekrar ettiği zaman kristal yapıyı oluşturan atom grubuna baz (basis) denir.

Örgü $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ gibi üç temel öteleme vektörleri ile tanımlanır. Bu öteleme vektörleri öyle vektörlerdir ki bir $\vec{r}$ noktasından $\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$ ile verilen bir $\vec{r}'$ noktasına geçildiğinde atomik düzen her bakımdan değişmez kalır. Burada u_1, u_2 , ve u_3 gelişigüzel tamsayılarıdır. $\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$ ile verilen $\vec{r}'$ noktalarının tüm u_1, u_2 ve u_3 tam sayılarının oluşturduğu seti örgüyü tanımlar.

Periyodik düzenli noktalar dizisi uzayda bir örgüyü oluşturur. Örgü, soyut matematiksel noktalardır. Kristal yapı bir bazın her örgü noktasına yerleştirilmesiyle oluşur;

Örgü (Lattice) + Baz (Basis) = Kristal Yapı (Crystal Structure)
 $\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$ denklemini sağlayan $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ temel öteleme vektörlerine ilkel (primitif) öteleme vektörleri denir. Primitif öteleme vektörlerinin tanımladığı örgü hücresinin hacminden daha küçük bir hacim yoktur. Genellikle primitif öteleme vektörleri kristal eksenlerini tanımlamak için kullanılır. $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ kristal eksenleri bir paralel yüzün üç komşu kenarlarını oluşturur. Eğer bu paralel yüzün sadece her köşesinde bir örgü noktası varsa buna primitif paralel yüz denir.

Kristal bir yapıyı tanımlamak için cevaplandırılması gereken üç soru vardır:

- i) Kristal örgünün ne olması gerektiği,
- ii) $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ öteleme vektörlerinin nasıl seçildiği,
- iii) Bazın (basis) ne olduğu

sorularına cevap bulunmalıdır.

Verilen bir yapı için birden fazla örgü seçmek mümkündür ve verilen bir kristal için de birden fazla eksenler seti seçmek olasıdır. Aslında bir defa bazın ne olması gerektiği belirlenirse ilk iki soruya da cevap bulunmuş demektir. Bir baz bir veya birden fazla atomdan oluşabilir. Bir bazın j ' inci atomun konumu, ait olduğu örgü noktasına göre $\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3$ ile verilir. Burada

$0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$ dir. $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ primitif eksenler ile tanımlanan paralel yüz bir primitif hücreyi oluşturur. Bir primitif hücre birim hücredir. Bir birim hücre uygun kristal öteleme işlemleri ile tüm uzayı doldurur. Bir primitif hücre en küçük hücre hacmine sahiptir. Verilen bir örgü için primitif eksenleri ve primitif hücreyi seçmenin birçok yolu vardır. Verilen bir kristal yapı için bir primitif hücre veya primitif bazın içindeki atom sayısı her zaman aynıdır, değişmez. Bir primitif hücre içinde her zaman tek örgü noktası vardır.

Kristaller simetri işlemlerine sahiptir. Bir kristalin simetri işlemleri kristal yapıyı tekrar kendi üzerine taşır. Bu kristal simetri işlemlerinden biri kristal öteleme işlemidir. Ayrıca dönme ve yansıma işlemleri vardır. Bunlara nokta işlemleri de denir. Kristal örgüler kristal öteleme $\vec{T}$ ve diğer simetri işlemleri tarafından kendi üzerine taşınırlar. Tipik bir simetri işlemi bir örgü noktasından geçen bir eksen etrafındaki dönme işlemidir. Kristaller 2π , $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$ ve $2\pi/6$ radyanlık dönmelere karşı gelen bir, iki, üç, dört ve altı katlı dönme eksenleri ile tekrar kendi üzerlerine taşınabilir. Diğer dönme açılarında kendi üzerine kapanan başka bir örgü bulamayız. Dönme simetri işlemleri yanında bir m düzlemine göre ayna simetri işlemleri de vardır. Bunlar kristal örgü tiplerini belirler. Üç boyutta nokta simetri grupları 14 farklı örgü tipini gerektirir. Bunlardan genel örgü tipine triklinik örgü denir. Bunun yanında 13 adet özel örgü vardır. Tablo 1. 1. de olduğu gibi bunlar kendi aralarında 7 hücre tipine göre sistemlere ayrılacak şekilde sınıflandırılmışlardır. Bu sistemler triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve heksagonal olarak isimlendirilir (Kittel, 1986).

Tablo 1. 1. Üç Boyutta 14 Örgü Tipi.

Sistem	Örgü Sayısı	Hücre Eksenleri ve Açıları Üzerindeki Kısıtlamalar
triklinik	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
monoklinik	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
ortorombik	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
kübik	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
heksagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 120^\circ, \gamma = 90^\circ$

Ayrıca grup teori yöntemiyle simetri işlemleri 230 adet uzay grubunu oluştururlar. Bunlar Tablo 1. 2. de verilmektedir.

Tablo 1. 2. Üç Boyutta Uzay Grupları

#	Kristal Sistem	Nokta grubu		Uzay grupları (uluslararası kısa sembolü)
		Intl	Schönflies	
1	Triclinic (2)	1	C ₁	P1
2		1	C _i	P1
3-5	Monoclinic (13)	2	C ₂	P2, P2 ₁ , C2
6-9		m	C _s	Pm, Pc, Cm, Cc
10-15		2/m	C _{2h}	P2/m, P2 ₁ /m, C2/m, P2/c, P2 ₁ /c, C2/c
16-24	Orthorhombic (59)	222	D ₂	P222, P222 ₁ , P2 ₁ 2 ₁ 2, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , C222 ₁ , C222, F222, I222, I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
25-46		mm2	C _{2v}	Pmm2, Pmc2 ₁ , Pcc2, Pma2, Pca2 ₁ , Pnc2, Pmn2 ₁ , Pba2, Pna2 ₁ , Pnn2, Cmm2, Cmc2 ₁ , Ccc2, Amm2, Aem2, Ama2, Aea2, Fmm2, Fdd2, Imm2, Iba2, Ima2
47-74		mmm	D _{2h}	Pmmm, Pnnn, Pccm, Pban, Pmma, Pnna, Pmna, Pcca, Pbam, Pccn, Pbcm, Pnnm, Pmmn, Pbcn, Pbca, Pnma, Cmcn, Cmce, Cmmm, Cccm, Cmme, Ccce, Fmmm, Fddd, Immm, Ibam, Ibca, Imma
75-80	Tetragonal (68)	4	C ₄	P4, P4 ₁ , P4 ₂ , P4 ₃ , I4, I4 ₁
81-82		4	S ₄	P4, I4
83-88		4/m	C _{4h}	P4/m, P4 ₂ /m, P4/n, P4 ₂ /n, I4/m, I4 ₁ /a
89-98		422	D ₄	P422, P42 ₁ 2, P4 ₁ 22, P4 ₁ 2 ₁ 2, P4 ₂ 22, P4 ₂ 2 ₁ 2, P4 ₃ 22, P4 ₃ 2 ₁ 2, I422, I4 ₁ 22
99-110		4mm	C _{4v}	P4mm, P4bm, P4 ₂ cm, P4 ₂ nm, P4cc, P4nc, P4 ₂ mc, P4 ₂ bc, I4mm, I4cm, I4 ₁ md, I4 ₁ cd
111-122		42m	D _{2d}	P42m, P42c, P4 ₂ m, P4 ₂ c, P4m2, P4c2, P4b2, P4n2, I4m2, I4c2, I42m, I42d
123-142		4/mmm	D _{4h}	P4/mmm, P4/mcc, P4/nbm, P4/nnc, P4/mbm, P4/mnc, P4/nmm, P4/ncc, P4 ₂ /mmc, P4 ₂ /mcm, P4 ₂ /nbc, P4 ₂ /nnm, P4 ₂ /mbc, P4 ₂ /mnm, P4 ₂ /nmc, P4 ₂ /ncm, I4/mmm, I4/mcm, I4 ₁ /amd, I4 ₁ /acd
143-146	Trigonal (25)	3	C ₃	P3, P3 ₁ , P3 ₂ , R3
147-148		3	S ₆	P3, R3
149-155		32	D ₃	P312, P321, P3 ₁ 12, P3 ₁ 21, P3 ₂ 12, P3 ₂ 21, R32
156-161		3m	C _{3v}	P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c
162-167		3m	D _{3d}	P31m, P31c, P3m1, P3c1, R3m, R3c,
168-173	Hexagonal (27)	6	C ₆	P6, P6 ₁ , P6 ₅ , P6 ₂ , P6 ₄ , P6 ₃
174		6	C _{3h}	P6
175-176		6/m	C _{6h}	P6/m, P6 ₃ /m
177-182		622	D ₆	P622, P6 ₁ 22, P6 ₅ 22, P6 ₂ 22, P6 ₄ 22, P6 ₃ 22
183-186		6mm	C _{6v}	P6mm, P6cc, P6 ₃ cm, P6 ₃ mc
187-190		6m2	D _{3h}	P6m2, P6c2, P62m, P62c
191-194		6/mmm	D _{6h}	P6/mmm, P6/mcc, P6 ₃ /mcm, P6 ₃ /mmc
195-199	Cubic (36)	23	T	P23, F23, I23, P2 ₁ 3, I2 ₁ 3
200-206		m3	T _h	Pm3, Pn3, Fm3, Fd3, Im3, Pa3, Ia3
207-214		432	O	P432, P4 ₂ 32, F432, F4 ₁ 32, I432, P4 ₃ 32, P4 ₁ 32, I4 ₁ 32
215-220		43m	T _d	P43m, F43m, I43m, P43n, F43c, I43d
221-230		m3m	O _h	Pm3m, Pn3n, Pm3n, Pn3m, Fm3m, Fm3c, Fd3m, Fd3c, Im3m, Ia3d

1. 7. BaTiO₃

Bu çalışmada perovskite yapıda olan ferroelektrik BaTiO₃ kristal malzemesinin basınç altındaki yapısal faz geçişleri incelenecek ve BaTiO₃'nin yüksek basınçtaki atomik yapısı simülasyon yöntemiyle tahmin edilmeye çalışılacaktır. Simülasyon, gerçek hayattaki sistemin benzerinin bilgisayar ortamında oluşturulması ve bu model yardımıyla problemlere çözüm üretilmesi sürecidir. Bu simülasyonlardan elde edilecek bilgiler, deneylerde gözlenen çelişkili sonuçları açıklamamızda, malzemeyi istenilen faz değişikliğine yönlendiren yeni deneysel teknikler geliştirilmesinde, malzemelerin yüksek basınçtaki fizik ve kimyasını anlamamızda yardımcı olacaktır.

Malzemelerin yüksek basınç altındaki davranışları, malzemelerin nano-boyutundaki atomik yapılarını anlamada, malzemelerin fizik ve kimyasını anlamada, malzemelerin teknolojiye uygulamalarında, malzeme bilimi ve jeolojide önemlidir. Literatürdeki deneysel araştırmalar birçok malzemede basıncın sebep olduğu faz değişikliğini anlamamızda önemli rol oynamıştır. Fakat bazı malzemeler için deneysel sonuçları yorumlamak oldukça güçtür. Çünkü deneysel çalışmalarda bu malzemeler için çelişkili sonuçlar bulunmuştur. Bunun da ötesinde, deneylerdeki bazı limitlerden dolayı, bazı malzemelerin yüksek basınçta faz değişikliğine uğrayıp uğramadığı hala bilinmemektedir. Deneylerden elde edilmesi çok zor olan bilgiler, özellikle de atomik düzeydeki bilgiler, simülasyonlarla kolayca elde edilebilmektedir ve deneylerin limitleri zorlanabilmektedir.

Bu tez beş bölümden oluşmaktadır. Bu giriş bölümünden sonra 2'inci bölümde literatür çalışmaları anlatılmıştır. 3'üncü bölümde materyal ve metot verilmiştir. Bu bölümde yapılacak olan simülasyon yöntemi ve hesaplama teknikleri anlatılmıştır. 4'üncü bölümde simülasyon yöntemiyle hesaplanan basınç-hacim ilişkisi elde edilmiş ve yüksek basınç altındaki faz geçişleri belirlenmiştir. Her faz için hacim-enerji ve basınç-entalpi bağılıkları çizilerek geçiş basıncı, bulk modülü, bulk modülünün türevi hesaplanmıştır. 5'inci bölümde ise bulunan sonuçlar ve öneriler verilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Baryum titanat (BaTiO_3) perovskit yapıda olan ferroelektrik bir malzemedir ve bu malzemeler sıcaklık veya basınç altında faz geçişine uğrarlar. Kay (1948) yaptığı çalışmada BaTiO_3 'ın tek kristal olarak hazırlanması için bir teknik tarif etmiş ve oda sıcaklığında bu kristalin dışardan uygulanan basınç ve elektrik alana çok duyarlı olduğunu gözlemlemiştir. Optik ve x-ışını ile ilgili gözlemlerini, BaTiO_3 'ın 120°C , 0°C ve -90°C yakınlarında meydana gelen faz geçişlerini ayrıntılı olarak incelemek için kullanmıştır.

BaTiO_3 çevresel koşullardaki basınç değerinde, sıcaklığın fonksiyonu olarak bir çok faz geçişine dönüşmektedir. Yaklaşık 193K sıcaklığında BaTiO_3 rhombohedral yapıdan orthorhombic yapıya 280K sıcaklığında orthorhombic yapıdan rhombohedral yapıya ve son olarak da 395K de tetragonal yapıdan cubic yapıya geçmektedir (Jona ve Shirane, 1962).

Johnson (1965) BaTiO_3 kristalinin bazı dielektrik ve elektro-optik özelliklerini sıcaklığın fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini incelemiş ve yapısal faz geçişi gösterdiğini bulmuştur.

BaTiO_3 kristali ile ilgili hidrostatik basınç çalışmaları elmas-örs hücresi (DAC) kullanılarak Malinowski ve ark. (1985) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada çevresel sıcaklık koşullarında yüksek basınç altında BaTiO_3 'ın hücre parametreleri, eksensel oranı (c/a), birim hücre hacmi ve ortalama örgü parametreleri (a^2c)^{1/3} basınca göre elde edilmiş ve analizi yapılmıştır. Bu parametreler basıncın artmasıyla azalmıştır fakat BaTiO_3 kristalinin kendiliğinden kutuplanma yönüne paralel olan c yönünde daha fazla sıkıştırılabilir olduğu görülmüştür. 2.00 ile 2.16 GPa basınç aralığında bu parametrelerin değişiminde süreksiz bir atlama vardır. Bu süreksizliğin tetragonal ferroelektrik yapıdan, kübik paraelektrik yapıya olan birinci mertebe bir faz dönüşümünü ifade ettiğini söylemişlerdir.

Baryum titanat'ın özellikleri üzerine yapılan araştırmaların belli başlı hedeflerinden biri de ferroelektrikliğin mekanizmasını anlamak olmuştur. BaTiO₃ kristali, Curie sıcaklığının (120°C) üzerinde kübik yapıdadır. Curie sıcaklığı, yani sıcaklık azaltılırken kendiliğinden kutuplanmanın başlangıcı olan bu sıcaklık noktası örgü parametrelerine bağlıdır. Örgü sabitleri, hidrostatik basınç ile azaltılabilir. Dolayısıyla Curie sıcaklık noktası da buna bağlı olarak değiştirilebilir. Artan basınç değerlerinde BaTiO₃ kristalinin Curie sıcaklığı lineer olarak düşük sıcaklık değerlerine kaydığı tespit edilmiştir (Merz, 1950).

Katılardaki yapısal hal değişikliği, yoğun madde fiziğinde temel konulardan biri olmuştur. Perovskit malzemelerdeki ferroelektrik faz geçişlerinin doğası, bu faz geçişlerini sergileyen en basit yapıya sahip olmaları açısından ve pratik uygulamalarda sergilediği ilginç fiziksel olaylardan dolayı uzun yıllardan beri yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. BaTiO₃ kristalinin, tetragonal ferroelektrik yapıdan kübik paraelektrik yapıya dönüşümünde, displasive faz dönüşümünün yanında düzenli-düzensiz (order-disorder) faz dönüşüm özelliği de gösterdiği deneysel çalışmalar sonucunda doğrulanmıştır (Stern, 2004).

Sood ve ark. (1995) BaTiO₃ tek kristalleri ile ilgili yüksek basıncın sebep olduğu tetragonal yapıdan kübik yapıya olan faz geçişini, Raman deneyleri ile gerçekleştirmişlerdir ve oda sıcaklığında faz geçiş basıncını 2.2 GPa olarak bulmuşlardır.

X-ışınları difraksiyonunda olduğu gibi Raman spektroskopisi ile bir kristalin yapısal özellikleri doğrudan belirlenemez fakat atomik pozisyonlardaki anlık değişikliklere çok duyarlıdır. Yüksek basınç altında ferroelektrik yapıdan paraelektrik yapıya olan faz dönüşümünde, düzenli-düzensiz faz dönüşüm modeline göre, paraelektrik fazdaki düzensizlik Ti atomlarının pozisyonu ile ilişkilidir. Ti atomları, kusursuz kübik perovskit yapıda olduğu gibi cisim merkezine yerleşmesi gerekirken küp köşegenleri boyunca yer değiştirerek düzensizliğe neden olan konumlara yerleşmektedir (Comes ve ark. 1969). Venkateswaran ve ark (1998) tarafından, 8.6 GPa basınca kadar yapılan yüksek basınç Raman çalışmasında, 2 GPa

civarında tetragonal yapıdan kübik yapıya bir faz geçişi gözlemişler ve bunun yanında 5 GPa civarında da başka bir faz geçişi olduğunu söylemişlerdir. Gerçekte, BaTiO_3 'ın sahip olduğu mükemmel kübik simetrideki paraelektrik fazda hiçbir Raman aktivitesi göstermemesi gerekirken ferroelektrik-paraelektrik faz geçiş basıncı olan 2 GPa'nın çok üstünde, 8.6 GPa'a kadar Raman aktif modunu gözlemişlerdir. Bunun nedenini yüksek-basınç kübik fazdaki varolan atomik pozisyonlardaki düzensizliğe (disorder) bağlamaktadırlar.

Bu faz geçişi geniş yelpazedeki deneysel teknikler kullanılarak kapsamlı olarak çalışılmıştır. Yüksek basınç tekniği olan elmas örs hücresi ile, foto-akustik ve Raman spektroskopisi malzemelerin yüksek basınç altındaki davranışlarını ve faz geçişlerini belirlemede daha kolay bir yöntem olup diğer tekniklere göre daha ucuzdur. Mejía-Uriarte ve ark. (2006) BaTiO_3 polikristal malzemesinin oda sıcaklığında yüksek basınç davranışını 6.8 GPa'a kadar incelemişler ve ferroelektrik yapıdan paraelektrik yapıya faz geçişini 2 GPa civarında bulmuşlardır.

Yüksek basınç altında BaTiO_3 'ın sıcaklık-basınç diyagramı ilk olarak, yeterli ve geniş bir basınç aralığında sistematik olarak, dielektrik ölçümü aracılığı ile Ishidate ve ark. (1997) tarafından tespit edilmiştir. Tüm ardışık faz geçiş sıcaklıkları, artan basınç değerinde giderek azalmaktadır. Sıfır Kelvin sıcaklığında, tetragonal ferroelektrik yapıdan kübik paraelektrik yapıya faz geçiş basıncını 6.5 GPa olarak bulmuşlardır. Diğer taraftan, BaTiO_3 'ın aynı faz dönüşümü için faz geçiş basıncını, oda sıcaklığında 2.3 GPa olarak ölçmüşlerdir.

BaTiO_3 kristal malzemesinin sıcaklık-basınç faz diyagramını teorik olarak, temel kuantum mekaniksel yöntemlerle beraber etkin-Hamiltonian yaklaşımı kullanılarak da çalışılmıştır (Iniguez ve Vanderbilt, 2002). Bu çalışmada nicel olarak buldukları değerlerin, özellikle faz-geçiş değerlerinin deneysel sonuçlarla uyuşmadığını belirtmişlerdir. Bu nedenle yaptıkları çalışmalar sonucunda elde ettikleri hesaplamaların geçerliliği sadece nitel düzeyde güvenilir olabileceği sonucuna varmışlardır.

BaTiO₃ kristalinin ferroelektrik özelliği, Ti atomunun onu çevreleyen sekizli oksijen yapının merkez dışı bir konumda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda iki farklı Ti-O bağ uzunluğu bulunmaktadır. Faz dönüşümünün olmadığı basınç değerlerinde kristal üzerine uygulanan dış basıncın etkisi atomlar arası uzaklığın azalması şeklinde kendini göstermektedir. Bu durumda iki farklı atom arasındaki mesafenin basınçla azalma etkisi kısa olana göre uzun olanlarda daha fazla görölmektedir. Böylece basıncın etkisi ile bozuk olan çoklu koordinasyon yapı yüksek basınç değerlerinde simetrileştirilecektir. Bu nedenle Itie ve ark. (2006), BaTiO₃ ferroelektrik kristalinin de yüksek basınç altında Ti-O bağ uzunluklarının farklı olmasından kaynaklanan ve bu farklılığın sebep olduğu Ti atomunun merkez dışı konumlanmasının azalacağı ve hatta tamamıyla kaybolarak yük merkezlerinin birbiriyle çakışık olduğu paraelektrik bir yapıya dönüşeceğini düşünmüşlerdir. Elmas örs hücresi ile basınç uygulayarak yaptıkları x-ışınları soğurma deneylerinde BaTiO₃, 2 GPa civarında tetragonal yapıdan kübik yapıya dönüşmüştür. Faz geçiş türü düzenli-düzensiz tipte olup Ti atomunun merkez dışı pozisyonu faz dönüşümünden sonra da kendini korumuş ve basıncın artmasıyla azalarak 10 GPa'dan sonra kaybolmuştur.

3. MATERYAL VE METOD

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisiyle basıncın sebep olduğu faz dönüşümleri çalışılabilmektedir. Bu metotlar hacim-enerji hesapları ve Serbest Gibbs Enerjisi' nin termodinamik kriteri ile ilgili olup, doğru ve çok kesindir. Bununla birlikte bu metotlar sadece bilinen yapılar için uygulanabilir. Sabit bir basınçta yapılan *ab initio* hesaplamaları uygulanan dış basınç ve sıcaklığı birbirine bağlar ve enerji, hacim ve entropiyi bu giriş verisine göre verir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)'nin temel ilkesi, birbirleri ile etkileşen parçacıklardan oluşan çok elektronlu bir sistemin taban durumu elektron yoğunluğu olan $n(\mathbf{r})$ 'ye bağlı olarak sistemin taban durumu özelliklerini belirlemektir. DFT, Hohenberg-Kohn (1964) ve Kohn-Sham (1965) tarafından geliştirilmiştir. Konumun skaler bir fonksiyonu olan $n(\mathbf{r})$ prensip olarak, taban ve tüm uyarılmış durumlar için çok cisim dalga fonksiyonlarındaki tüm bilgiyi içermektedir. Çok sayıda kitap ve makalede ayrıntılı olarak incelenmiş olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, parçacıklar arasındaki etkileşme ve korelasyon etkilerini de içeren pratik ve kullanışlı, bağımsız parçacık yaklaşımlarının geliştirilmesini de olanaklı kılmıştır (Jones ve Gunnarsson, 1989, ; Koch ve Holthausen, 2000). Bu nedenle malzemelerin elektronik yapısının hesaplanmasında önemli bir araç haline gelmiştir. Ayrıca moleküllerin ve diğer sonlu sistemlerin nicel olarak incelenmesinde de giderek artan bir öneme sahiptir. Kohn-Sham yaklaşımındaki Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (GGA) fonksiyonellerinin kayda değer başarıları malzeme bilimindeki doğru ve pratik metotlar içinde DFT'ye olan ilgiyi arttırmıştır (Kohn ve Sham, 1965). Kısaca, DFT, temel durumdaki çok parçacıklı problemi, tek parçacık problemine dönüştüren, kuantum çok parçacıklar sistemi ile ilgili oldukça basit ve yeterli yaklaşık hesaplamalar sağlar.

3. 1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, temel durumdaki çok parçacık problemini, tek parçacık problemine dönüştüren, çok parçacıklar sistemi ile ilgili oldukça basit ve yeterli yaklaşık hesaplamalar sağlar. DFT, temel durum elektron yoğunluğu $n(r)$ ile

tanımlanan temel durum enerjisine dayanır. Atomik düzeyde materyallerin fiziksel özellikleri hakkında bilgi sahibi olmanın yeterliliği, bilgisayar gücündeki üst düzey gelişmelerden dolayı, oldukça geliştirilmiştir. Bugün lineer olmayan girift eşitlikleri kolayca çözebiliyoruz ve bununla birlikte yüzde birkaç doğrulukla, kullanılan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi metodunu (DFT) doğru öngörebiliyor ve materyallerin özelliklerini başarılı bir şekilde hesaplayabiliyoruz.

Yoğunluk fonksiyonelinin kesin formu, mükemmel yaklaşım formları mevcut olmasına rağmen bilinmemektedir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi uygulamaları için temel alanlar, yoğun madde ve grup fiziği ile birlikte kuantum kimyasıdır. Walter Kohn, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nde yaptığı gelişmeler için, kimyada 1998 Nobel ödülünü almıştır. Kohn'un teorik çalışması, atomların bağlanmalarının tanımlamaları içindeki basit matematik için günümüzün çoğu hesaplamalarına bir önkoşul sağlamıştır (Martin, 2004).

3. 2. Temel Fizik

Bir $V(r)$ dış potansiyelinde hareket eden tek bir elektronun relativistik olmayan dalga fonksiyonu, Schrödinger eşitliğinden hesaplanabilir;

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) \right] \Psi(r) = \varepsilon \Psi(r) \quad (3. 1)$$

Eğer fazla elektrondan oluşan bir sistemle ilgileniyorsak Schrödinger eşitliği;

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(r_i) + \sum_{i \neq j} U(r_i, r_j) \right) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3. 2)$$

olur. Burada N elektronların sayısı, $U(r_i, r_j)$ elektron-elektron etkileşmesi ve $V(r_i)$ sisteme uygulanan dış potansiyeldir.

Bir Coulomb sisteminde potansiyel enerji operatörü

$$\hat{U} = \sum_{i < j} U(r_i, r_j) = \sum_{i < j} \frac{q^2}{|r_i - r_j|} \quad (3.3)$$

ile verilir ve Coulomb etkileşmesi yolu ile etkileşen parçacıkların herhangi bir sistemi için aynıdır. Kinetik enerji operatörü

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (3.4)$$

olarak tanımlanır. Bu yüzden sistem sadece $V(r_i)$ potansiyeline bağlı olur ki bu potansiyel çalıştığımız sisteme bağlı olarak farklı olacaktır. $\hat{T}$ ve $\hat{U}$ operatörleri evrensel operatörlerdir çünkü herhangi bir sistem için aynıdır. Oysa $V(r_i)$ sisteme bağlıdır. Bir atom için

$$\hat{V} = \sum_i v(r_i) = \sum_{iK} \frac{Q_K q}{|r_i - R_K|} \quad (3.5)$$

5)

olur. Q çekirdek yükü ve R çekirdek konumudur. Sistemdeki her $Q_K = Z_K e$ yükü ve R_K konumu ile sistemdeki tüm çekirdekler üzerinden toplam yapılmıştır.

Görüldüğü gibi; tek cisim ve çok cisim problemleri arasındaki ana farklılık dış potansiyelin çok parçacıklı sistemlerde daha karmaşık olmasıdır. Çok cisimli Schrödinger eşitliği çözümü oldukça karmaşık metotlarla yapılabilir. Örneğin; diagramatik pertürbasyon teorisi ya da konfigürasyon (yapılandırma) metodu ile çözülebilir; fakat onların doğal karmaşıklığına bağlı olarak pek çok hesaplama kaynakları gerektirirler. Bu problem ile işe koyulmak yerine, çok iyi bir yaklaşıklık veren ve daha basit iş yapan DFT kullanılır.

DFT, kuantum mekaniği konularını çalışmak için kullanılan ve kuantum mekaniğine dayanan en popüler tekniklerden biridir. DFT, günümüzde hesaplamalar için rutin olarak uygulanmıştır; örneğin kimyada bağlayıcı moleküllerin enerjisi ve katıhal fiziğinde enerji bant yapısı, sadece birkaç örnek uygulama alanıdır.

DFT, $V(r_i)$ 'li çok cisim problemini, $V(r_i)$ 'siz tek cisim problemine indirgeyen sistematik bir yol haritası sağlamaktadır. Bu da problemimize alternatif bir çözüm sağlar. Bu yüzden DFT'nin ana konusu; çok cisim elektron dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunu kullanmaktır.

Çok cisim dalga fonksiyonu $3N$ değişkene bağlı iken elektron yoğunluğu sadece 3 değişkene bağlıdır. Böylece çok cisim dalga fonksiyonu pek çok problemi basitleştirir. Hesaplamalar için daha fazla çaba gerektiren diğer metotlar yerine, sistemin elektronik yapısını elde etmek için, DFT kullanmak iyi bir fikirdir.

Elektron yoğunluğu şu şekilde tarif edilir:

$$n(r) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \Psi(r, r_2, \dots, r_N) \quad (3.6)$$

Sonuç olarak DFT, $V(r_i)$ 'li çok cisim problemini, $V(r_i)$ 'siz tek cisim problemine dönüştüren sistematik bir yol sağlar. Yani N elektronlu sistem için yazılan Schrödinger denklemini, N tane tek elektron Schrödinger denklemine indirger.

3.3. Hohenberg-Kohn Teorisi

Hohenberg ve Kohn (1964) teorisi (H-K); sistemin taban durum enerjisinin yoğunluğun fonksiyoneli olarak verilebileceği ve enerji fonksiyonelinin, iyonlarla etkileşim ile ilgili olan terimi dışındaki kısmının evrensel olduğunu göstermiştir. Bir başka deyiş ile, eğer bir sistemin taban durumunun yoğunluğu $n_0(r)$ biliniyorsa, bu sistemin taban durumunun dalga fonksiyonu $\Psi_0 = \Psi_0[n_0](r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$

hesaplanabilir. Yani taban durum dalga fonksiyonundan, taban durum yoğunluğunu elde etmek mümkündür ve karşılıklı olarak; taban durum yoğunluğundan, taban durum dalga fonksiyonunu elde etmek mümkündür ve her iki fonksiyon eşdeğer ve kesinlikle aynı bilgiyi içerirler.

Daha fazla detaya girersek; yoğunluğun fonksiyoneli olan dalga fonksiyonu;

$$\Psi_0 = \Psi_0[n_0](r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \quad (3.7)$$

şeklinde yazabiliriz.

Ψ_0 , N uzaysal değişkenin bir fonksiyonudur, fakat $n_0(r)$ 'nin bir fonksiyonelidir. Daha genel şekilde fonksiyonel $F[n]$, bir fonksiyondan bir sayıya giden bir kural olarak tanımlanmıştır, bir $y = f(x)$ fonksiyonu ise; bir "y" sayısını bir "x" sayısına götüren bir kuraldır.

Taban durum enerjisi, $n_0(r)$ 'nin bir fonksiyonudur, bu yüzden $n_0(r)$ üzerinde, E_0 'a fonksiyonel bağıllığı açıklamak prensipte, $E[n_0]$ olarak mümkündür;

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | T + V + U | \Psi_0[n_0] \rangle \quad (3.8)$$

Sisteme etkiyen dış potansiyel $\langle \Psi_0[n_0] | V | \Psi_0[n_0] \rangle$, yoğunluk cinsinden yazılabilir;

$$V[n] = \int V(r) n(r) d^3r. \quad (3.9)$$

Bu yüzden toplam enerji;

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int V(r) n(r) d^3r \quad (3.10)$$

$$E[n] = F[n] + \int V_{ext}(r) n(r) d^3r \quad (3.11)$$

Şimdi, çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşimi ve elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimini içeren, parçacıkların hareket ettiği ortamdaki dış potansiyel $V(r)$ ' yi hesaba katmalıyız;

$$V(r) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r - r_{\alpha}|} + \frac{1}{2N} \sum_{\alpha\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|r_{\alpha} - r_{\beta}|} \quad (3.12)$$

$\hat{T}$ ve $\hat{U}$ operatörleri evrensel operatörlerdir ve $V(r)$ ' den bağımsız olup her sistemde mevcuttur. Bu yüzden, elektron-elektron etkileşim enerjisi ve kinetik enerjisini içeren $F[n]$ ' yi şöyle yazabiliriz;

$$F[n] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (3.13)$$

Burada Ψ , çok sayıda elektronun bilinmeyen dalga fonksiyonudur ve $F[n]$ ' nin de açık formu bilinmezdir. Eğer sadece, $F[n]$ ' nin fonksiyonel formunu bilirse; O zaman sistemin elektron yoğunluğunun ilgili değişkenleri ile minimize olmuş $E[n]$ tarafından, alt durum çözümünü elde etmek kolay olabilir. Bu durumda $F[n]$, üç farklı terimin toplamı şeklinde yazılabilir.

$$F[n] = T[n] + e^2 \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr' dr + E_{xc}[n] \quad (3.14)$$

Burada $T[n]$, aynı yoğunluklu etkileşmeyen elektron-gazının kinetik enerjisi, ikinci terim Hartree Enerji ve son terim karşılıklı korelasyon ve değiş-tokuş terimleridir.

$E_{xc}[n]$ terimi: Bu analize dahil olmayan tüm etkileri içerir; Örneğin kinetik enerji katkıları ya da Pauli Dışarlama ilkesi etkileri gibi kuantum etkileridir.

H-K teoreminin özeti, 4 durumdan meydana gelir:

1) Taban-durum dalga fonksiyonu, taban durum yoğunluğunun tek fonksiyoneliidir;

$$\Psi_0 = \Psi_0[n_0] \quad (3.15)$$

Bu, H-K teoreminin temelidir.

2) Gözlemlerin en önemlilerinden bir tanesi taban durum enerjisidir. Bu enerji;

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \hat{H} | \Psi[n_0] \rangle \quad (3.16)$$

Burada $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ dir.

3) Relativistik olmayan bir Coulomb sisteminin, etkileşim ve kinetik enerjileri evrensel operatörlerle tanımlanmıştır. E'yi $E[n] = T[n] + U[n] + V[n]$ olarak yazabiliriz. $\hat{T}$ ve $\hat{U}$ operatörleri evrensel operatörler adıyla tanımlanırlar. Diğer taraftan, potansiyel enerji beklenen değeri;

$$V[n] = \int d^3r n(r) v(r) \quad (3.17)$$

Bu durumda $V(r)$ ye bağlı olduğundan evrensel değildir; fakat sistem bir kez belirlenirse, bu $V(r)$ dir; $V[n]$ ' in fonksiyoneli kesin bir şekilde bilinir.

Son durum diyor ki; GS (alt durum) yoğunluğu sadece, GS dalga fonksiyonu Ψ_0 olarak tanımlanır; fakat bunun yanında; $V(r)$ potansiyeli de GS yoğunluğu olarak tanımlanır ki; $V(r) = V[n_0](r)$ ' dir.

3. 4. Kohn-Sham Ansatz

Hohenberg-Kohn teoremlerinin pratik kullanımının daha fazla ilerlemesi, Kohn-Sham tarafından yapılmıştır. Onlar, etkileşen sistemin kinetik enerjisinin yük yoğunluğu için bir temel olarak, ortonormal orbitallerinin bir setini ortaya koydular;

$$n(r) = 2 \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (3. 18)$$

$\Psi_i(r)$, Kohn-Sham orbitali olarak bilinir. Bu yüzden etkileşimsiz sistemin Kinetik Enerjisini yazabiliriz:

$$T_s[n] = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (3. 19)$$

Toplam Enerji

$$E[n] = T_s[n] + E_{xc}[n] + e^2 \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr + \int V(r)n(r) dr \quad (3. 20)$$

olarak yazılabilir. Bu şekilde, etkileşimsiz elektronik sistemin elektron yoğunluğunu içeren toplam enerjiye sahip oluruz. Kohn-Sham toplam enerjiyi, ortogonal etkileşimsiz elektronik durum fonksiyonları $\Psi_i(r)$ ' ye göre minimize ederek yeni bir Schrödinger Denklemi elde etmişlerdir.

Bu denklem tek parçacık denklemi formunda olup Kohn-Sham Denklemi olarak isimlendirilir.

$$\hat{H}_{eff} \Psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon \Psi_i(r) \quad (3. 21)$$

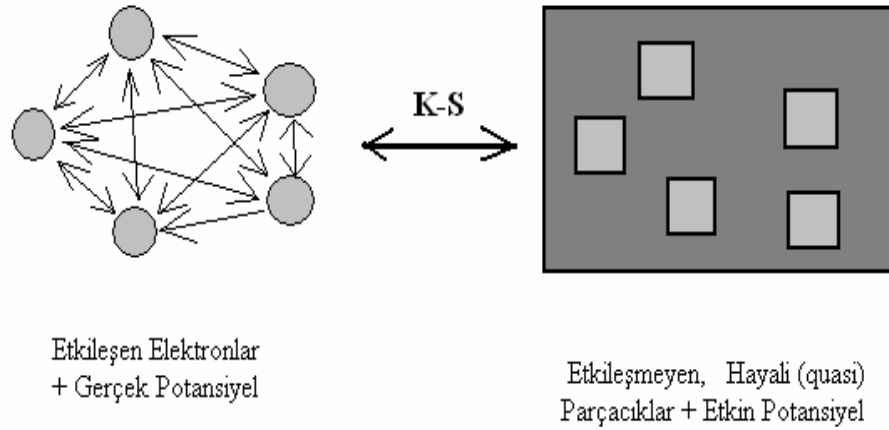
Burada $V_{eff}(r)$, etkileşmeyen parçacıkların içinde bulunduğu efektif (etkin) potansiyeldir. Bu potansiyel;

$$V_{eff}(r) = V(r) + V_{xc}(r) + e \int \frac{2n(r')}{|r - r'|} dr' \quad (3.22)$$

ile verilir.

Hartree ve değişim korelasyon potansiyeli, yük yoğunluğunun yerel olmayan fonksiyonlarıdır, bundan dolayı efektif potansiyel uzayın her noktasında elektronik yüke bağlıdır. V_{xc} 'yi şu şekilde yazabiliriz;

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (3.23)$$



Şekil 3. 1. Kohn-Sham teoreminin temsili gösterimi

K-S denklemi, efektif potansiyel, efektif potansiyelle belirlenen yük yoğunluğunun bir fonksiyoneli olduğundan öz uyumlu alan yaklaşımı ile çözülmelidir.

3. 5. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

DFT’ deki en önemli problem değişim-korelasyon enerjisi $E_{xc}[n]$ ’ nin $E_{xc} = \int n(r) \epsilon_{xc}[n(r)] dr$ bilinmemesidir, bu yüzden yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazmak zor olduğundan bir çok yaklaşım kullanılır. Bunlardan biri de genelleştirilmiş gradyent yaklaşımıdır (GGA). Yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan yaklaşımlara Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları (GGA) denilmektedir. GGA, pek çok sistem için özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin ettiği gösterilmiştir.

3. 6. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation (LDA), Değiş-tokuş korelasyon enerjisi (E_{xc}) ve sabit yoğunluklu elektron sistemindeki çok-elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçları kullanır. Yaklaşım hesaplama kolaylığı açısından ve şaşırtıcı derece doğru sonuçlar verdiği için tercih edilmiştir. LDA yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı varsayıldığı için tüm moleküllerin veya bir katı maddenin toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. Yani Yerel Yoğunluk Yaklaşımı, bir homojen elektron gazı içinde her bir noktada aynı olarak kabul edilen değiş-tokuş korelasyon enerjisi için tüm uzay üzerinden basit bir integralle ifade edilir.

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3 \vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) \quad (3. 24)$$

$$= \int d^3 \vec{r} n(\vec{r}) \left[\epsilon_x^{hom}(n(\vec{r})) + \epsilon_c^{hom}(n(\vec{r})) \right] \quad (3. 25)$$

Buradaki $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$, uzaysal olarak düzgün bir n yoğunluğuna sahip olan elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Bu enerjinin pek çok defa kuruluşu ile uzaysal olarak yavaşça değişen yoğunluklar için LDA' nın iyi bir yaklaştırma (approximation) olması beklenir. Bu şart, gerçek elektronik sistemlerle hiçbir zaman tıpatıp uyuşmamasına rağmen, LDA' nın pek çok sistemler için dikkate değer derecede doğru sonuçlar verdiği görülmüştür.

E_{xc}^{LDA} , yi hesaplamak için literatürde farklı yöntemler mevcuttur. $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$

ikiye ayrıldığında değiş-tokuş kısmı $\epsilon_x^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ Thomas Fermi-Dirac tarafından, $\epsilon_c^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ korelasyon kısmı için ise tam değerler mevcuttur ve Kuantum Monte Carlo (QMC) hesaplamalarında Ceperly ve Alder tarafından verilmiştir (Becke, 1988), (Ceperley ve Alder 1980).

E_{xc} evrensel olduğundan, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA), homojen gaz ile tam olarak aynıdır. Gerek duyulan sadece yoğunluğun bir fonksiyonu olarak homojen gazın değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Hesaplamalar içinde başka yaklaşımlar olmaması nedeniyle, LDA hesaplarının sonuçları yerel yaklaşımın testleri gibi düşünülebilir. Dolayısıyla yerel yaklaşım, cevapların deneyle ne şekilde uyum içinde olduğuna bağlı olarak çalışır ya da çalışmaz.

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı için temel mantık, katılar içindeki yoğunluğun yavaş değişmesi ve değiş-tokuş korelasyonun etkilerinin aralığının da kısa olmasıdır. Yine de bu tam olarak teyit edilmez, bazı küçük parametreler içinde uygun değişikliklerle asıl uygulamalarla test edilmek zorundadır. Homojen bir gaza yakın katılar için en iyi sonuçlar olacağı ve yoğunluğun, atomların dışında sıfıra sürekli olarak gitmesinin gerekli olması gibi çok homojen olmayan durumlarda da en kötüsü olacağı umulur. (Jones ve Gunnarsson, 1989).

3.7. Faz Geçişlerinin Sınıflandırılması

Faz geçişleri termodinamik mertebesine göre sınıflandırılır. Termodinamik mertebe ise Gibbs serbest enerjinin türevinin kaçınıcı mertebede olduğuna göre belirlenir. G'nin P'ye göre 1. türevi süreksizlik gösteriyor ise 1. mertebe basınca dayalı faz geçişi vardır denir. Eğer G' nin P' ye göre 2. türevi süreksizlik gösteriyor ise basınca dayalı faz geçişi 2. mertebededir denir. Gibbs serbest enerjisinin sabit sıcaklıkta basınca göre türevi $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$ şeklindeki hacme eşit olduğu için basınca dayalı 1. mertebe faz geçişi birim hücrenin hacminde bir fazdan diğerine geçerken ani bir değişim gösterir. Diğer taraftan G' nin P' ye göre 2. türevi sıkıştırılabilirlik ile orantılı olduğu için basınca dayalı faz geçişinde birim hücrenin hacminin değişimi süreksizlik göstermez. Fakat 2 faz arasındaki sıkıştırılabilirlik süreksizdir. Yani bir fazdan diğer faza geçildiğinde sıkıştırılabilirlik süreksizdir. Deneysel olarak bazen 1. mertebe faz geçişini 2. mertebe faz geçişinden ayırt etmek zordur. 2. mertebe faz geçişinde simetri değişimi, grup teorisi metoduyla belirlenir.

Materyaller, basınca farklı yollardan tepki verirler ve bununla birlikte, basınç etkisiyle faz dönüşümleri, göz önüne alınan yapılar, termodinamik özelliklerine göre farklı kategorilerde sınıflandırılırlar. Faz değişiminin, termodinamik sınıflandırması ilk olarak Ehrenfest tarafından önerilmiştir ve termodinamik sınıflandırma Ehrenfest sınıflandırması olarak bilinir. Serbest enerji (G), faz değişimi boyunca sürekli sabit kalır; fakat hacim (V) , entropi (S) , ısı kapasitesi (C_p), sıkıştırılabilirlik (K) ve termal genleşme (α) süreksiz değişim içerirler.

Komşu iki denge durumu arasında Helmholtz ve Gibbs fonksiyonlarının değerlerinin farkları aşağıdaki gibi verilirler;

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (3.26)$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP \quad (3.27)$$

$$dU = TdS - PdV \quad (3.28)$$

olduğundan (3.26) ve (3.27) denklemlerinde dU 'yu eleyerek

$$dF = -SdT - PdV \quad (3.29)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (3.30)$$

elde edilir. Ayrıca entalpinin tanımından

$$dH = TdS + VdP \quad (3.31)$$

bulunur. Son dört denklemin sağ taraflarındaki diferansiyellerin katsayıları sol taraftaki değişkenin parçalı türevleriyle özdeşleştirilebilir. Örneğin U 'yu S ve V 'nin fonksiyonu olarak düşünerek,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (3.32)$$

elde edilir. Bunu Denk. (3.28) ile karşılaştırsak, $(\partial U / \partial S)_V = T$ ve $(\partial U / \partial V)_S = -P$ olduğu görülür. Benzer ifadeler dF , dG ve dH için de türetilebilir (Sears ve Salinger, 2002). Bunlar şöyledir:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (3.33)$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (3.34)$$

$$-V_K = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T \quad (3.35)$$

$$V_{\alpha} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad (3.36)$$

$$-\frac{C_p}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad (3.37)$$

Ehrenfest, süreksizlik gösteren termodinamik değişkenlerin fonksiyonu olarak, faz geçişlerini sınıflandırmıştır. (3.33) ve (3.34) eşitlikleri bir süreksizlik gösterdiğinde, faz geçişi birinci derecedendir. Diğer taraftan (3.35), (3.36), (3.37) eşitlikleri bir süreksizlik gösterdiği zaman, faz geçişi ikinci derecedendir.

Katı-katı faz geçişleri kinetik açıdan iki kategoride tanımlanır;

- (i) Yer değişimli (displacive)
- (ii) Yeniden yapılandırılabilir (reconstructive)

Yer-değişimli faz geçişleri, bağların küçük deformasyonları ile oluşur. Yeniden yapılandırılabilir geçişlerde ise, dönüşüm içinde, geniş yapısal değişimler gözlenir ve birincil ya da ikincil bağların kırılmasıyla bağlar yeniden oluşur. İkinci dereceden faz geçişleri genellikle yer değişimli (displacive) iken birinci dereceden faz geçişleri ya yer değişimli (displacive) veya yeniden yapılandırılabilir (reconstructive) türden olabilir.

3. 8. Genel Termodinamik Kararlılık

Belli bir basınç ve sıcaklıkta en düşük Gibbs serbest enerjisi;

$$G = E_{tot} + pV - TS \quad (3. 38)$$

İle verilir. Buna global kararlı faz denir. Burada E_{tot} toplam iç enerji, p basınç, V hacim, T sıcaklık ve S entropidir. Beklenildiğinin aksine, sıcaklıktaki değişiklikler

fazların istikrarsızlığına çok küçük katkıda bulunur. Bu yüzden, sıfır sıcaklıktaki serbest Gibbs enerjisini dikkate alabiliriz, bu da örgü entalpisi H' dir.

$$H = E_{tot} + pV \quad (3.39)$$

Sabit bir basınçta yapılan *ab initio* hesaplamaları uygulanan dış basınç ve sıcaklığı bir birine bağlar ve enerji, hacim, entropiyi bu giriş verisine göre verir. Katıdan katıya faz değişimleri için geçiş basınçları, serbest enerji eşitliğinin termodinamik kriteri kullanarak hesaplanabilir. Yani, bir faz geçişi olduğunda, örgü entalpisi iki faz arasında eşit olmaya başlar.

3. 9. Durum Eşitliği

Durum Eşitliği, hacim, sıcaklık ve basınç arasında bir ilişki sağlar. Yüksek basınç çalışmalarında yaygın olarak kullanılmış durum eşitliği “üçüncü mertebe Birch-Murnaghan Durum Eşitliği”dir (Birch, 1978) ve basıncın bir fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilir:

$$P(V) = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (3.40)$$

Burada V_0 denge hacmi, B_0 bulk modülü ve B'_0 bulk modülünün sıfır sıcaklıktaki basınca göre türevidir. $p = -\frac{\partial E}{\partial V}$ eşitliği kullanılarak 3.40 eşitliğinin integrali alınırsa

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{8}B_0V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left\{ 1 + \left(\frac{4 - B'_0}{2} \right) \left[1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (3.41)$$

elde edilir.

Bu eşitlik, sistemin iç enerjisinin hacmin bir fonksiyonu olarak tanımlandığı toplam enerji hesaplamalarında kullanılır. Enerji-hacim verileri durum eşitliğine uydurularak serbest Gibbs enerjisi (ya da sıfır sıcaklıktaki entalpi), bulk modülü ve bulk modülünün dengedeki basınca göre türevi bulunur

3 . 10. BaTiO₃' nin Basınç Altındaki Yapısal Faz Geçişleri

Sabit basınç *ab initio* tekniği kullanılarak, BaTiO₃'nin basınç etkisiyle yapısal faz geçişi çalışıldı. Simülasyon yoluyla, hidrostatik basınç altında tetragonal ferroelektrik yapıdan, kübik paraelektrik yapıya yapısal faz geçişi tahmin edildi.

Ortam koşullarında BaTiO₃'nin termodinamiksel olarak kararlı fazı yani kristal örgü yapısı P4mm uzay grubuna sahip tetragonal yapıdadır. BaTiO₃'nin bu kristal yapısındaki hücre parametreleri;

$$a = 3.9409 \text{ Å} , b = 3.9409 \text{ Å} , c = 4.3898 \text{ Å} \text{ ve } \alpha = 90^\circ , \beta = 90^\circ , \gamma = 90^\circ$$

şeklindedir.

Bu çalışmada hesaplamalar, temel kuantum mekaniksel ilkelerin kullanıldığı pseudopotansiyel metoduna dayanan DFT yöntemi ile yapılmıştır. Simülasyon programı olarak bu yöntemeye dayanan SIESTA kodu (Ordejon ve ark. 1996) kullanılmıştır.

SIESTA, katıların ve moleküllerin elektronik yapı hesaplamalarını ve *ab initio* moleküler dinamik simülasyonlarını yapmak için geliştirilmiş bir metot ve bilgisayar programı uygulamasıdır. SIESTA kelimesi “Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms” ifadesinde geçen İngilizce kelimelerinin baş harflerinden oluşmuştur. Bu metot temel olarak Kohn ve Sham tarafından geliştirilen yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) veya genelleştirilmiş gradyent yaklaşımını kullanmaktadır. SIESTA kodu Fortran 90 programlama dilinde yazılmıştır.

Programda değiş-tokuş korelasyon enerjisi için Perdew-Burke ve Ernzerhof (1996) fonksiyonelinin kullanıldığı genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

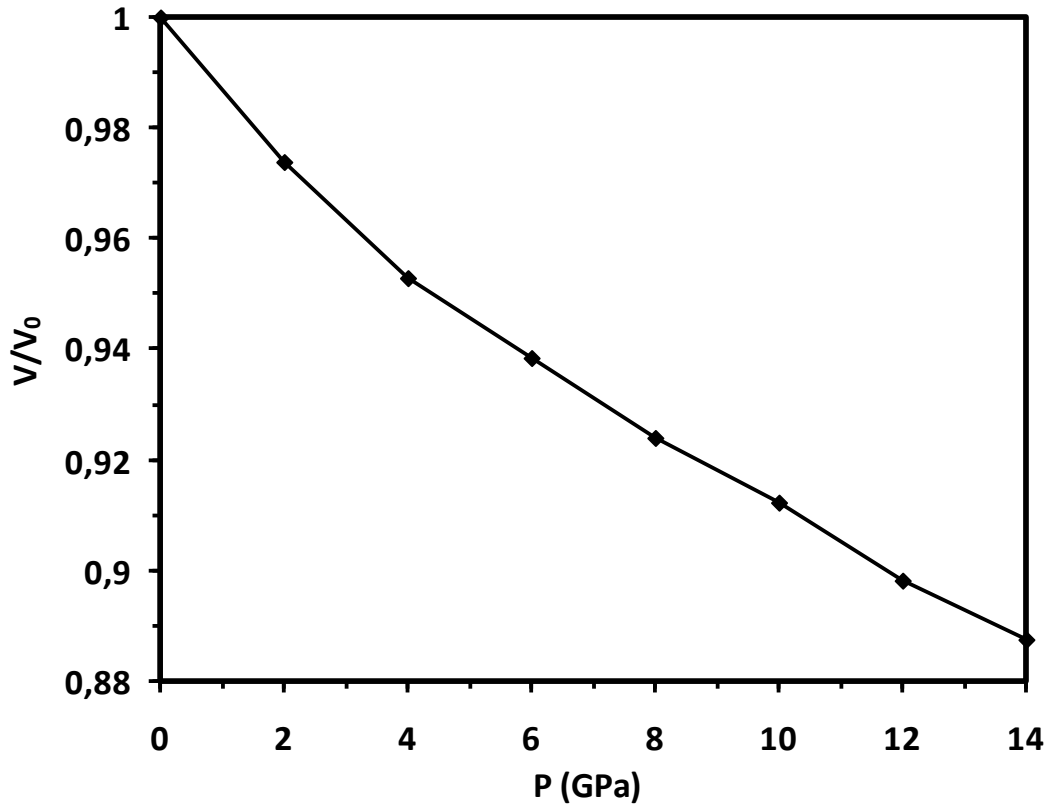
seçilmiştir. Baz seti olarak atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ve norm-konservatif Troullier- Martins (1991) pseudopotansiyelleri kullanılmıştır. Double-Zeta Plus (DZP) polarize nümerik temel seti seçilmiştir. Elektron yoğunluğunu, pseudopotansiyellerin yerel kısmını, Hartree ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelini temsil etmek için düzlem-dalga kesilimi 150 Ry olan bir düzgün örgü kullanılmıştır. Periyodik sınır koşullarının kullanıldığı simülasyon hücresi 135 atom içermektedir. Brillouin bölgesi integrasyonu için Γ -noktası şekillenimi kullanılmıştır. Basınç, Koordinat Optimizasyonu (Conjugate-Gradient, CG) metoduyla uygulanmıştır. CG metodunda sistem kuvvet toleransına göre dengelenir. Sistem ilk olarak, sıfır basınçta dengelenmiştir ve sonra basınç 2 GPa'lık artışlarla aşamalı olarak arttırılmıştır. Simülasyon programında uygulanan basınç değerleri 2 GPa, 4 GPa, 6 GPa, ,14 GPa şeklindedir. Uygulanan her basınç değeri için örgü vektörleri, stres toleransının 0.5 GPa' dan küçük ve maksimum atomik kuvvetin $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$ ' dan küçük oluncaya kadar, yapının denge hacmine ve en düşük enerji değerine ulaşması için yapısal olarak duruluncaya kadar optimize edilmiştir.

Enerji-hacim hesaplamalarında, BaTiO_3 'nin $P4mm$ uzay grubuna sahip tetragonal ve yüksek basınç kristal yapısının birim hücreleri alındı. Brillouin bölgesi integrasyonu, tetragonal $P4mm$ ve yüksek basınç fazları için Monkhorst ve Pack yaklaşımıyla otomatik oluşturulan $10 \times 10 \times 10$ luk k -noktaları örgüleri ile hesaplanmıştır.

Faz geçişi boyunca bir ara durumu tanımlamak için, verilen bir yapının atomik konumu, hücre parametreleri ve uzay grubu hakkında detaylı bilgi sağlayan KPLOT programı kullanılarak bulunur.

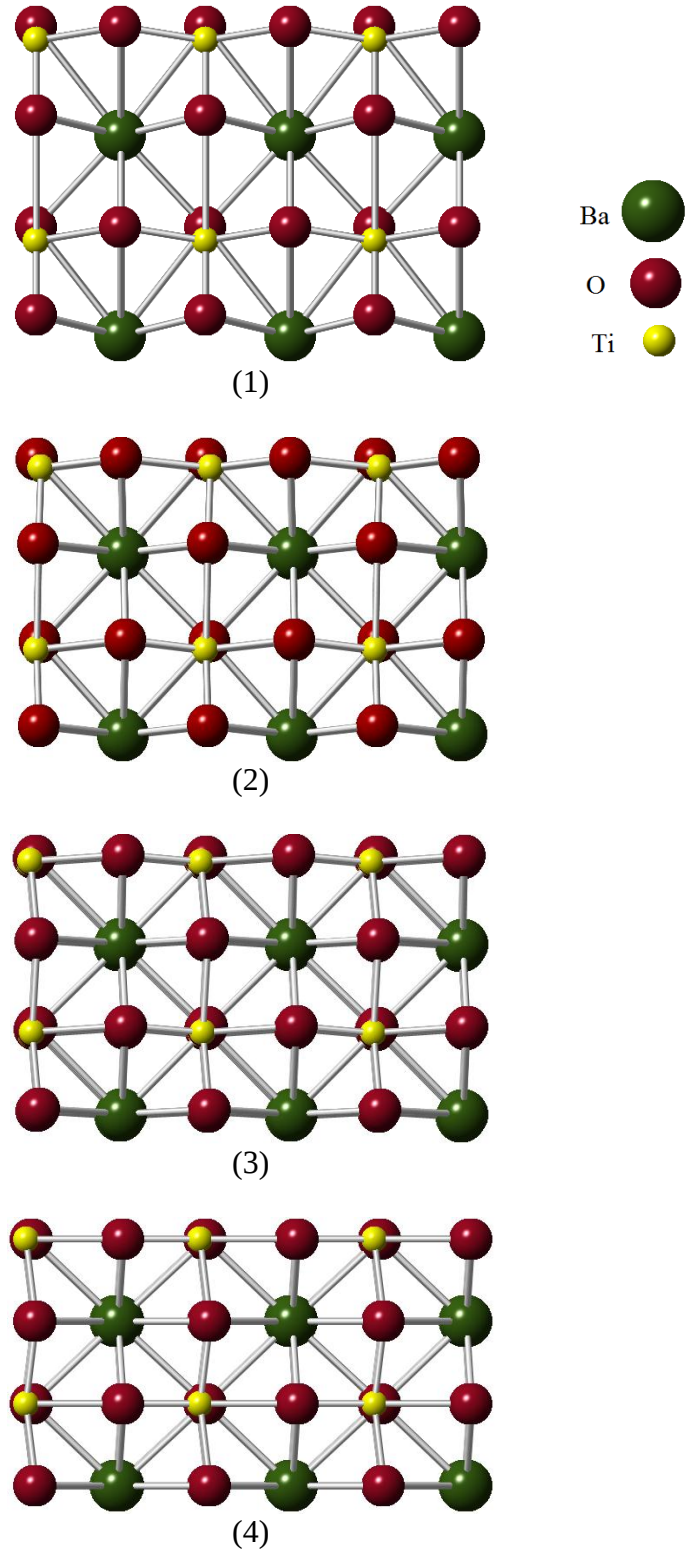
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

BaTiO₃'nin basınç etkisiyle faz geçişini termodinamik kategoride sınıflandırmak için Şekil 4. 1' deki basınç-hacim ilişkisi elde edildi. Basınç-hacim grafiğinden görüldüğü gibi BaTiO₃'nin hacmi, simülasyon basınç değerinin artmasıyla sürekli olarak azalmaktadır.

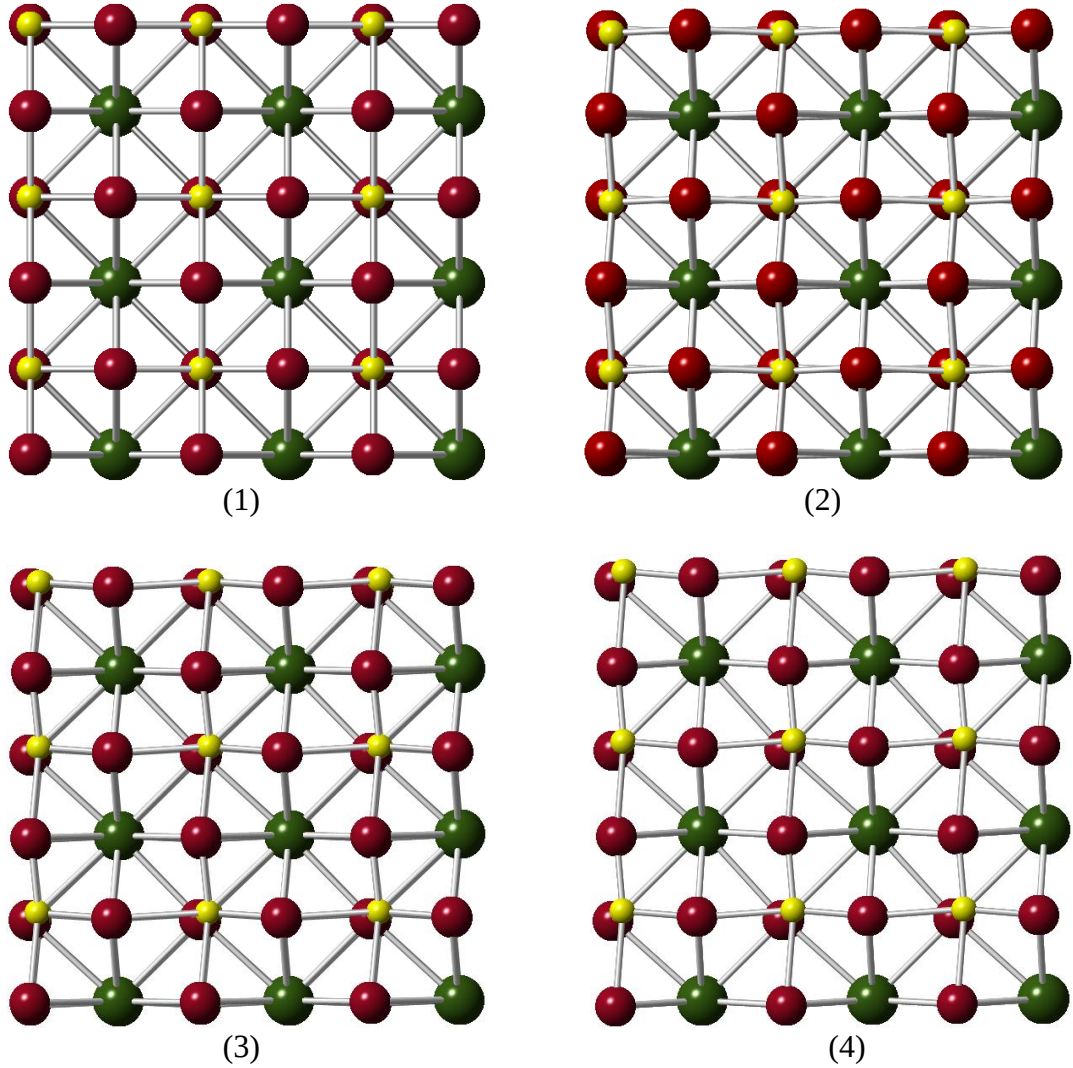


Şekil 4. 1. Sabit-basınç kuantum mekaniği simülasyonu ile, basınç-hacim grafiği

Ehrenfest'in süreksizlik gösteren termodinamik değişkenlerin fonksiyonu olarak sınıflandırdığı faz geçişlerine göre eşitlik (3.33) ve (3.34) bir süreksizlik gösterdiğinde, faz geçişi birinci derecedendir. Gibbs serbest enerjisinin sabit sıcaklıkta basınca göre türevi eşitlik (3.33)' de verildiği gibi hacme eşit olduğu için basınca dayalı 1. mertebe faz geçişi birim hücrenin hacminde bir fazdan diğerine geçerken ani bir değişim gösterir. Fakat BaTiO₃'nin basınç-hacim eğrisinde her hangi bir süreksizlik yoktur. Bu da BaTiO₃ için ikinci dereceden bir faz geçişi olabileceği ihtimalini ifade eder.

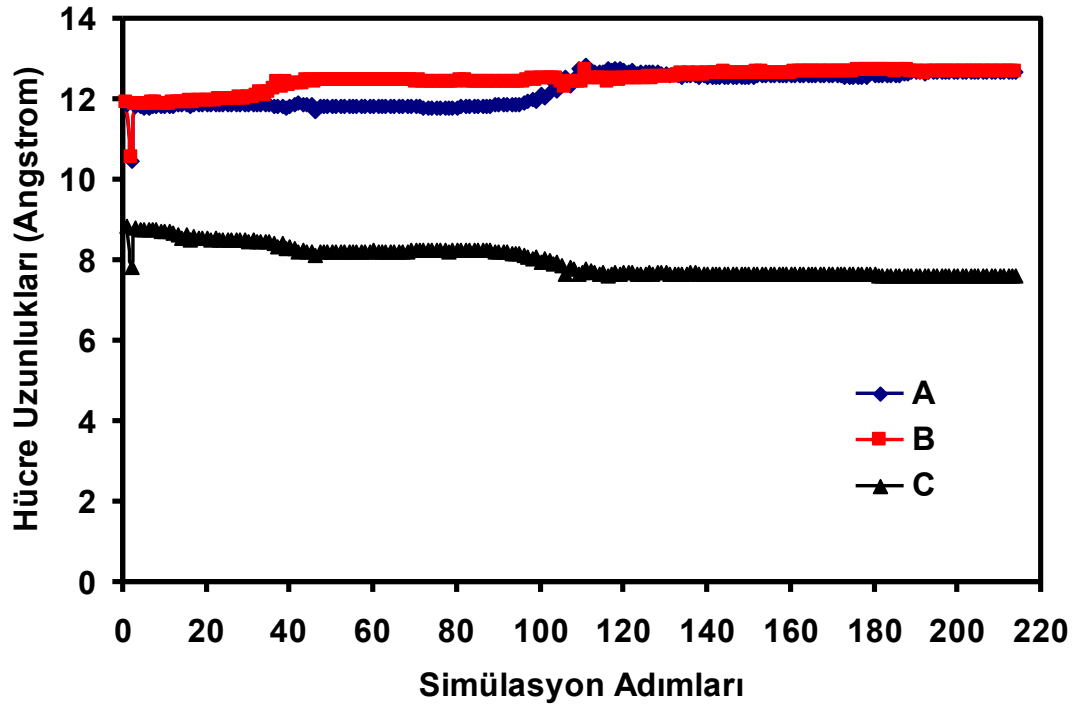


Şekil 4.2. BaTiO₃'nin tetragonal P4mm fazından kübik Pm-3m fazına dönüşüm evrimi. (Oluşum safhaları).

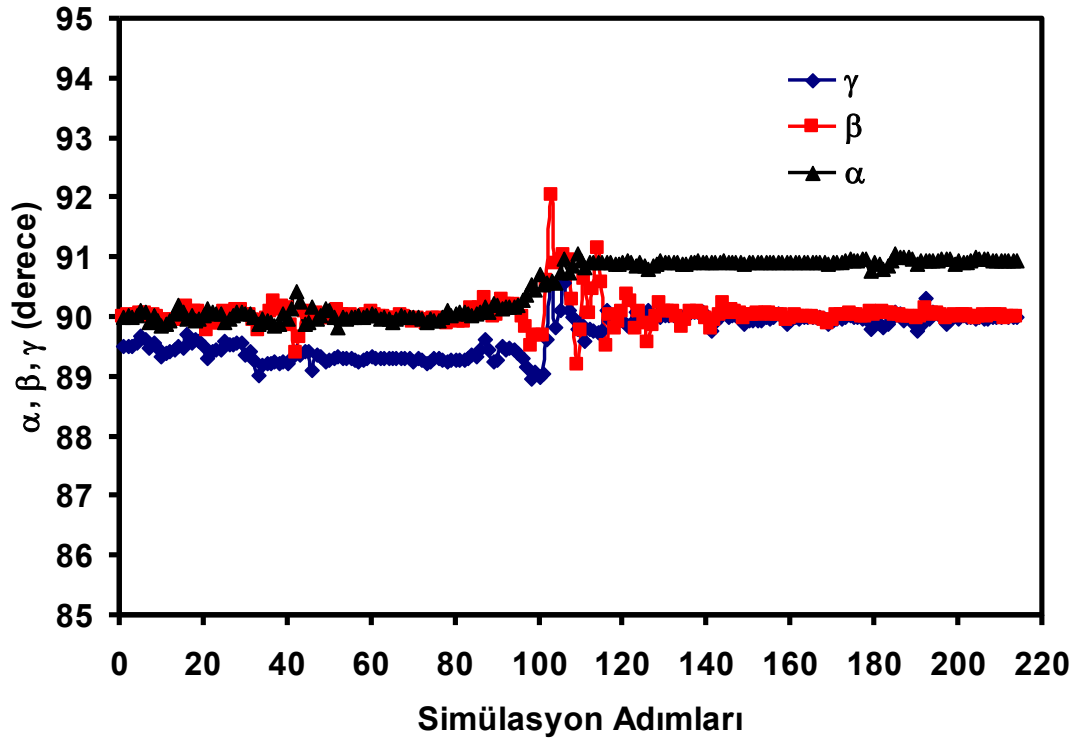


Şekil 4.3. BaTiO₃'nin tetragonal P4mm fazından kübik Pm-3m fazına dönüşüm evrimi (Oluşum safhaları).

Faz geçişinde simetri değişimi grup teorisi metoduyla belirlendi. Simülasyon programında uygulanan her basınç değeri için elde edilen yapı, KPLOT programı (Hundt ve ark. 1999) kullanılarak simetrisi analiz edildi. 8 GPa simülasyon basıncında sistem 214 simülasyon adımında dengeye ulaşmıştır. KPLOT programı ile yapılan simetri analizinde BaTiO₃'nin kristal örgü yapısı, teragonal (P4mm) yapıdan kübik (Pm-3m) yapıya geçtiği gözlemlendi. 8 GPa'nın ayrıntılı analizinde, teragonal P4mm simetrisinin 106'ıncı zaman adımına kadar devam ettiği, 108'inci zaman adımından sonra kübik Pm-3m yapıya dönüştüğü gözlemlendi. Şekil 4. 2 ve 4. 3'de de gösterildiği gibi, BaTiO₃ kristali yüksek basınç altında teragonal yapıdan kübik yapıya dönüşür. Bu sonuç BaTiO₃'nin yüksek basınç altında kübik yapıya döndüğünün kesin bir kanıtıdır.



Şekil 4. 4. 8 GPa’ da zamanın fonksiyonu (simülasyon adımları) olarak, hücre uzunlukları değişimi (A, B ve C [001], [010] ve [001] yönleri)



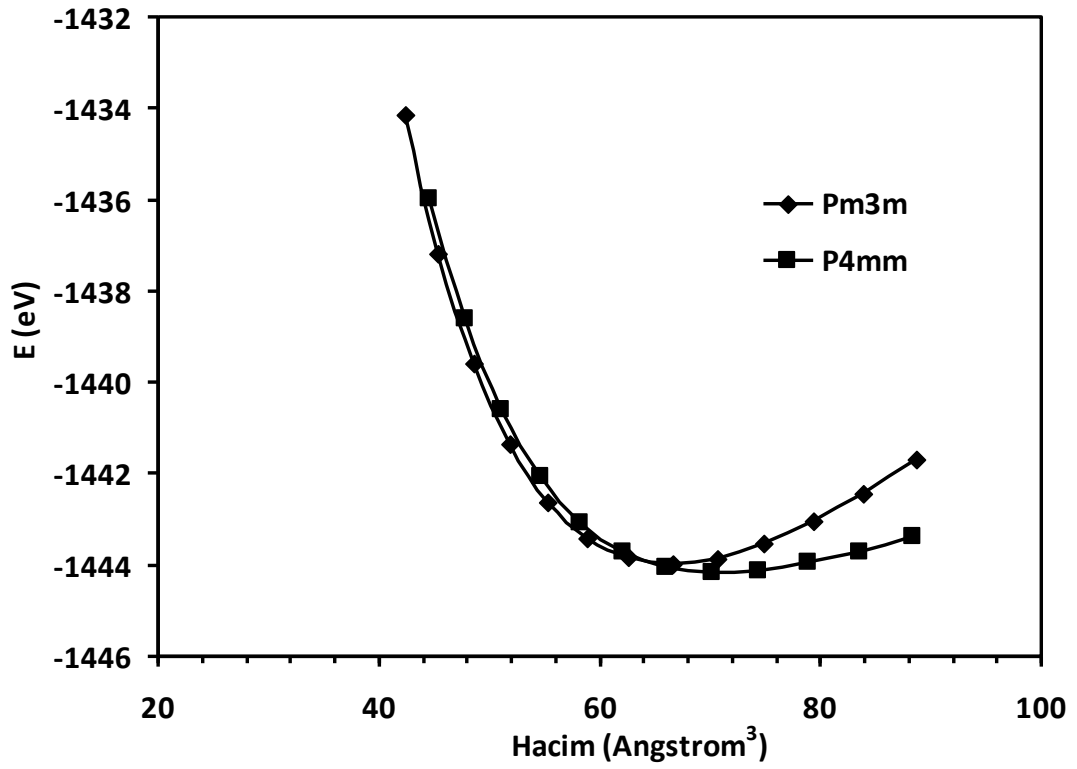
Şekil 4. 5. 8 GPa’ da zamanın fonksiyonu (simülasyon adımları) olarak α , β , γ açılarının değişimi (α , β , γ açıları sırasıyla; A ve B, A ve C, B ve C hücre vektörleri arasındaki açılardır)

Şekil 4. 4 ve 4. 5' de açık olarak görüldüğü gibi sistem 30'uncu simülasyon adımından sonra belirli şekilde yeniden düzenlenmeye maruz kalmıştır ve 108' inci simülasyon adımında dönüşüm tamamlanarak yapı kübik Pm-3m kristal fazına geçmiştir. 8 GPa'in sonunda gözlenen fazların, atomik konumları ve örgü parametreleri Tablo 4. 1' de verilmiştir.

Tablo 4. 1. BaTiO₃'nin gözlenen fazları, örgü parametreleri ve kesirli atomik koordinatları

Yapı	a (Å)	b (Å)	c (Å)		x	y	z
Tetragonal P4mm	3.9409	3.9409	4.3898	Ba	0.00000	0.00000	0.00000
				Ti	0.50000	0.50000	0.47424
				O	0.50000	0.50000	0.10225
				O	0.50000	0.00000	0.54391
				O	0.00000	0.50000	0.54391
Cubic Pm3m	4.0395	4.0395	4.0395	Ba	0.00000	0.00000	0.00000
				Ti	0.50000	0.50000	0.50000
				O	0.00000	0.50000	0.50000
				O	0.50000	0.00000	0.50000
				O	0.50000	0.50000	0.00000

BaTiO₃'nin P4mm ve Pm3m fazları için ayrı ayrı enerji-hacim hesaplamaları yapıldı. Toplam enerji hesaplamalarından elde edilen verilerin grafiği Şekil 4. 6' daki gibidir. Her bir faz için elde edilen enerji-hacim eğrileri Eşitlik 3. 40 ve 3. 41'da verilen Birch-Murnaghan durum eşitliğine uydurularak BaTiO₃'nin teragonal P4mm yapısı ve kübik Pm-3m yapısına ait bulk modülü ve bulk modülün sıfır sıcaklıktaki basınca göre türevi hesaplandı. Burada, enerji-hacim eğrileri Birch-Murnaghan durum eşitliğine bir bilgisayar programı yardımıyla uydurulmuştur.



Şekil 4.6. BaTiO₃'nin teragonal P4mm ve kübik Pm-3m fazlarının, hacmin bir fonksiyonu olarak hesaplanmış enerji değerleri.

BaTiO₃'nin çevresel koşullardaki fazı P4mm ve yüksek basınç fazı Pm-3m için hesaplanan hücre parametreleriyle beraber B_0 ve B'_0 değerleri Tablo 4. 2' de verilmiştir.

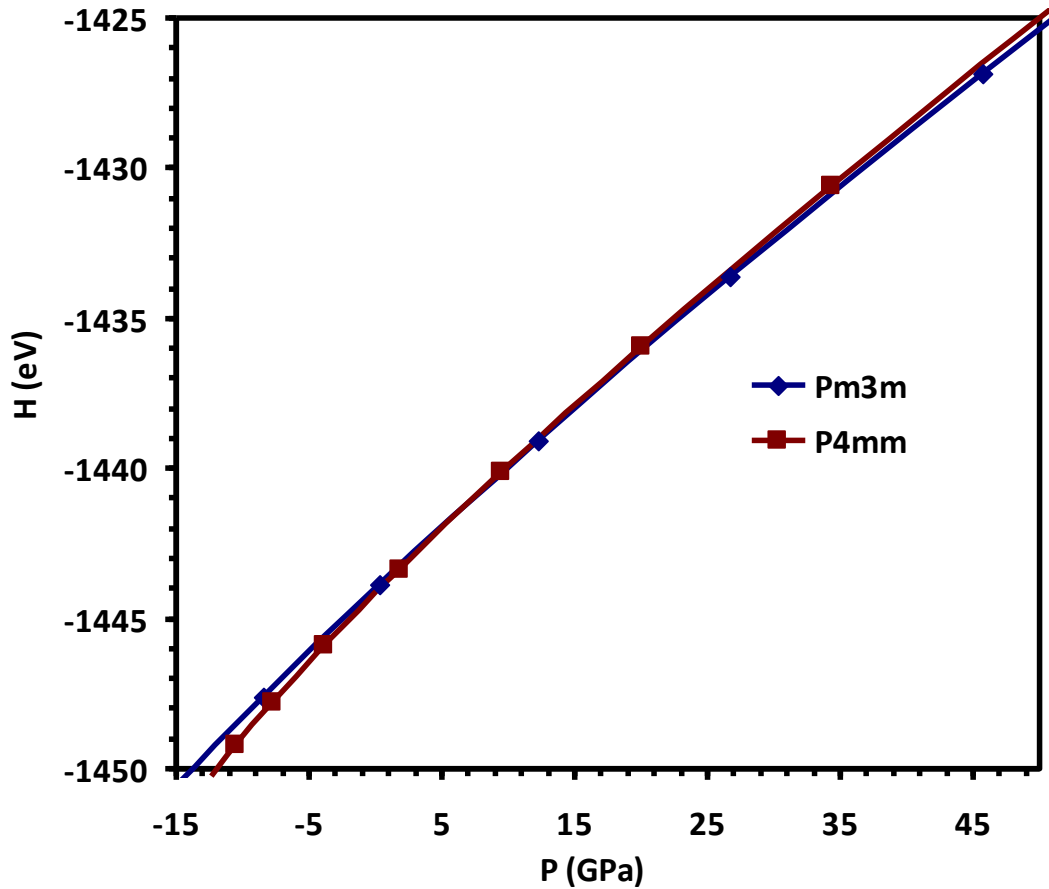
Tablo 4. 2. BaTiO₃'nin Gözlenen Fazları, Örgü Parametreleri, B_0 ve B'_0 Değerleri

Yapı	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	B_0	B'_0
Tetragonal P4mm	3.9409	3.9409	4.3898	100.41	5.15
Kübik Pm3m	4.0395	4.0395	4.0395	166.25	4.06

Son olarak BaTiO₃'nin tetragonal P4mm kristal yapısından kübik Pm3m kristal yapısına hangi basınç değerinde kesin olarak geçtiğini tespit etmek için entalpi hesaplamaları yapıldı. Her bir faz için hesaplanan hacim-enerji verileri

kullanılarak eşitlik 3.39 yardımıyla BaTiO_3 'nin hem P4mm fazı hem de Pm3m fazı için entalpiler hesaplanabilir. Eşitlik 3.39'de E_{tot} ve V bilinmekte fakat P bilinmemektedir. $P = \frac{\partial E_{tot}}{\partial V}$ olduğu için Şekil 4.6'da verilen hesaplanmış hacim-enerji eğrilerinin doğrudan türevi alınarak P değerleri elde edilir. Buradakai P değerleri simülasyon basınç değerlerinden farklı olarak gerçek deneysel basınç değerlerine karşılık gelmektedir. Deneysel faz geçiş basınç değeri için bu yöntemle elde edilen basınç değerleri kullanılır. BaTiO_3 'nin düşük ve yüksek basınç fazları için hesaplanan entalpilerinin basınca göre değişimi Şekil 4.6'da gösterildiği gibi bulunmuştur.

Katıdan katıya faz geçişlerinde yapısal faz geçişleri için geçiş basıncı, serbest enerji eşitliğinin termodinamik kriteri kullanılarak bulunabilir. Yani, bir faz geçişi olduğunda, örgü entalpisi iki faz arasında eşit olur.



Şekil 4. 7. BaTiO_3 'nin teragonal P4mm ve kübik Pm-3m fazlarının, basıncın bir fonksiyonu olarak hesaplanmış entalpileri.

Şekil 4.7’de olduğu gibi belli bir basınç değerine kadar BaTiO_3 ’nin kararlı atomik dizilişinin oluşturduğu tetragonal $P4mm$ yapısının entalpisi basıncın artmasıyla artmıştır. Belli bir basınç değerinden sonra, sistemin sahip olduğu serbest enerjisinden daha küçük serbest enerjili bir atomik dizilişe sahip bir yapı mevcuttur (kübik $Pm3m$). Bu basınç değerinde, $P4mm$ fazındaki malzemenin atomik dizilişi kübik $Pm3m$ olarak isimlendirdiğimiz yeni atomik dizilişe göre kararsızdır ve serbest enerjisini azaltmak için atomik dizilişini değiştirmek BaTiO_3 için daha kararlı bir durumdur. Böylece 8.2 GPa basınç değerinde malzememiz atomik dizilişinin simetrisini tetragonal $P4mm$ kristal yapısından kübik $Pm3m$ kristal yapısına değiştirerek basıncın etkisiyle faz geçişine uğramıştır. Dolayısıyla bu olaya basıncın etkisinde faz geçişi denir; $P_t=8.2$ GPa.

Bu çalışmada bulunan BaTiO_3 ’nin örgü parametreleri, bulk modülü, bulk modülünün türevi ve faz geçiş basıncı gibi değerler ile diğer teorik ve deneysel çalışmalarda bulunan değerler Tablo 4.3’de özetlenmiştir. BaTiO_3 ’nin ortam koşullarında bulunan fazı ve yüksek basınçta bulunan fazı için hesaplanan örgü parametreleri, bulk modülü ve bulk modülünün türevi teorik ve deneysel çalışmalarda bulunanlar ile uyum içindedir.

Tetragonal $P4mm$ - kübik $Pm3m$ geçiş basıncı, daha önce bulunan teorik ve deneysel geçiş basınç değerlerinden farklı olarak yeni bir faz geçişi basınç değerine sahiptir.

Tablo 4. 3. Dengedeki örgü parametreleri, geçiş basıncı, bulk modülü ve bulk modülünün türevi

Yapı	Bu Çalışma	Teorik Hesaplamalar	Deneysel Veriler
Tetragonal P4mm			
$a(\text{\AA})$	3.9409	4.024 ^f , 3.991 ^g	4.0051 ^a , 4.0019 ^b ,
$c(\text{\AA})$	4.3898	4.270 ^f , 4.035 ^g	4.0206 ^a , 4.0430 ^b ,
$B_0 (GPa)$	100.41	98.60 ^g	
B'_0	5.15		
$P_t (GPa)$	8.2	6.5 ^d , 7.5 ^g , 12.5 ^h	2.16 ^b , 2.8 ^c , 2.35 ^e ,
Kubik Pm-3m			
$a(\text{\AA})$	4.0395	4.065 ^f	4.0096 ^a , 3.9931 ^b ,
$B_0 (GPa)$	166.25	167.64 ^g	139.4 ^e
B'_0	4.06	4.45 ^g	7.44 ^e
a = Kay (1948), b = Malinowski ve ark. (1985), c = Mejía-Uriarte ve ark. (2006), d = Ishidate ve ark. (1997), e = Ishidate ve ark. (1989), f = Colson ve ark. (2005), g = Uludogan ve ark. (2002), h = Iniguez ve ark. (2002),			

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sabit basınç altında kuantum mekaniği simülasyon tekniği kullanılarak BaTiO_3 'nin basınca dayalı yapısal faz geçişi çalışıldı ve hidrostatik basınç uygulayarak BaTiO_3 'nin tetragonal P4mm kristal yapıdan kübik Pm-3m yapıya yapısal faz geçişi olduğu bulundu. BaTiO_3 'nin basınç-hacim eğrisi çizilerek basınç etkisiyle faz geçişi termodinamik kategoride sınıflandırıldı. BaTiO_3 'nin hacmi, simülasyon basıncı artarken sürekli bir şekilde azalmıştır ve faz dönüşümü esnasında basınç-hacim eğrisi faz geçiş basıncı civarında her hangi bir süreksizlik göstermemiştir. Bu, BaTiO_3 için ikinci dereceden bir faz geçişi olduğunu ifade eder.

Faz geçişinde simetri değişimi grup teorisi metoduyla belirlenerek simülasyon programında uygulanan her basınç değeri için elde edilen yapı, KPLOT programı kullanılarak simetrisi analiz edildi ve 8 GPa simülasyon basıncında kristal örgü yapısının tetragonal yapıdan (P4mm) kübik yapıya (Pm-3m) geçtiği adım adım gözlemlendi. 8 GPa' nın ayrıntılı analizinde gördük ki; teragonal P4mm simetrisinin 106'ncı zaman adımına kadar devam ettiği, 108'inci zaman adımından sonra kübik Pm-3m yapıya dönüştüğü gözlemlendi. Bu sonuç BaTiO_3 'nin yüksek basınç altında kübik Pm-3m yapıya dönüştüğünün kesin bir kanıtıdır.

Kristal örgünün tetragonal P4mm fazından kübik Pm-3m fazına dönüştüğü simülasyon basıncında (8 GPa) hücre vektörlerinin ve açılarının değişimi zamanın fonksiyonu (simülasyon adımları) olarak belirlendi ve grafiğe aktarıldı. 30'uncu simülasyon adımından sonra belirli şekilde yeniden düzenlenmeye maruz kalmıştır ve 108'inci simülasyon adımında dönüşüm tamamlanarak yapı kübik Pm-3m kristal fazına geçmiştir. 8 GPa' da gözlenen fazların, atomik konumları ve örgü parametreleri de elde edilmiştir.

BaTiO_3 'nin tetragonal P4mm ve kübik Pm-3m fazları için ayrı ayrı enerji-hacim hesaplamaları yapıldı. Toplam enerji hesaplamalarından elde edilen verilerin grafiği çizildi. Her bir faz için elde edilen enerji- hacim eğrileri Birch-Murnaghan durum eşitliğine uydurularak BaTiO_3 'nin tetragonal P4mm yapısına ve kübik Pm-3m

yapısına ait bulk modülü ve bulk modülün sıfır sıcaklıktaki basınca göre türevi hesaplandı. BaTiO_3 'nin çevresel koşullardaki fazı ve yüksek basınç fazı için hesaplanan hücre parametreleriyle beraber B_0 ve B'_0 değerleri elde edildi. Değişim gözlenerek tabloya aktarıldı.

Son olarak BaTiO_3 'nin tetragonal P4mm kristal yapısından kübik Pm-3m kristal yapısına hangi basınç değerinde kesin olarak geçtiğini tespit etmek için entalpi hesaplamaları yapıldı. Her bir faz için hesaplanan enerji-hacim verileri kullanılarak BaTiO_3 'nin hem P4mm fazı hem de Pm-3m fazı için entalpiler hesaplandı. Enerji-hacim eğrilerinin doğrudan türevi alınarak P değerleri elde edildi. BaTiO_3 'nin düşük ve yüksek basınç fazları için hesaplanan entalpilerinin basınca göre değişimi grafiğe aktarıldı.

Katıdan katıya faz geçişlerinde yapısal faz geçişleri için geçiş basıncı, serbest enerji eşitliğinin termodinamik kriteri kullanılarak bulunabildiğinden yani bir faz geçişi olduğunda, örgü entalpisi iki faz arasında eşit olduğu bulunur ve bu basınç-entalpi grafiğimizde de gözlemlendi. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi belli bir basınç değerinden sonra, sistemin sahip olduğu serbest enerjisinden daha küçük serbest enerjili bir atomik dizilişe sahip bir yapı mevcut olup, bu basınç değerinde P4mm fazındaki malzemenin atomik dizilişi Pm-3m olarak isimlendirdiğimiz yeni atomik dizilişe göre kararsızdır ve serbest enerjisini azaltmak için atomik dizilişini değiştirmek BaTiO_3 için daha kararlı bir durumdur. Böylece $P_t = 8.2$ GPa basınç değerinde malzememiz atomik dizilişinin simetrisini tetragonal P4mm kristal yapısından kübik Pm-3m kristal yapısına değiştirerek basıncın etkisiyle faz geçişine uğradığı saptandı.

Bu çalışmada bulunan BaTiO_3 'nin örgü parametreleri, bulk modülü, bulk modülünün türevi ve faz geçiş basıncı gibi değerler ile diğer teorik ve deneysel çalışmalarda bulunan değerler genel bir tabloya aktarıldı. BaTiO_3 'nin ortam koşullarında bulunan fazı ve yüksek basınçta bulunan fazı için hesaplanan örgü parametreleri, bulk modülü ve bulk modülünün türevi literatürdeki teorik ve deneysel çalışmalarda bulunanlar ile uyum içinde olduğu görüldü.

P4mm - Pm-3m geçiş basıncı ise daha önce bulunan teorik ve deneysel geçiş basıncı değerlerinden farklı olarak yeni bir faz geçişi basıncı değerine sahiptir. Çalıştığımız bu malzemenin gelecekte yapılacak olan araştırmalarda güvenilir veriler oluşturacağını umuyoruz.

Bu alışmada GGA ile bu sonuçlar bulunmuştur. Aynı alışma LDA yaklaşımı seçilerek farklı kodlarla tekrar edilebilir. Ayrıca kuantum mekaniği simülasyonuyla burada bulunanlara ilaveten BaTiO₃'nin elektronik bant yapısı ve fonon bant yapısı hesaplanabilir.

KAYNAKLAR

- Ceperley, D. M. ; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 566-569.
- Colson, T. A.; Spencer, M. J. S.; Yarovsky, I. *Computational Materials Science* **2005**, 34, 157.
- Comes R.; Lambert, M. *Solid State Commun.* **1969**, 7, 305.
- Hohenberg, P. ; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864-B871.
- Johnson, C. *Appl. Phys. Lett.* **1965**, 7, 221.
- Jona, F.; Shirane, G. *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Press, London, 1962.
- Jones, R. O. ; Gunnarsson, O. *Rev. Mod. Phys.* **1989**, 61, 689-746.
- Kay, H. *Acta Crystallogr.* **1948**, 1, 229.
- Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, USA, 1986.
- Koch, W. ; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH 1-89, 2000.
- Kohn, W. ; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1113-A1138.
- Lomax, Joseph F.; Fontanella, John J.; Edmondson, Charles A.; Wintersgill, Mary C.; Westgate, Mark A.; Eker, S., *J. Phys.Chem. C*, **2012**, 116, 23742–23748.
- Malinowski, M.; Lukaszewicz, K.; Asbrink, S. *J. Appl. Cryst.* **1986**, 19, 7.
- Martin, R. M., *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, 2004.
- Mejía-Uriarte, B.; Sato-Berrú, R.; Navarrete, M.; Villagrán-Muniz, M.; Medina-Gutiérrez, C.; Frausto-Reyes, C.; Murrieta, S. H. *Meas. Sci. Technol.* **2006**, 17, 1319.
- Merz, W. *Phys. Rev.* **1950**, 78, 52.
- Iniguez, J.; Vanderbilt, D. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 115503.
- Ishidate T. ve Sasaki, S. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 67.
- Ishidate, T.; Abe, S.; Takahashi, H.; Môri, N. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 2397.
- Itié, J.; Couzinet, B.; Polian, A.; Flank, A.; Lagarde, P. *Europhys. Lett.* **2006**, 74, 706.

Ordejon, P. ; Artacho, E. ; Soler, J. M. *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 10441.

Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.

Sears, F. W.; Salinger, L. S., *Termodinamik Kinetik Kuram ve İstatistik Termodinamik*, Çeviren: Nuri Ünal, Literatür Yayınları, 2002.

Sood, A.; Chandrabhas, N.; Muthu, D. V. S.; Jayaraman, A. *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 8892.

Stern, E. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 037601.

Troullier, N. ; Martins, J. M. *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 1993.

Uludogan, M.; Cagin, T.; Goddard W.A. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2002**, 718, 341.

Venkateswaran, U.; Naik, V.; Naik, R. *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 14256.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : AZİLİ, Ayşegül
Uyruğu : T. C.
Doğum Tarihi ve yeri : 1988, Altındağ
e-mail : aysegul_azili@hotmail.com

Eğitim

Lise : Yahya Kemal Beyatlı Lisesi, Ankara
Lisans : A.E. Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
Yüksek Lisans : A.E. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı
Lisans Tezi : Simülasyon Yöntemi İle Fizik Problemlerinin Çözümü
Yüksek Lisans Tezi : BaTiO₃'nin Yüksek Basınç Altındaki Yapısal Faz Geçişleri
Yabancı Dil : İngilizce