

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZİRKONYUM DİOKSİT KRİSTALİNİN YAPISAL VE MEKANİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Selman YILMAZ**

Anabilim Dalı : Fizik

Programı : Katıhal Fiziği

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mestan KALAY

MAYIS-2012

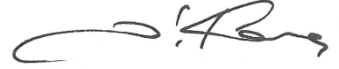
YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 091401009 nolu öğrencisi Selman YILMAZ tarafından hazırlanan “**Zirkonyum Dioksit Kristalinin Yapısal ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Mestan KALAY (PAÜ)
(Jüri Başkanı)

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART (PAÜ)


Jüri Üyesi : Doç. Dr. İzzet KARA (PAÜ)



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20/06/2012 tarih ve 16/16 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerin de bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza: 

Öğrenci Adı Soyadı: **Selman YILMAZ**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince ders ve tez aşamasında karşılaştığım tüm zorlukların çözümünde bilgi, görüş ve önerilerini esirgemeyen ve akademik alanda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de fikirlerini paylaşarak bilgisi ve tecrübesi ile yardımını esirgemeyen değerli hocam ve danışmanım Doç. Dr. Mestan KALAY'a en içten duygularıyla teşekkür eder ve saygılarımı sunarım.

Yapmış olduğum bu çalışmanın hesaplamaları, Pamukkale Üniversitesi Malzeme Fiziği Simülasyon Laboratuvarı'nda ve ULAKBİM Ulusal Akademik Ağ ve Bilgi Merkezi'nde gerçekleştirildi.

Çalışmalarında bana yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART'a, Arş. Gr. İsa ERDEM'e ve Dok. Öğr. Cengiz SOYKAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım süresince katkılarını esirgemeyen başta annem ve babam olmak üzere tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2012

Selman YILMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR BİLGİSİ	6
2.1 Çok Cisim Problemi	6
2.1.1 Born-Oppenheimer yaklaşımı	7
2.2 Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı	8
2.3 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	9
2.3.1 Thomas – Fermi modeli	9
2.3.2 Hohenberg-Kohn teoremleri	11
2.3.3 Yoğunluk fonksiyonel teorisi yaklaşımı	13
2.3.4 Kohn-Sham denklemleri	14
2.3.5 Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)	16
2.3.6 Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GEY)	18
2.3.7 YYY ve GEY sınırlılıkları	19
2.3.8 Pseudopotansiyel	20
2.3.8.1 Düzlem dalga gösterimi	20
2.3.8.2 Pseudopotansiyel metodu	22
3. MATERYAL VE METOT	24
3.1 Materyal	24
3.1.1 Zirkonyum dioksit	24
3.1.2 Simülasyon yöntemi	25
3.1.3 Hesaplama yöntemi	25
3.1.4 Yapılar	27
3.2 Metot	29
3.2.1 Yapısal özelliklerin hesaplanması	29
3.2.1.1 Kesme enerjisinin belirlenmesi	29
3.2.1.2 Brillouin bölgedeki k-noktalarının belirlenmesi	30
3.2.1.3 Örgü sabitinin belirlenmesi	30
3.2.2 Mekaniksel özelliklerin hesaplanması	31
3.2.2.1 Elastik enerji yoğunluğunun belirlenmesi	32
3.2.2.2 Kübik yapının elastik sabitlerinin belirlenmesi	33
4. BULGULAR	37
5. TARTIŞMA	41
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	42

6.1 Sonuç.....	42
6.2 neriler	46
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ.....	52

KISALTMALAR

YFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
GEY	: Genelleştirilmiş Eğitim Yaklaşımı
YYY	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
PW	: Perdew-Wang Yaklaşımı
PV	: Perdew-Vosko Yaklaşımı
LYP	: Lee-Yang-Parr Yaklaşımı
BP	: Becke-Perdew Yaklaşımı
PBE	: Perdew-Becke-Ernzerkof Yaklaşımı
VASP	: Vienna Ab-initio Simulation Package
İBB	: İndirgenemez Brillouin bölgesi
BBB	: Birinci Brillouin bölgesi
EOS	: Durum denklemi
PIB	: Potansiyel iyon hava modeli
GW	: Green fonksiyonu
ZB-YFT	: Zamana bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
K-S	: Kohn-Sham Denklemleri
SCF	: Self-Consistent Function
US-PP	: Ultra-Soft Pseudopotential

TABLO LİSTESİ

Tablolar

Tablo A: Zirkonyanın yapısal özellikler ile ilgili örgü sabiti sonuçları	38
Tablo B: Zirkonyanın yapısal özellikler ile ilgili hacim ve açı sonuçları	39
Tablo C: Zirkonyanın mekaniksel özellikler ile ilgili sonuçları	40

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

Şekil 1: Atomun şekli	22
Şekil 2: Pseudopotansiyel ve pseudodalga fonksiyonu	23
Şekil 3: Hesaplama yöntemlerinin karşılaştırılması	25
Şekil 4: Hesaplama metotları skalası	26
Şekil 5: Hesaplama yöntemi	26
Şekil 6: Zirkonyum Dioksit'in monoklinik fazının yapısı	27
Şekil 7: Zirkonyum Dioksit'in tetragonal fazının yapısı	27
Şekil 8: Zirkonyum Dioksit'in ortorombik fazının yapısı	27
Şekil 9: Zirkonyum Dioksit'in kübik fazının yapısı	27
Şekil 10: Zirkonyanın dört fazının toplam enerjiye hacim grafiği	43
Şekil 11: Zirkonyanın kübik fazının uygulanan farklı basınçlara karşılık hacim grafiği	44
Şekil 12: Zirkonyanın kübik fazının farklı basınçlardaki elastik sabitleri grafiği	45

SEMBOL LİSTESİ

$n(\vec{r})$: Elektron yoğunluğu
Z_k	: Çekirdeklerin atom numarası
$P2_1/c$: Monoklinik (beddeleyit) yapının uzay grubu
$P4_2/nmc$: Tetragonal yapının uzay grubu
$Fm\bar{3}m$: Florit (kübik) yapının uzay grubu
$Pbcm$: Ortorombik yapının uzay grubu
$Pbca$: Ortorombik yapının uzay grubu
$Pnma$: Ortorombik (cotunnite) yapının uzay grubu
C_{2h}^5	: Monoklinik yapının Schönflies sembolü
D_{4h}^{15}	: Tetragonal yapının Schönflies sembolü
O_h^5	: Florit yapının Schönflies sembolü
\vec{R}_α	: Çekirdek koordinatı
N	: Toplam elektron sayısı
C_F	: Yerel yaklaşım
C_x	: Yerel değiş-tokuş
$F[n(\vec{r})]$: Evrensel fonksiyonel
N_e	: Çok cisimli sistemin elektron sayısı
N_i	: Çok cisimli sistemin çekirdek sayısı
Z_k	: Çekirdeklerin atom numarası
$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\})$: Elektron koordinatı \vec{r}_i ve çekirdek koordinatı \vec{R}_k olan çok cisimli sistemin dalga fonksiyonu
$\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\})$: Elektronik dalga fonksiyonu
$\chi(\{\vec{R}_k\})$: Nükleer dalga fonksiyonu

ÖZET

ZİRKONYUM DİOKSİT KRİSTALİNİN YAPISAL VE MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasında Zirkonyum Dioksit (ZrO_2) kristalinin yapısal ve mekanik özellikleri *ab-initio* metoduyla incelenmiştir. Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), Kohn – Sham denklemleri, pseudopotansiyel teorisi üzerinde kurulmuştur. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi terimi için Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) kullanılmıştır. Bu yaklaşımın içindeki değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli için ise Perdew, Becke ve Ernzerhof'un birlikte geliştirdikleri PBE formu kullanılmıştır. Hesaplamalar Viyana *ab-initio* simülasyon programı [Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP)] kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalarda katılar için en çok kullanılan durum denkleminde biri olan 3. mertebe Birch – Murnaghan durum denklemleri kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Zirkonyum Dioksit (ZrO_2), *ab-initio*, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY), Birch – Murnaghan durum denklemleri

SUMMARY

ANALYSIS OF STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM DIOXIDE CRYSTAL

In this thesis, the structural and mechanical properties of the zirconium dioxide (ZrO_2) are investigated. Calculations are set on Density Functional Theory (DFT), the equations of Kohn – Sham and, Pseudopotential Theory. General Gradient Approximation (GGA) is used for exchange and correlation functionals. As Exchange – Correlation functionals, it's used in the form of PBE improved by Perdew, Becke and Ernzerhof. To make calculations, Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) is used. Third order Birch – Murnaghan equation of state is used to determine the structural properties of ZrO_2 studied in this thesis.

Key Words: Zirconium Dioxide (ZrO_2), *ab-initio*, Density Functional Theory (DFT), General Gradient Approximations (GGA), Birch–Murnaghan EOS

1. GİRİŞ

Günümüzde temel bilimler alanında çalışmalar yapılırken teorik, deneysel ve simülasyon olmak üzere üç yöntem kullanılır. Bu çalışma bir simülasyon çalışmasıdır. Simülasyon terim anlamı olarak, bir sistemi bilgisayar ortamında temsil edecek bir modelin geliştirilmesi ve bu model üzerinde hesaplamalar yapılabilmesidir. Simülasyon doğadaki bir olayı bilgisayar ortamında modelleyerek çözmeye çalışmaktır. Simülasyon sonuçları deneysel değerlerle karşılaştırılabilir. Aynı zamanda, içinde teorik formülleri de barındırır. Bu özelliğinden dolayı, simülasyon konum bakımından teorik ve deneysel yöntemler arasında kabul edilir. Simülasyon kendi içinde birçok hesaplama yöntemi barındırır. Bunlardan en çok bilinen üç tanesinin adı: Monte-Carlo, Moleküler Dinamik ve Ab-initio (First Principles) yöntemleridir. Bu çalışmada kullanılan yöntem ab-initio yöntemidir. Ab-initio yöntemi kuantum mekaniğini kullanarak hesaplamalar yapar. Bilimde bir hesaplama özel modeller veya eklenmiş varsayımlar olmadan doğanın esas kurallarına ve temellerine cevap verebiliyorsa o hesaba ab-initio hesaplar denir.

Bu tezde çalışma yöntemi olarak simülasyon, hesaplama yöntemi olarak ab-initio yöntemini ve malzeme olarak ise Zirkonyum Dioksit (ZrO_2) kristali kullanılmıştır. Zirkonya, Zirkonyum Dioksit olarak da bilinen zirkonyumun beyaz kristal bir oksitidir (zirkon ile karıştırılmamalıdır). Denge durumunda saf zirkonya üç farklı yapısal faza sahiptir. Bunlardan biri olan Monoklinik ($P2_1/c$) faz 1170 °C derecenin altındaki çevre şartlarında oluşur ve bu faza özel olarak beddeleyit denir . İlâveten beddeleyit, zirkonyanın en doğal formunda, nadir bulunan bir mineraldir. Tetragonal ($P4_2/nmc$) faz 1170-2370 °C derece sıcaklık aralığında bulunur. Son olarak da kübik yapı ($Fm\bar{3}m$) ise, 2370 °C derece üzerinde oluşur [1].

Kübik yapıdaki zirkonyum dioksit doğada nadiren tazheranit minerali ($ZrTiCa$) O_2 olarak da bulunur. Bu yapı ayrıca *kübik zirkonya* olarak da adlandırılır. Kübik zirkonya, elmas taklidi ve kıymetli bir taş olarak kullanmak için çeşitli renklerde üretilir. Zirkonyayı kararlılaştırmak için birkaç farklı oksit eklenir. Bunlar Magnezyum Oksit (MgO), Yttriyum Oksit (Y_2O_3), Kalsiyum Oksit (CaO), Seryum Oksit (Ce_2O_3), v.b. dir [2]. Oda sıcaklığında bile katkı konsantrasyonuna (yoğunluk) bağlı olarak

zirkonya kübik veya tetragonal yapıda kalabilir. Zirkonya, ilginç fiziksel özelliklere sahip olan önemli seramik bir malzemedir. Örneğin yüksek erime sıcaklığı, yüksek kırılma indisi, düşük termal iletkenlik, sertlik, aşınmaya karşı koyma özelliği, ısıyı engelleyici dayanıklı tabaka, zararlı ultraviyole ışınları emen optik tabaka, oksijen sensörleri, yüksek sıcaklık aletleri, katalitik çeviricilerde önemlidir. Zirkonyum dioksit metaryalinin nanoteknolojide kullanım alanları da dikkate değerdir [3-5]. Zirkonyanın kübik fazında çok küçük termal iletkenliği vardır. Zirkonyanın bu özelliği zirkonyayı termal bariyer kaplaması [Thermal Barrier Coating (TBC)] olarak yüksek sıcaklıklarda çalışan jetlerde ve dizel motorlarda kullanılmasını sağlar. Termodinamiksel olarak motorun çalışma sıcaklığı ne kadar yüksekse, verimi o kadar yüksektir. Zirkonya ısıya dayanıklı metaryal, izolasyonda aşındırıcı madde, emayeler ve seramik cilalar olarak kullanılır. Kararlılaştırılmış zirkonya oksijen sensörlerinde ve yakıt hücresi zarlarında kullanılır. Zirkonya yüksek sıcaklıklarda kristal yapısının içinden serbestçe oksijen iyonlarının hareket etmesine izin verir. Bu yüksek iyonik iletkenlik ve düşük elektronik iletkenlik zirkonyayı en kullanışlı elektroseramiklerden biri yapar [6-7]. Bütün bu uygulamalara bir ilave de zirkonyanın metal-oksit-yarıiletken (MOS) aletlerinde dielektrik materyal kapısı olarak görev yapan SiO₂ yerine kullanılabilmesidir [8].

Zirkonyanın yüksek basınç davranışı birçok deneysel ve teorik araştırmaların konusu olmuştur. Fakat, bu malzemenin yüksek basınçlardaki davranışları hakkındaki bilinmeyenler hala aydınlatılamamıştır. Normal şartlarında zirkonyumun monoklinik yapısı yüksek basınçta zengin kimyasal yapılar gösterir. İki deneysel çalışmada 4 GPa civarında beddeleyit yapıdan uzay grubu *Pbcm* olan ortorombik yapıya basınç uygulamalı bir faz dönüşümü gözlemlendiği bildirilmiştir. Fakat bu dönüşüm, sonraki çalışmalarda doğrulanmamıştır [9-11]. Bunun yerine *Pbca* uzay gruplu ortorombik faza dönüşüm gözlenmiştir. Ayrıca, deneysel olarak uzay grubu *Pnma* olan başka bir ortorombik fazın oluşumu gözlenmiştir. Bu yapı yüksek basınçta kotunit (PbCl₂) faz ile eş yapılıdır. Fakat sonraki araştırmalar zirkonyanın kotunit (cotunnite) fazını doğrulamamıştır [12]. Leger ve arkadaşları beddeleyit – ortorombik-I – ortorombik-II – ortorombik-III faz dönüşümünü sırasıyla 10, 25 ve 42 GPa civarında oda sıcaklığında elde etmişlerdir. Ortorombik-II ve Ortorombik-III yapıların simetrisi henüz tanımlanmamıştır [13]. Bu yapılara ek olarak tetragonal ve hekzagonal fazlar deneylerde iyi bir şekilde gözlemlenmiştir [14]. Bunlara ilave olarak, basınç altında monoklinik fazdan ortorombik I fazına 3-11 GPa'da bir faz geçişi rapor edilmiştir. Bu yapı, Brookite faz olup daha önce de söylendiği gibi bu fazın kristalografisi hala

tartışmalıdır. X-ray kırınım analizleri sonucunda bu fazın *Pbcm* uzay grubuna ait olduğu saptanmıştır. Fakat nötron kırınım çalışmaları bu fazın *Pbca* uzay grubuna ait olduğunu göstermektedir. Ortorombik I ile ortorombik II yapıları arasındaki faz geçişi 9-15 GPa aralığında gözlemlenmiştir. Bu faz *Pnma* uzay grubunda bulunan kotunit ($PbCl_2$) fazının izoyapısıdır [15].

Zirkonya yüksek sıcaklıklarda bile kuvvetli direnç gösterdiğinden, seramik mühendisliğinde önemli bir materyaldir. Özellikle önemli olan tetragonal – monoklinik faz geçişiyle birleşen katılaşma dönüşümüdür. Son araştırmalar farklı sıcaklık ve basınçlarda Zirkonyanın çeşitli polimorflarının varlığını göstermiştir. Atmosferik basınçta zirkonya üç ayrı yapı oluşturur. Düşük sıcaklıkta monoklinik C_{2h}^5 (uzay grubu $P2_1/c$) kararlı yapıdadır. 1400 °K civarında tetragonal D_{4h}^{15} ($P4_2/nmc$) yapıya faz geçişi vardır. 2600 °K civarında tetragonal fazlar kübik O_h^5 ($Fm\bar{3}m$) yapısına dönüşür. Kübik yapı tetragonal yapının özel bir durumudur. c/a örgü sabitleri oranını $\sqrt{2}$ 'ye eşitlemekle ve birim hücrede oksijen atomu çiftlerinin merkezi konumunu z-yönünde kaydırmakla elde edilir. Yüksek basınçta ise faz geçişleri gözlenmiştir. Fakat, geçişler tam olarak belirlenememiştir. İlk sonuçlar ortorombik simetrikli iki faz vermiştir. Düşük basınçlı ortorombik faz monoklinik yapı ile ve yüksek basınçlı faz düzensiz Cotunnite yapısı ($PbCl_2$) ile yakından alakalıdır. Daha yeni bir çalışma 50 GPa civarına kadar ortorombik fazın devam ettiğini fakat önceki var olduğu bildiren fazları desteklememektedir.

Ho [16] tarafından belirtildiği gibi, Zr – O bağlarının temel özelliği kuvvetli kovalent karakterde olmasıdır. Bu özellik Zr – O bağlarını saf iyonik bir karakterle modellemenin uygun olmadığını göstermektedir. Uygun yarı çaplı yüklü kürelerin paketlenmesi ile Zr^{+4} verimli bir şekilde doldurulmuş rutil bir yapı oluşturmak için çok fazla büyük olduğu görülür. Fakat enerjilik olarak tercih edilir. Yukarıda söylendiği gibi artan sıcaklıkla zirkonya sırasıyla monoklinik, tetragonal, florit yapılara dönüşmektedir.

Zirkonyanın bağlarını ve enerjilerini anlamak ve modellemek için birkaç deneme yapılmıştır. Ana hedeflerden biri farklı basınçlarda zirkonyanın özelliklerini tanımlayarak transfer edilebilen bir atomistik modeli oluşturmaktır. Cohen, Mehl ve Boyer bir çok zirkonya fazları için durum denklemi ve elastik sabitlerini oluşturmak için potansiyel iyon hava modelini (PIB) kullanmıştır. Fakat PIB genellikle katı iyon modellerinden daha iyi sonuçlar verse bile, PIB yaklaşımının küresel olmayan yük dengesi içermeyen deneylerle hala anlamlı farklılıkları vardır [17-18].

ZrO₂'nin hem faz dönüşümü hem de kararlılığı optik ve fonon çalışmaları, band ve küme (cluster) tabanlı elektronik yapı hesaplamaları, serbest enerji hesaplamaları içeren geniş bir araştırma konusu olmuştur. Bu çalışmaların amacı, katkı-indirgenmiş faz kararlılık mekanizmasını anlamak ve tanımlamaktır.

Zirkonyada tetragonal fazdan monoklinik faza faz dönüşümü, zirkonyaya kuvvetli teknolojik ilgi ve zirkonya içeren bileşikler oluşmasını sağlamıştır. Çünkü, faz dönüşümünden mekaniksel özellikleri geliştirme ile ilgili olarak materyali daha dayanıklı yapmak için yararlanılabilir. Sertleştirme özellikle kararlılaştırılmış zirkonyalar ve tetragonal zirkonya kristallerinde tetragonal çökeltilerin kararlılığından dolayı artar. Kararlı tetragonal zirkonya, bir yarığın yayılımı boyunca bölgesel germe gerilimi uygulandığı zaman monoklinik faza dönüşebilir. Faz dönüşümü yüzde dördlük bir hacim zorlanması ($\Delta V/V$) tarafından eşlik edildiği için yayılmış bir yarık çevresinde tetragonal fazın dönüşümü, yarık ucundaki gerilim yoğunluğundan dolayı azalma eğilimindedir.

Zirkonya oksijen-iyon iletkeni olmasından dolayı elektronik yapı ve kusur kimyasında da üzerinde çalışılan malzemelerden biridir. Bu yüzden oksijen sensörlerinde, kısmi basınç düzenlemelerinde oksijen pompası ve elektrik üretimi için yakıt hücreleri olarak kullanılabilir. Zirkonyanın iyonik iletkenliği oksijen boşluklarının çok büyük olmasından dolayı artar. Bu oksijen boşlukları divalent (Mg^{2+}) iyonları ve trivalent (Y^{3+}) iyonları içerdiği zaman tanımlanır. Bu iyonlar faz kararlılığı için zirkonya yapısında bulunur [19].

Zirkonyanın kübik fazını kararlılaştırmak için bir miktar katkı gerekir. Örneğin, Yitriya (Y_2O_3) kararlılaştırılmış zirkonya (YSZ) da yitriyayı tüm yapıya oranla yüzde 8-40 mol aralığında bulundurma, kübik fazı kararlılaştırmak için gereklidir. Yüksek katkı yoğunluğunda, kusurlar arasında etkileşimin kompleksleştiğine ve kusurların arttığına inanılır. Kusurların kübik kararlılaştırılmış zirkonya (CSZ) nın iyonik iletkenliğinde çok önemli bir rolü vardır. Geniş çaplı deneysel çalışmalar olmasına rağmen, kusur-kusur etkileşiminin ve toplamının ne açık bir tanımı ne de kübik fazın kararlılaştırılmasında saflığı bozan maddelerin (katkı) oynadığı rolün açık bir anlamı vardır. Gerçekte, iyonik bir iletken olarak YSZ'nin performanslarını geliştirmek için, azınlıkların (katkı) yük taşıyıcılarının karakterizasyonu çok önemlidir. Özel olarak CSZ'deki oksijen boşlukları, diğerlerindeki iyi karakterize olmuş metal oksit oluşumlarındaki gibi olan renk merkezlerinin (F merkezler) varlığıyla mümkün olduğu öne sürülür. Deneysel olarak, birçok derin elektronik tuzaklar YSZ'nin band aralığında

tanımlanmıştır. Fakat, iyi tanımlanmış kendine özgü veya kendine özgü olmayan kusur durumlarına atamaları hala tartışmalıdır ve F merkezlerin varlığının zorlamasız kanıtı yakın zamanlarda sağlanmıştır.

Teorik açıdan, deneysel kabuk modelleri, CaO ve Y₂O₃ tarafından kararlaştırılan CSZ modelinde kullanılmıştır. Fakat, sonraki çalışmalar yalnız kutuplanabilir dipolar anyonlu kabuk modelini göstermiştir. Fakat bu kabuk modeli zirkonyanın farklı fazlarını tanımlamak için yeterli değildir. Zirkonyanın kısmi kovalent karakteri, birçok *ab-initio* hesaplamalarında taslaktır. İlâveten, malzemenin bu karakteri deneysel kabuk modellerinde rastlanılan zorlukların sebebidir. Bu modeller başarılı bir şekilde diğer birçok metal oksitlerde başarılı bir şekilde uygulanır. *Ab-initio* metotları da kübik zirkonyada katyon katkılarının ve boşlukların çalışmasında uygulanmıştır. Fakat, model sistemlerin küçük boyutlusu kullanılmasına rağmen, kusur-kusur etkileşiminin yitriya-zirkonya katı çözeltilisindeki rolü kısmen önceki teorik çalışmalarla uyumludur [20].

Yukarıda verilen literatür özetinde zirkonyanın yüksek sıcaklıklardaki kübik, tetragonal, monoklinik ve ortorombik fazlarının yapısal ve mekanik özellikleri ile ilgili çalışmaların yapıldığı anlaşılmaktadır. Bu çalışmada, zirkonyanın 0 °K'de ve farklı basınçlarda davranışları incelenmiştir. Bütün fazlarda Yapısal özellikleri ve kübik ve ortorombik fazda mekanik özelliklerden elastik sabitler hesaplanmış ve kübik fazdaki elastik sabitlerinin basınçla değişimi incelenmiştir.

2. KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR BİLGİSİ

2.1 Çok Cisim Problemi

Çok cisim problemini açıklamak için, uzaysal ve zamansal olarak değişimi zayıf olan ve çeşitli kuvvetlerin alanında hareket eden sert bir küre ele alalım. Ancak bu alanların kürenin hareketine bağlı olmadığını da göz önünde bulunduralım. Eğer uzayın her noktasında kürenin üzerindeki kuvvet bilinirse, o zaman Newton kanunlarıyla kürenin yörüngesi kolaylıkla hesaplanabilir. Bu durum dış alanda hareket eden, bir parçacığın durumuna benzerdir. Değişim kürenin konumuna ve hızına bağlı olmadığı sürece ortaya konulan problemin çözümü kolaydır. Daha sonra bu probleme ikinci bir sert küre eklendiğini ve ayrıca kimyasal bağlarla birinci küreyle birleştiğini düşünelim. Bağ doğal uzunluğundayken küreler arasında bir kuvvet olmayacaktır. Fakat genellikle bağ gerilme ve sıkışma hareketleri yapacağından birinci küre, ikinci küreye bir kuvvet uygular ve bu durumun terside söz konusu olur. Kürelerin hareketi hala Newton'un klasik hareket kanunlarıyla tanımlanabilir. Ek olarak, birinci kürenin hareketi, ikinci kürenin hareketiyle oldukça yakından ilişkilidir. Bu durumda kürelerin yörüngeleri bağımsız olarak çözülemez. Eğer pek çok küre probleme dahil edilirse, problemin çözümü çok zorlaşır. Küreler yine Newton kanunlarına bağlıdır. Fakat bağlanmalar nedeniyle bu bağların sayısının hızla artması denklemlerin çözümünü güçleştirmektedir. Bu ifade çok cisim probleminin temelini oluşturur.

Eğer kürelerin arasında bağ olmadığı düşünülürse; küreler çarpışmaya kadar tek bir parçacık olarak hareket edeceklerdir. Bu düşünce problemi kolaylaştırır ve her bir kürenin yörüngesini açıklamak için kullanılabilir ve buna tek-parçacık teorisi denir. Küreler birbirlerinden uzaklaşırsa önemli bir etkileşme içinde olmazlar. Fakat birbirlerine yaklaşırlarsa biri diğerine kuvvet uygular. Yaklaşma oranı oldukça küçükse bu durum tek parçacık durumuna indirgenir. Diğer durumda ise durum çok-cisim problemine dönüşür. Böylece tek-parçacık teorisi, verilen çok-cisim problemi için parçacıklar arası kuvvetin oranına büyük ölçüde bağlıdır. Yine de katı içindeki elektronik yapıyı açıklamak için en başarılı metot, tek parçacık davranışının yaklaşımı üzerine kurulmuştur [21].

Kristaldeki elektronların ve çekirdeklerin davranışları göz önünde bulundurularak N_e elektron ve N_i çekirdekten oluşan bir sistemin Hamiltonyeni;

$$H = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^{N_i} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_i} \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{j>k}^{N_i} \frac{Z_k Z_j}{|\vec{R}_k - \vec{R}_j|}, \quad (2.1)$$

şeklinde verilir. Burada m_k çekirdeğin kütlesi, Z_k çekirdeklerin atom numarası, \vec{r}_i ve \vec{R}_k ise elektron ve çekirdeğin koordinatlarıdır. Birinci ve ikinci terimler; sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, üçüncü terim; çekirdek ve elektronlar arasındaki coulomb çekiminden kaynaklanan enerjidir. Dördüncü terim elektronlar arasındaki ve beşinci terim ise çekirdekler arasındaki coulomb itme enerjisidir. Yukarıda tanımlanan sistemin taban durumu özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir:

$$H \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}) = E \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}) \quad (2.2)$$

Burada $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\})$ çok cisimli sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin enerjisidir. Denklem 2.1'in karmaşıklığından dolayı çözümü kolaylaştırmak için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir. Bu yaklaşımlardan bir tanesi katıhal fiziği ve atom molekül fiziğinde çok kullanılan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır [22].

2.1.1 Born–Oppenheimer yaklaşımı

Birden fazla elektron ve çekirdek içeren büyük bir sistemin Schrödinger denkleminin çözümü için çeşitli yaklaşımlara ihtiyaç vardır. Born-Oppenheimer yaklaşımın ana fikri, çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesinden oldukça fazla olması nedeniyle çekirdeğin sabitlenmiş bir parçacık olarak alınması temeline dayanır. Elektronlar çekirdeğin konumundaki ani değişimlerden ani olarak etkilenirler. Bir moleküler sistem için Hamiltonyeni;

$$H = T^{elektron}(\vec{r}_i) + T^{\text{çekirdek}}(\vec{R}_k) + V^{\text{elektron-çekirdek}}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}) + V^{elektron}(\vec{r}_i) + V^{\text{çekirdek}}(\vec{R}_k), \quad (2.3)$$

şeklinde tam bir formu olduğu söylenmişti [denklem (2.1)]. Born-Oppenheimer yaklaşımı değişikliklerini bu form üzerinde yapar [21].

Born-Oppenheimer yaklaşımında elektron ve çekirdeklerin hareketleri ayrı ayrı incelenir. Bu yaklaşımda çekirdek elektrondan çok daha ağır olduğu için çekirdeğin hareketi, elektronun hareketinden çok yavaş olur. Bu yaklaşımda N_e tane elektronun, hareket etmeyen (sabitlenen) N_i tane çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür. Bu yaklaşım içinde denklem (2.1)'de ikinci terim ihmal edilir ve en son terim sabit alınır. Born-Oppenheimer yaklaşımında dalga fonksiyonu şu şekilde verilir;

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}) = \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}) \chi(\{\vec{R}_k\}). \quad (2.4)$$

Burada $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\})$ elektronik dalga fonksiyonu ve $\chi(\{\vec{R}_k\})$ nükleer dalga fonksiyonudur. $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\})$ 'nın parametrik bağımlılığı, çekirdeklerin tek düzen içinde sabitlenmiş ve taban durumunda olan elektronların bu durağan potansiyel içinde hareket ettiğini ifade eder. Böylece hamiltonyen;

$$H_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_i} \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

N_e tane elektronun, N_i tane çekirdeğin alanında hareketini tanımlar. Burada elektronik hamiltoniyeni de içine alan Schrödinger denkleminin çözümü;

$$H_e \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}) = E_e \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}), \quad (2.6)$$

Şeklindedir [22].

2.2 Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı

Çok-cisim problemini çözmek için ilk adım Hartree [23] tarafından atıldı. Hartree çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok-

cisim fonksiyonlarını tek dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretmiştir. Homojen, değişmeyen bir sistem içinde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir. Toplam enerjiyi minimize eden parametreler aynı zamanda sistemin taban durum özelliklerini oldukça doğru bir şekilde açıklayan parametre değerlerinin bir setidir. N -elektronlu bir sistemde N -tane denklem vardır. N tek-elektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine çok benzer. Diğer elektronların hareketi sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasına yakından bağlıdır. Bu önemli faktör her bir elektronu tek parçacık olarak ayırmaya imkan verir. Dolayısıyla Hartree yaklaşımı, kristal içindeki elektronlar için yaklaşık olarak tek parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplamamıza izin verir ve böylece ilgili özellikler de hesaplanabilir. Fakat Hartree yaklaşımı; nötral homojen bir sistemde katı içindeki elektronları tutan bağlanma enerjileri olamayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar vermez. Aynı zamanda bu ifade elektronları katılardan koparmak için, onlara sonlu bir enerji verilmesi gerektiğini ispat eden deneysel bulgulara ters düşer [21].

Hartree-Fock yaklaşımı [23] ise antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak tek-elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree yaklaşımından daha iyi ifade etti. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşıktır. Fakat bu fonksiyon Slater determinantı ile tanımlanabilir. Burada bir elektronla, ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşimini tanımlayan Hartree potansiyeli vardır. Elektronlara etki eden bu potansiyele değiş-tokuş potansiyeli adı verilir. Hartree teorisinin başlıca yetersizliği düzeltilmiş olur. Yukarıdaki iki metot katı içindeki elektronların çok cisim problemini çözmede başarılı olmasalarda iki önemli fiziksel işlemi (değiş-tokuş ve korelasyon) açıklamışlardır [21].

2.3 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

2.3.1 Thomas–Fermi modeli

Hartree ve Hartree-Fock yöntemlerinin ortaya çıktığı yıllarda, çok elektron probleminin çözümüne bir katkı da Thomas (1927) ve Fermi'den (1928) gelmiştir [24]. Kuantum sistemlerinin orjinal yoğunluk fonksiyonel teorisi, Thomas ve Fermi tarafından önerilen bir metottur [25-28]. Günümüzdeki elektronik yapı hesaplamaları

için yeterli derecede hassas olmamasına rağmen bu yaklaşım yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT)'nin nasıl çalıştığını izah eder [29].

Thomas–Fermi modeli, çok cisim probleminin kuantum mekaniksel bir çözümüdür [30]. Bu modelde, çok-elektron dalga fonksiyonu kullanılarak elektronlar sistemi için Schrödinger denklemini çözmek yerine $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu kullanılıp, tüm terimler elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılarak sistemin toplam enerjisi minimize edilmektedir [24]. Birkaç yıl sonra Dirac (1930) bu teoriye değişim terimini eklemiştir [24].

Bu yaklaşımda elektronlar bağımsız parçacıklar olarak düşünülür. Sistemin toplam enerjisini oluşturan terimlerden biri elektron-elektron etkileşim enerjisidir ve sadece elektrostatik enerjiden kaynaklanmaktadır [24]. Thomas–Fermi enerjisi, yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak;

$$E_{TF}[n(\vec{r})] = C_k \int [n(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.7)$$

şeklinde gösterilir. Burada $C_k = (2/10m) \hbar^2 (3\pi^2)^{(2/3)}$ 'dür. Bu fonksiyonun ikinci terimi elektronlar ve çekirdekler arasındaki elektrostatik çekim enerjisidir. Burada,

$$V_{ext}(\vec{r}) = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (2.8)$$

çekirdeklerden kaynaklanan statik Coulomb potansiyelidir. Bu fonksiyonelde sırasıyla kinetik enerji, potansiyel enerji ve Hartree terimi mevcuttur. E_{TF} aşağıdaki şart altında minimize edilebilir;

$$N = \int n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.9)$$

Buradaki N , toplam elektron sayısını ve $d\vec{r}$ ise hacim elemanı gösterir. Thomas – Fermi metodu doğruluk derecesi sınırlıdır. Çünkü metodun içinde değiş – tokuş enerjisi yoktur, Dirac tarafından ilave etmiştir;

$$E_{TFD}[n(\vec{r})] = C_F \int [n(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + C_x \int [n(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r} \quad (2.10)$$

Burada ilk terim; $C_F=(3/10) (3\pi^2)^{(2/3)}=2.871$ atomik birim olarak bulunan C_F sabiti ile kinetik enerjiye yapılan yerel yaklaşımdır. Dördüncü terim; $C_x= -(3/4) (3/\pi)^{(1/3)}$ sabiti ile yerel değiş – tokuştur. Üçüncü terim ise klasik elektrostatik Hartree enerjisidir. Bu metot da “ Thomas–Fermi–Dirac teorisi ” olarak adlandırılır. Fakat, bu metot da bile elektron korelasyonu, değiş – tokuş enerjisi ve kinetik enerji formlarında hala bir kuşku vardır [30].

YFT’ nin cazibesi; yoğunluk için tek bir eşitlik yazmanın, 3N serbestlik derecesine sahip N adet elektronun çok – cisim Schrödinger denklemini yazmaktan daha kolay olmasından kaynaklanır. Thomas – Fermi yaklaşımı elementlerin durum fonksiyonuna uygulanmıştır. Fakat Thomas – Fermi tipi yaklaşımlar moleküllerin bağlanması ve atomların kabuk yapıları gibi bazı fiziksel ve kimyasal gerçeklerden yoksundur. Bu nedenle madde içerisindeki elektronların anlamlı bir tanımlanmasında başarısız olur [29].

2.3.2 Hohenberg–Kohn teoremleri

Hohenberg ve Kohn (1964), Thomas-Fermi modelini araştırırken $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun değişken bir fonksiyon olduğu varyasyonel bir yöntem geliştirmişler ve iki önemli teoremin ispatını vermişlerdir. Bu yöntemde, dış potansiyel ne olursa olsun temel durumdaki tüm elektronik sistemlere uygulanan bir $F[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyoneli vardır ve esas iş bu fonksiyoneli tanımlayabilmektir. Bu fonksiyonel bilindiğinde verilen bir dış potansiyelde taban durum enerjisini belirlemek kolaylaşmaktadır.

1. Teorem: Bir $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli altında etkileşen parçacıkların sistemi için $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyeli, taban durum yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ ile iyi bir şekilde tanımlanır.

1. Sonuç: sistemin bütün özellikleri sadece $n_0(\vec{r})$ taban durum yoğunluğunun verilmesi ile belirlenebilir.

2. Teorem: Herhangi bir dış potansiyel $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyelindeki $n(\vec{r})$ yoğunluğu kullanılarak, enerji $E[n(\vec{r})]$ için evrensel bir fonksiyonel tanımlanabilir.

Herhangi özel bir $V_{ext}(\vec{r})$ için sistemin gerçek taban durum enerjisi, bu fonksiyonelin global minimum değeridir ve fonksiyoneli minimize eden $n(\vec{r})$ sistemin taban durum parçacık yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ 'dir.

2. Sonuç: $E[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli tek başına taban durum enerjisi ve yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir.

Büyük bir kapalı kutu içinde, bir $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyelinin ve karşılıklı Coulomb itmelerinin etkisi altında hareket eden keyfi sayıdaki bir elektron topluluğu ele alınır ve taban durumun dejenere olmadığı varsayılırsa, sistemin hamiltoniyeni:

$$H = T + V_{ext} + V_{ee} . \quad (2.11)$$

Burada, atomik birimlerde,

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (2.12)$$

$$V_{ext} \equiv \int V_{ext}(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (2.13)$$

$$V_{ee} \equiv \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' , \quad (2.14)$$

şeklindedir. ψ_e temel durumunda elektronik yoğunluk,

$$n(\vec{r}) \equiv \langle \psi_e | \psi_e \rangle \quad (2.15)$$

ile verilir ve bu yoğunluk da V_{ext} 'ye bağlıdır. bu durumda kinetik enerji ve etkileşim enerjileri $n(\vec{r})$ 'nin fonksiyonelidirler.

$$F[n(\vec{r})] = \langle \psi_e | T + V_{ee} | \psi_e \rangle \quad (2.16)$$

$F[n(\vec{r})]$, keyfi sayıdaki parçacık ve herhangi bir dış potansiyel için geçerli olan evrensel fonksiyoneldir. Bunun yardımıyla verilmiş bir $V_{ext}(\vec{r})$ için enerji fonksiyoneli tanımlanabilir:

$$E[n(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad (2.17)$$

Buradan açıkça görüldüğü gibi $n(\vec{r})$ için $E[n(\vec{r})]$ taban durum enerjisi E 'ye eşittir. Eğer $F[n(\vec{r})]$ biliniyorsa ve $n(\vec{r})$ 'nin yeterince basit bir fonksiyoneli ise verilmiş bir dış potansiyelde taban durum enerjisini ve yoğunluğu belirlemek oldukça kolay olacaktır. Çünkü bu durumda yapılacak işlem 3-boyutlu yoğunluk fonksiyonunun bir fonksiyonelinin minimizasyonudur. Dolayısıyla yoğunluk fonksiyoneli yöntemlerinde çok elektron problemlerinin karmaşıklığının büyük bir kısmı evrensel fonksiyonelin belirlenmesi ile ilişkilidir [24].

2.3.3 Yoğunluk fonksiyonel teorisi yaklaşımı

Dış potansiyelden elektron yoğunluğunu elde eden bir metot tanımlanmak istendiğinde, sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Ancak çok elektronlu sistemlerin serbestlik derecesinin büyüklüğünden dolayı bu denkleminin çözümü oldukça zordur. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT); tek başına herhangi bir Schrödinger denkleminin çözümünü yapmanın ötesinde, taban durum özelliklerini açıklamak için teorik bir çerçevedir. Bu kesimde yoğun madde fiziğinin en zor problemlerinden biri olan çok-cisim probleminin YFT ile nasıl başarılı bir şekilde çözüldüğü gösterilmiştir [21].

Çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için N_e tane elektron ele alınır. Bu elektronların bir dış $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyeli $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu ile belirlenir. $n(\vec{r})$ 'yi ise elektronların sayısı belirler. Ayrıca $n(\vec{r})$ ile taban durum dalga fonksiyonu ve taban durumunun diğer bütün elektronik özellikleri elde edilebilir, $E[n(\vec{r})]$ toplam enerji fonksiyoneli;

$$E[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{H-K}[n(\vec{r})], \quad (2.18)$$

ile verilir. Eş(2.18)'deki $F_{H-K}[n(\vec{r})]$;

$$F_{H-K}[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] \quad (2.19)$$

şeklindedir. Bu ifadedeki $T[n(\vec{r})]$ kinetik enerji ve $V_{ee}[n(\vec{r})]$ ise elektron-elektron etkileşme enerjisidir. $F_{H-K}[n(\vec{r})]$, bir dış $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyelinden bağımsız olarak tanımlanır ve evrensel bir fonksiyoneldir. İkinci Hohenberg-Kohn teoreminde ise taban durum elektron yoğunluğunu, toplam enerji fonksiyoneli;

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] \quad (2.20)$$

minimize edilir. Denklem (2.20)'deki $V_{ext}[n(\vec{r})]$, dış $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyelinden kaynaklanan enerjidir. Eğer $E[n_0(\vec{r})]$ 'ı taban durum enerjisi ve $n_0(\vec{r})$ 'yi taban durum elektron yoğunluğu gibi yazabilir. Bir $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu için $n(\vec{r}) \geq 0$ ve $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N_e$ olmak üzere enerji fonksiyoneli;

$$E[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{H-K}[n(\vec{r})] \geq E[n_0(\vec{r})] \quad (2.21)$$

$$\int n_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{H-K}[n_0(\vec{r})] = E[n_0(\vec{r})] \quad (2.22)$$

şeklindedir [22].

2.3.4 Kohn – Sham (K-S) denklemleri

1964 yılında Hohenberg ve Kohn [31], sistemin taban durum özelliklerini (örgü sabiti, kohesif enerji v.b.) taban durum elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterdiler. Bu durumda eğer taban durum yoğunluğu bilinirse, temel özellikleri hesaplanabilir.

1965 yılında, Kohn-Sham [32] değişim yaklaşıma basit bir form vererek Hamiltoniyeni yeniden yazdılar. Kohn-Sham denklemi denilen bu denklem zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir şeklidir. Aradaki fark elektronların etkileşme potansiyel enerjisinin elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmesidir. Elektron-çekirdek etkileşmesinden gelen katkı eklenir. Elektron-elektron etkileşme potansiyel enerjisi de başlıca iki parçaya ayrılır: Hartree potansiyel enerjisi, değiş-tokuş ve korelasyon potansiyelidir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin formu genellikle bilinmez.

Elektronların etkileştiği bir sistemde çok-cisimli dalga fonksiyonunun hesaplanması elektronların az olması ile tanımlanabilir [33]. Çok-cisim dalga fonksiyonlarını hesaplamak oldukça zordur. Ancak bu zorluğu aşmanın yolu, tanımlanan nicelikleri elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazmaktır. YFT içinde genellikle Kohn-Sham [32] denklemleri kullanılır. Bu denklemler etkin bir potansiyel içinde hareket eden bağımsız parçacıkları açıklar. Bu şekilde YFT, Kohn-Sham elektronları denilen etkileşmeyen hayali bir sistem üzerinde etkileşen gerçek bir sistemin açıklanmasını sağlayan Kohn-Sham denklemlerini hesaba katar. Elektron-elektron etkileşmesinin (Coulomb potansiyeli) bilinmesi nedeniyle çok elektronlu kuantum mekaniksel sistemin Hamiltonyen operatörü, elektronların hareketiyle tanımlanan $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeliyle açıklanır. Problemin en temel yaklaşımı Schrödinger denkleminin tam olarak çözümünü elde etmektir. YFT kuran Hohenberg ve Kohn teoremi [31], taban durum elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ ve $V_{ext}(\vec{r})$ arasındaki ilişkiyi açıklar [21].

Born-Oppenheimer yaklaşımında [34], bir dış potansiyelde etkileşen elektronlar sisteminin taban durum özellikleri Schrödinger denklemiyle

$$H\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\psi_e \quad (2.23)$$

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_e = E\psi_e \quad (2.24)$$

verilir. Burada \vec{r}_i parçacıkların koordinatlarını ve spinlerini belirtir. Temel durumda sistemin herhangi bir fiziksel özelliği, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak

$$E[n] = \left(F_{H-K}[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \right) \quad (2.25)$$

yazılabilir. Burada $F_{H-K}[n]$, $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyelinden bağımsız genel bir fonksiyondur. $n(\vec{r})$ yoğunluklu etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisi olarak tanımlanan $T[n]$ terimi cinsinden, $F_{H-K}[n]$ ifade edilecek olursa;

$$E_{H-K}[n] = T[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n] \quad (2.26)$$

yazılabilir. Burada $E_{xc}[n]$ 'ne değiş-tokuş bağlanma enerjisi denir. Tek parçacık öz-uyum denkleminin bir seti, $E[n]$ toplam taban durum enerjisinin değişikliğinden elde edilebilir;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{SCF}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.27)$$

Burada $V_{SCF}(\vec{r})$, öz-uyum [Self-Consistent Function (SCF)] yoğunluk fonksiyon potansiyelidir. İyonların dış potansiyel içinde hareket eden elektronların bir sistemi için

$$V_{SCF}(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.28)$$

şeklinde verilir. Denklemdaki $n(\vec{r}')$ ve $V_{xc}(\vec{r})$ 'nin açık ifadeleri

$$n(\vec{r}') = \sum_i |\psi_i|^2, \quad V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta [n]} \quad (2.29)$$

olarak verilir. Eşitlikleri Kohn-Sham öz-uyum denklemleri olarak bilinir. Formal olarak K-S denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini tanımlar. Bu yapı K-S denkleminin kolay çözümlü olmasını sağlar. Ancak K-S elektronlarının etkin bir potansiyelde hareket etmeleri nedeniyle, çok-cisim korelasyon etkileri K-S denkleminde tanımlanır. Dolayısıyla K-S denklemleri, çok-elektron sisteminin tam olarak açıklanmasına izin verir [21].

2.3.5 Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)

Kohn-sham denklemleri, $T[n(\vec{r})]$ kinetik enerjii doğru bir şekilde içine aldığında bile $E_{xc}[n(\vec{r})]$ değiş-tokuş korelasyon terimini belirlemek için en yaygın kullanılan yaklaşım YYY'dir. Bu yaklaşımda uzayın her noktasında değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi homojen elektron enerjisi ile yer değiştirilir. YYY'de değiş-tokuş korelasyon enerjisi

$$E_{xc}[n(\vec{r})] \approx E_{xc}^{YYY} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.30)$$

şeklindedir. Bu yüzden potansiyel;

$$v_{xc}^{YYY}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{YYY}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) + n(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.31)$$

şeklinde verilir. Burada $\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$, $n(\vec{r})$ yoğunluğundaki bir homojen elektron gazının parçacık başına değiş-tokuş enerjisidir. Böylece Kohn-Sham denklemleri YYY içinde;

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}^{YYY}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.32)$$

formuna dönüşür. $\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$ fonksiyonu değiş-tokuş ve korelasyon olmak üzere

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) = \varepsilon_x^{hom}(n(\vec{r})) + \varepsilon_c^{hom}(n(\vec{r})) \quad (2.33)$$

iki kısma ayrılır. Değiş-tokuş kısmı tam olarak Thomas-Dirac-Fermi tarafından verildi. Bu fonksiyonel;

$$\varepsilon_x^{hom}(n(\vec{r})) = -\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3} \quad (2.34)$$

Şeklindedir. $\varepsilon_c^{hom}(n(\vec{r}))$ korelasyon kısmı için ise tam değerler mevcuttur [22]. YYY, band hesaplarında oldukça geniş bir şekilde kullanılır. Temel durum özellikleri (örgü sabiti, bulk modülü, v.b.) YYY ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. YYY'nin performansı moleküler hesaplamalar için daha az etkileyicidir. YYY genellikle makroskopik özelliklerde tahmin edilen yapılarda oldukça başarılıdır. Fakat başarısının yanı sıra noksanlıkları da vardır;

- Uyarılmış enerji durumları, yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak bant aralıkları gerçek değer altındadır. Bu sürpriz değildir. Çünkü YFT temel durum seviyesini baz alır.
- Kohesif enerjiler gerçek değerinin üzerinde çıkarken örgü sabitleri gerçek değerinin altında çıkar. Bu yaklaşık olarak % 3 kadardır.

En sade biçimde değiş-tokuş enerjisini ve korelasyon enerjisini (bağlanma enerjisini) YYY kullanarak elde edebiliriz. Bu metot temelde homojen elektron gazı için kullanılır ve elektron yoğunluğu uzay boyunca sabittir. Bu sınır şartına göre elektron yoğunluğu oldukça yavaş değişir [21].

2.3.6 Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GEY)

Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı, elektron yoğunluğu eğrisi üzerinde değiş-tokuş korelasyonunun bağıllığını ifade eder. Yeni bir fonksiyonel yazılır ve bu fonksiyonel yerel yoğunluğunun bu yaklaşımda üzerine, yoğunluğun gradiyenti $|\nabla n(\vec{r})|$ eklenerek belirlenir. Bu yaklaşımın genel formu,

$$E_{xc}^{GEY}[n(\vec{r})] = \int F_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (2.35)$$

şeklinindedir. Denklem (2.35)'deki F_{xc} fonksiyonelinin çeşitli formları birçok bilim adamı tarafından önerildi. Bunlar arasında Becke, Perdew (BP), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew ve Wang (PW), Perdew ve Vosko (PV) ve Perdew-Becke ve Ernzerkof (PBE) örnek olarak gösterilebilir. Genelleştirilmiş eğim yaklaşımında, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi bir F_{xc} faktörü YYY üzerine eklenerek

$$E_{xc}^{GEY}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_x^{hom} F_{xc}(r_s, s) d\vec{r} \quad (2.36)$$

genişletildi. Eşitlikteki $s(\vec{r}) = |\nabla n|/2k_F n$ boyutsuz yoğunluk gradiyentidir. $k_s =$

$(4k_F/\pi)^{1/2}$ ve $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ şeklindedir. PBE parametrizasyonunda $F_x(s)$ değiş-tokuş

terimi

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}} \quad (2.37)$$

şeklinde verilir. Burada $\mu = \beta(\pi^2/3)$, $k=0.804$ ve $\beta \cong 0.066725$ dir. Düzeltilen kısım F_c ise

$$F_c^{PBE}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] = \int n(\vec{r}) [\varepsilon_c^{hom}(n(\vec{r})) + H_c^{PBE}(r_s, t)] d\vec{r} \quad (2.38)$$

ile ifade edilir. Denklem (2.38)'deki

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right] \quad (2.39)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $A = \left(\frac{\beta}{\gamma} \right) \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_c^{hom}(n(\vec{r}))}{\gamma-1}}}$ ve $\gamma = \frac{1-\ln 2}{\pi^2}$ 'dir. Ayrıca $t = \frac{\nabla n}{2k_s n}$

ise diğer boyutsuz bir yoğunluk gradiyentidir [22].

2.3.7 YYY ve GEY sınırlılıkları

YYY'ı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun temel sebebi bir çok sistemin deneye yakın olan taban durum özelliklerini (bağ uzunlukları, kohesif enerjileri) belirleyebilmesindedir. Yapılan hesaplamalarda bağ enerji değerleri deneysel değerlerden büyük; örgü sabiti değerleri ise deneysel değerlerden küçük sonuçlar vermektedir. YYY, yüzey, arayüzey ve dinamik hesaplamalar için fonon dispersiyon bağıntısı hesaplamalarında iyi sonuçlar vermektedir. Bunun yanı sıra dielektrik sabitleri ve buna bağlı büyüklüklerin hesaplamalarında, ayrıca zayıf bağlarda ve özellikle Hidrojen bağlarında çok iyi sonuçlar vermemektedir. Yarıiletkenlerde hem YYY, hem de GEY uygulandığında bant aralığı düşük hesaplanmaktadır. Bunun sebebinin YFT'nin kendisinde olduğu iddia edilmesine rağmen YFT'nin tam çözümünün yapılabileceği de açık bir sorudur. Bant aralığı hesaplamalarında, tam değişim ve zamana bağlı YFT (ZB-YFT) ve Green fonksiyonu (GW) metodları daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu metodlar uygulama aşamasında pahalı bilgisayar sistemleri gerektirir. Son yıllarda gradiyent-düzeltilmeli fonksiyoneller kullanılmaya başlandı. Katılarda ve moleküllerde GEY hesaplarında bağ uzunlukları deneysel

sonuçlardan büyük, hacim modülü ise küçük çıkmaktadır. Reaksiyon bariyerleri hesaplarında GEY daha iyi sonuçlar vermektedir [22].

2.3.8 Pseudopotansiyel

2.3.8.1 Düzlem dalga gösterimi

Elektronik dalga fonksiyonu baz fonksiyon terimleriyle gösterilebilir. Bu işlem için mevcut olan üç muhtemel durum şunlardır:

- Yerelleşmiş baz setleri doğrudan bir fiziksel anlama sahiptir ve bunlar atomik orbitallerden elde edilir.
- Düzlem dalgalar periyodik katıların hesapları için idealdir. Ayrıca düzlem dalgalar iyonlarla etkileşme içinde değildir. Elektronik durumların fiziksel bir portresini elde etmek için, düzlem dalgalar normal uzaya veya ters uzaya transfer edilmelidirler. Bu işlem hızlı Fourier dönüşümleri kullanılarak oldukça verimli bir şekilde yapılabilir.
- Çekirdeğe yakın bölgelerde düzlem dalga fonksiyonlarını kullanmak avantajlıdır.

Ab-initio kodlarında düzlem dalgalar baz setleri olarak kullanılır. Bunların sakıncalarından birisi ters uzaydaki büyük titreşimlerin, kolaylıkla tarif edilmemesidir. Bununla birlikte Pseudo-potansiyel yaklaşımı periyodik sınır koşulları altında verimli bir doğruluk oluşturur. Periyodik bir sistem içinde elektronik dalga fonksiyonu bloch teoremine göre,

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{(i\vec{k}\cdot\vec{r})} \quad (2.40)$$

şeklinde yazılabilir. Burada \vec{k} dalga vektörü, n bant indisi ve $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$, uzayda ilkel hücrenin periyodikliğine sahip olan

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.41)$$

bir fonksiyondur. Bu formüller herhangi bir \vec{R} vektörü içindir. Düzlem dalga gösteriminde, bu periyodik fonksiyon

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k},\vec{G}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.42)$$

seri olarak açılabilir. Burada V ilkel hücrenin hacmi ve \vec{G} ters-örgü uzay vektörüdür. Bu vektörler,

$$\frac{1}{2\pi} |\vec{G} \cdot \vec{R}| \in \mathbb{N} \quad (2.43)$$

özelliğini sağlar. Burada \mathbb{N} tamsayı setlerini göstermektedir, \vec{R} ise herhangi bir örgü vektörüdür. Bu şekilde Bloch teoremi otomatik olarak sağlanır. Dolayısıyla denklem (2.42), $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ dalga fonksiyonunun farklı karmaşık Fourier setleridir. Katsayılar ters dönüşüm yardımıyla

$$c_{n,\vec{k},\vec{G}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V d^3\vec{r} \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.44)$$

elde edilebilir. Pratikte $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ dalga fonksiyonu uzaydaki tüm \vec{r} noktalarında bilinemez. Fakat sonlu bir örgüde bu işlem daha kolaydır. Bu şekilde denklem (2.44)'in integrali farklı bir toplam üzerinden alınmalıdır. Ters uzayda bir orbitalin kinetik enerjisinin gösterimi,

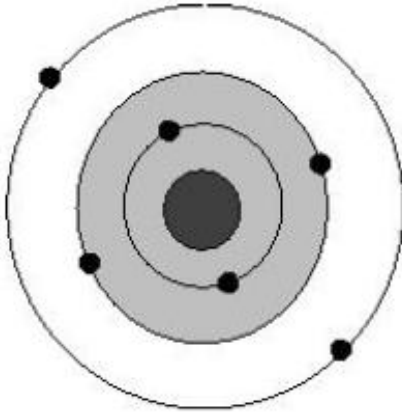
$$\begin{aligned} T_n &= -\frac{1}{2} \langle \varphi_{n,\vec{k}} | \nabla^2 | \varphi_{n,\vec{k}} \rangle \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{\vec{G}} |\vec{k} + \vec{G}|^2 |c_{n,k}|^2 \end{aligned} \quad (2.45)$$

şeklindedir. Hesaplamaların doğruluğu denklem (2.42)'da gösterilen seri içindeki, düzlem dalgalarının sayısıyla belirlenir. Pratikte bu kontrol denklem (2.45) ile belirtilen kinetik enerjiye olan katkının maksimumu olan ve E_{cut} (cut-off, kesme enerjisi) enerjisi denilen terimle yapılır. Baz setlerinin boyutları E_{cut} enerjisiyle tanımlanır ve bu

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.46)$$

şartını sağlar. Büyük ve düzensiz metalik olmayan sistemlerin hesabı için bu şart, sıklıkla dalga vektörünün özel değerleri için kullanılır. Bu özel değer $\vec{k} = \mathbf{0}$ olan Gamma noktasıdır. Bu durumda orbitaller sadece bant indisi olan n ile etiketlenir [21].

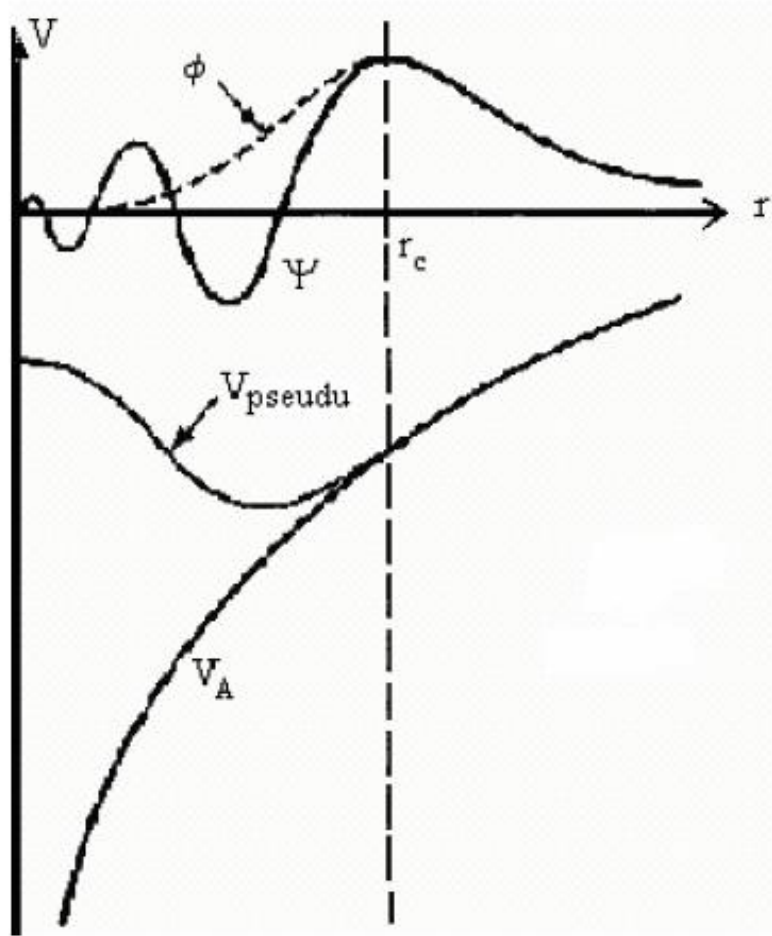
2.3.8.2 Pseudopotansiyel metodu



Şekil 1: Çekirdek, kor elektronları ve valans elektronlarından oluşmuş bir atom. Taralı bölge kor bölgesini göstermektedir.

Bir atom, çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir. Kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir. Örneğin $1s^2 2s^2 2p^2$ elektronik dizilimine sahip karbon atomunda, $1s^2$ ve $2s^2$ yörüngelerindeki elektronlar, kor elektronlarıdır. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler. Çekirdekle kor elektronların oluşturduğu sisteme iyon kuru denir (Şekil 1) [21]. Bloch teoremi, elektronik dalga fonksiyonlarının, düzlem dalgaların bir setini kullanarak açılabilceğini söylediğini biliyoruz. Sıkıca bağlı kor orbitallerini açmak ve kor bölgesindeki valans elektronlarının dalga fonksiyonlarının hızlı titreşimlerini takip etmek için çok fazla sayıda düzlem dalgaya ihtiyaç vardır [29]. Bu yüzden bu elektronik dalga fonksiyonlarını hesaplamak için çok zaman harcanacaktır. Pseudopotansiyel yaklaşımı çok daha az sayıda düzlem-dalga kullanarak elektronik dalga fonksiyonlarının açılabilmesini sağlar. Katıların çoğu fiziksel özelliklerinin, kor elektronlarından çok valans elektronlarına bağlı olduğu biliriz. Pseudopotansiyel yaklaşımı kor elektronlarını alır ve güçlü iyonik potansiyeli, pseudopotansiyel ile yer değiştirir. Pseudopotansiyel, pseudo dalga fonksiyonları üzerine etki eden daha zayıf bir potansiyeldir. Pseudopotansiyel ve pseudo-dalga fonksiyonu Şekil 2’de şematik olarak gösterilmiştir. Valans dalga fonksiyonları, güçlü

iyonik potansiyel ile kor elektronları tarafından doldurulan bölgede hızla salınırlar. Bu salınma, kor dalga fonksiyonları ve valans dalga fonksiyonları arasındaki ortogonaliteyi korur. Pseudopotansiyel böyle bir durumda yapılandırılır. Böyle bir durumda pseudo dalga fonksiyonlarının kor bölgesinde radyal düğümleri yoktur ve pseudo dalga fonksiyonu ve pseudo potansiyeli kesme yarıçapı (cut-off radius) dışında potansiyel ve tüm elektron dalga fonksiyonları ile aynıdır. Bu şart pseudo potansiyelin hesaplamalarda yeni fiziksel olmayan (hayalet durumlar) durumlar ortaya çıkarma olasılığı olduğundan dolayı dikkatle kontrol edilmelidir. Pseudopotansiyeller kor ve iyon elektronlarının saçılma özellikleriyle aynı olan pseudodalga fonksiyonlarıyla oluşturulmuştur. Genelde saçılma özellikleri valans dalga fonksiyonunun her bir açıl momentum bileşeni için farklı olacaktır. Bu yüzden pseudopotansiyel açıl momentuma bağlı olacaktır ve yerel (non - local) pseudopotansiyel diye isimlendirilir. Schrödinger denklemi kullanarak pseudopotansiyel oluşumunun alışılmış metotları bir atomun özdeğerlerini inceler.



Şekil 2: Pseudopotansiyel ve Pseudodalga fonksiyonu

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Zirkonyum dioksit

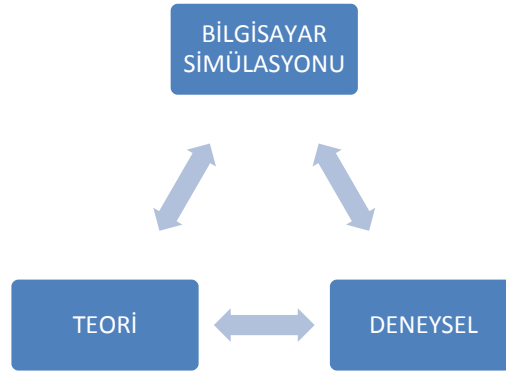
Kimyasal formülü ZrO_2 olan zirkonyum dioksit, zirkonya veya beddeleyit olarak da bilinir. Zirkonya, zirkonyumun beyaz bir kristal oksit'tir. ZrO_2 'nin IUPAC adlandırma sistemine göre ismi zirkonyum dioksit veya zirkonyum (IV) oksittir. IUPAC adlandırma sistemi, kimyasal bileşiklerin adlandırması ve genelde kimya bilimini tanımlamakta kullanılan bir sistemdir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği [International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)] tarafından oluşturulmuştur. ZrO_2 'nin CAS kayıt numarası 1314-23-4'dür. CAS kayıt numaraları kimyasal bileşikler, polimerler, biyolojik dizinler, karışımlar ve alaşımlar için kullanılan tek tanımlayıcı (unique) sayılardır. CAS numarası olarak da bilinirler. Amerikan Kimya Derneği'nin (American Chemical Society) bir alt bölümü olan Chemical Abstracts Service (CAS), bu tanımlayıcı numaraları bilimsel literatürde tanımlanmış her bir kimyasal bileşik için verir. Kimyasal bileşiklerin birden fazla ismi olabileceği için, amaç veritabanı aramalarını kolaylaştırmaktır. Günümüz molekül veritabanlarının hemen hepsinde CAS numarasıyla arama yapılabilir.

Zirkonyum Dioksit'in molar kütlesi 123.218 g/mol'dür. Görünümü beyaz bir toz şeklindedir. Yoğunluğu 5.68 g/cm³'dür. Erime noktası 2715 °C ve kaynama noktası da 4300 °C'dir. Zirkonyanın suda çözünmesi ihmal edilecek kadar azdır ve yalnız HF, sıcak HSO₄, HNO₃ ve HCl'de çözünebilir. Kırılma indisi (n_D) 2.13'tür. Zirkonyanın anyonu Zirkonyum Disülfat ve kationları ise Titanyum Dioksit ve Hafniyum Dioksit'dir. Zirkonyanın standart oluşum entalpisi ($\Delta_f H_{298}^0$) -1080 kJ/mol ve standart molar entropisi (S_{298}^0) ise 50.3 JK⁻¹mol⁻¹'tür.

3.1.2 Simülasyon Yöntemi

Bu çalışma Viyana *ab-initio* simülasyon paketi [Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)] versiyon 4.6 üzerinde yapılmıştır. VASP, *ab-initio* hesaplama tekniklerini kullanarak kuantum mekaniksel hesaplamalar yapan kompleks bir simülasyon paketidir. Simülasyonlar, pseudopotansiyel veya Projector-augmented wave (PAW) yöntemi ve düzlem dalga baz seti kullanılarak yapılmıştır. VASP, en iyi sonuç veren matris köşegenleştirmesini ve Pulay/Broyden yük yoğunluk karışımını kullanır. Bu teknikler Car-Parrinello metodunda oluşması mümkün bütün problemlerden sakınır. Car-Parrinello metodu hareketin iyonik denklemlerine ve kendiliğinden oluşan eş zamanlı elektronik düzenlemeleri içerir. İyonlar ve elektronlar arasındaki etkileşmeler ya Ultra-soft Vander bilt pseudopotansiyelleri (US-PP) ile veya PAW metoduyla tanımlanır [35].

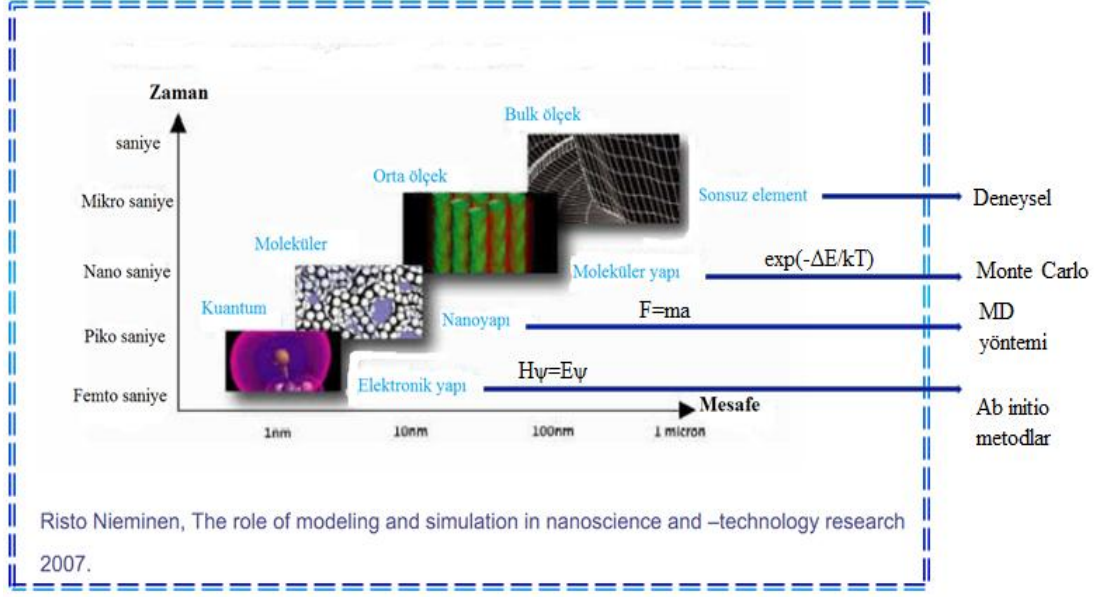
Simülasyon, doğadaki olayların bilgisayar ortamında oluşturulma olayıdır. Simülasyon deneysel olarak bulamayacağımız sonuçları bulmamızı ve teorik olarak bulunduğu da karşılaştırma imkanı sağlayan hesaplama yöntemidir (Şekil 3).



Şekil 3: Hesaplama yöntemlerinin karşılaştırılması

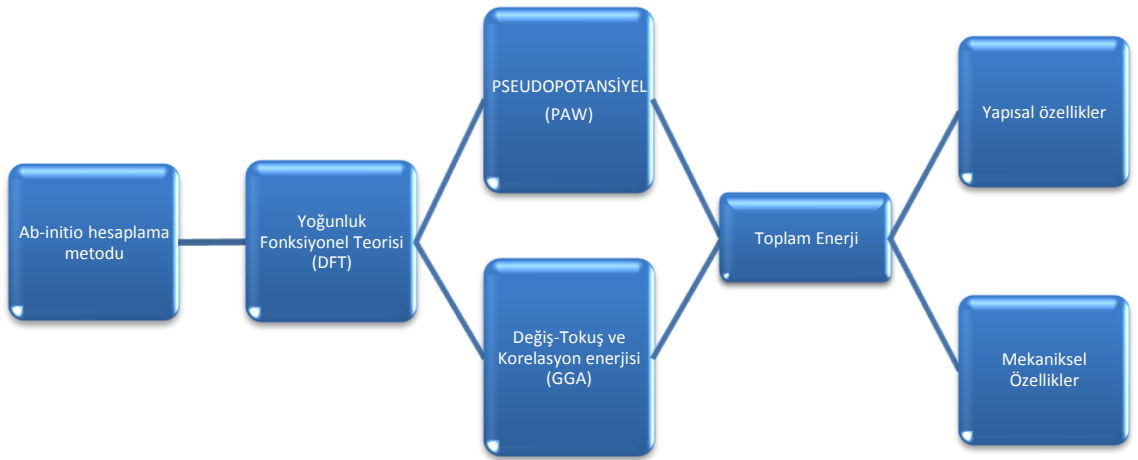
3.1.3 Hesaplama Yöntemi

Hesaplama metodu olarak *ab-initio* metodu kullanılmıştır. Literatürde *ab-initio*'nun diğer bir ismi ise *first principles* (temel prensipler)'dir. Literatürde *ab-initio* tanım olarak herhangi bir önerme veya varsayımdan çıkarılamayan temel önerme ve varsayımlardır.



Şekil 4: Hesaplama metotları skalası

Ab-initio metotları atomlar arası etkileşimleri inceleyen metotlardır. Skaladan da görüldüğü gibi (Şekil 4) *ab-initio* metotlarının kuantum mekaniğini kullanarak çözümlenmeler yaptığı görülmektedir. Kuantum mekaniği Schrödinger denkleminin çözülmesini öngörür. Yalnız, çok atomlu yapılarda Schrödinger denkleminin çözümü imkansızdır. Ayrıca skaladanda *ab-initio* 'nun fazla atomla çalışmadığı görülmektedir. Bu yüzden çeşitli teoriler geliştirilmiştir. Bu teorilerden biri olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılmıştır. YFT, dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunu baz alan ve bütün hesaplarını bu yoğunluğa göre bulmaya çalışan bir teoridir.

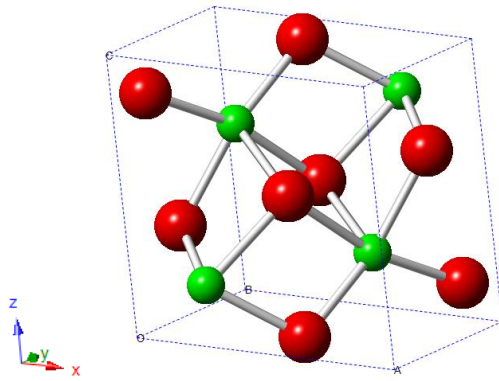


Şekil 5: Hesaplama yöntemi

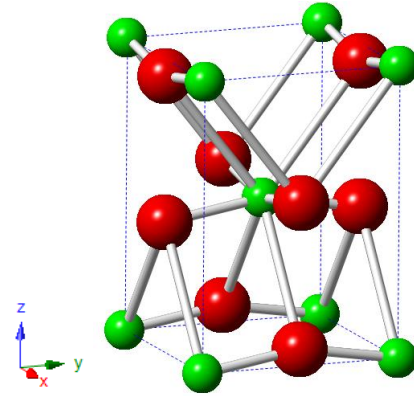
Bu çalışmada hesaplama yöntemi olarak, *ab-initio* hesaplama metodu kullanılmıştır. Schrödinger denkleminin çözümünün zorluğundan dolayı geliştirilen teorilerden biri olan YFT kullanılmıştır. Elektron yoğunluğunu elde etmek için gerekli olan dalga fonksiyonu olarak projected augmented wave (PAW) 'ın pseudo-dalga formu kullanılmıştır. YFT 'nin içinde yer alan değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi yaklaşımı olarak Genelleştirilmiş Eğitim Yaklaşımı (GEY) kullanılmıştır. Bütün bu yöntemler ile toplam enerji hesaplanmıştır ve malzememizin yapısal ve mekaniksel özellikleri incelenmiştir. Bu sistem şematik olarak şekil 5'de gösterilmiştir.

3.1.4 Yapılar

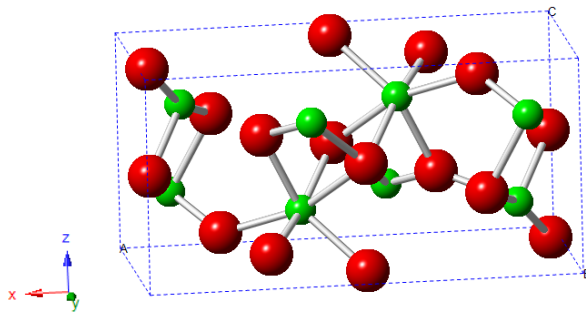
Zirkonyum Dioksitin çalışılan fazları; monoklinik faz (beddeleyit) ($P2_1/c$), kübik faz ($Fm\bar{3}m$), ortorombik faz ($Pbca$) ve tetragonal faz ($P4_2/nmc$) 'dir. Bunların şekilleri [36];



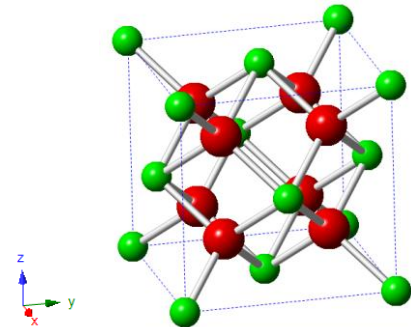
Şekil 6: Zirkonyum Dioksit'in monoklinik fazının yapısı



Şekil 7: Zirkonyum Dioksit'in tetragonal fazının yapısı



Şekil 8: Zirkonyum Dioksit'in ortorombik fazının yapısı



Şekil 9: Zirkonyum Dioksit'in kübik fazının yapısı

Yukarıdaki şekillerde kırmızı renk oksijen'i (O) ve yeşil renk de zirkonyum'u (Zr) temsil etmektedir. Zirkonyum dioksit (ZrO_2)'in kübik yapısı (Şekil 9) Fcc (yüzey merkezli kübik) yapıdadır. Üç örgü sabiti de birbirine eşittir ($a=b=c$). Bu yapıda baz vektörleri arası açı birbirlerine eşit ve 90 derecedir ($\alpha=\beta=\gamma$). Fcc yapıda baz atom sayısı üçtür. Buna göre zirkonyum (Zr) merkezde yani koordinat düzleminin (0, 0, 0) noktasında ve oksijen (O) ise koordinat düzleminin (0.25, 0.25, 0.25) ve (-0.25, -0.25, -0.25) noktalarında bulunurlar. Bu koordinatların belirlenmesinde Wyckoff notasyonundan yararlanılmıştır. Wyckoff notasyonunda (0, 0, 0), ($\pm 1/4$, $\pm 1/4$, $\pm 1/4$) şeklinde verilir. Ortorombik yapıda (Şekil 8) örgü sabitleri birbirinden farklıdır ($a \neq b \neq c$) ve baz vektörleri arası açı da 90 derecedir ($\alpha=\beta=\gamma=90$). Kübik yapıda iç parametreler yoktur. Diğer yapılarda ise iç parametreler vardır. Bu yapı için Wyckoff notasyonu ise; ($\pm x$, $\pm y$, $\pm z$), ($\pm x+1/2$, $\pm y$, $\pm z+1/2$), ($\pm x$, $\pm y+1/2$, $\pm z+1/2$), ($\pm x+1/2$, $\pm y+1/2$, $\pm z$) şeklindedir. Burada Zirkonyum (Zr) için sekiz tane ve Oksijen (O) için de onaltı tane olmak üzere yirmidört tane koordinat vardır. Monoklinik yapıda (Şekil 6) da örgü sabitleri birbirinden farklıdır ve baz vektörler arası açılar ise ($\alpha=\beta=90 \neq \gamma$)'dir. Bu yapının Wyckoff notasyonu ise; ($\pm x$, $\pm y$, $\pm z$), ($\pm x$, $\pm y+1/2$, $\pm z+1/2$) olmak üzere dört tane Zirkonyum (Zr) ve sekiz tane de Oksijen (O) için koordinat vardır. Toplamda oniki tane koordinat vardır. Son olarak da tetragonal yapıda (Şekil 7) örgü sabitlerinin ikisi birbirine eşit değeri farklıdır ($a=b \neq c$). Baz vektörler arası açılar birbirlerine eşit ve 90 derecedir. Bu yapı bcc (cisim merkezli kübik) yapıdadır. Bu yapının Wyckoff notasyonu Zirkonyum atomları için (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2) ve Oksijen atomları için (0, 1/2, z), (1/2, 0, -z), (0, 1/2, 1/2+z), (1/2, 0, 1/2-z) şeklindedir. İki tane zirkonyum ile dört tane oksijenden oluşur [37]. Yukarıda bahsedilen vektörler atomların koordinatlarını veren baz (basis) vektörleridir. Baz vektörü tanım olarak, tüm yapıyı temsil eden ve üç boyutlu ötelenmesiyle tüm yapıyı oluşturabilen vektör veya vektör seti olarak tanımlanır. Bu vektörlerin oluşturduğu hücreye birim hücre denir. Eğer birim hücre olarak seçilen hacim, uzayda sadece bir tane örgü noktası ihtiva ediyorsa, o zaman bu hücreyi ilkel (primitive) hücre olarak adlandırılır. Bu hücreyi oluşturan vektörlere de ilkel (primitive) vektörler denir. Bu vektörler yapıdan yapıya değişmez; ancak, fazdan faza değişir. Örneğin, ZrO_2 ile TiO_2 'nin kübik fazının ilkel vektörleri aynıdır. Fakat, ZrO_2 'in kübik fazı ile monoklinik fazının ilkel vektörleri farklıdır. Malzememizin kübik fazının ilkel vektörleri ($0.5aY+0.5aZ$, $0.5aX+0.5aZ$, $0.5aX+0.5aY$), monoklinik fazın ilkel vektörleri (aX , aY , $c\cos(\beta)X+c\sin(\beta)Z$), tetragonal faz için ilkel vektörler (aX , aY , cZ) ve ortorombik faz için ise (aX , bY , cZ) şeklindedir [38].

3.2 Metot

3.2.1 Yapısal özelliklerin hesaplanması

Malzemenin yapısal özelliklerinin hesaplanabilmesi için malzemenin çalışılan tüm fazları için ayrı ayrı baz vektörlerinin ve ilkel vektörlerinin belirlenmesi gerekir. Bu vektörler ile malzemenin herhangi bir fazında örgü sabiti, bulk modülü, denge hecmi hesaplanabilir. Bu hesapları yapabilmek için ilk önce kesme enerjisi ve k-noktalar belirlenmelidir.

3.2.1.1 Kesme enerjisinin belirlenmesi

Bloch teoremine göre elektronik dalga fonksiyonu her bir \vec{k} noktasında bir kesikli düzlem dalga setine göre açılabilir:

$$\phi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.1)$$

Bu ifadeden anlaşıldığı gibi elektronik dalga fonksiyonunu açmak için sonsuz bir düzlem dalga seti gereklidir. Ancak hesaplamalarda bu sonsuz düzlem dalga setine bir sınırlama getirilir. Bu sete sadece kinetik enerjileri belirli bir kesme enerjisinden küçük düzlem dalgalar dahil edilir:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (3.2)$$

Düzlem dalgaları bu şekilde kesmek, toplam enerjinin hesaplanmasında hataya yol açacaktır. Ancak kesme enerjisinin değerinin artırılmasıyla bu hatanın büyüklüğü azaltılabilir. O zaman şu soru ortaya çıkar: kesme enerjisi nereye kadar arttırılabilir? Toplam enerji değeri yakınsadığında kesme enerjisini artırmanın artık bir anlamı yoktur. Bu yakınsama değerindeki kesme enerjisi en uygun olanıdır [24].

E_{cut} enerji kesme değeri, YFT hesaplamalarının yapıldığı her yerde tanımlanması gereken bir parametredir. Bu parametreyi tanımlamak k-noktalarının belirlenmesinden daha kolaydır. Çoğu hesaplama paketlerinde kullanıcı tarafından herhangi bir bilgi verilmezse varsayılan değerler kullanılır. Kesme enerjisi için

varsayılan değerleri dikkatsizce kabul etme durumu yaygındır. Bir çok durumda varsayılan bir kesme enerjisi herbir element için atanır ve her bir atom için en geniş kesme enerjisi aralığı belirlenir.

3.2.1.2 Brillouin bölgesinde özel k -noktalarının belirlenmesi

Kristallerde birçok hesaplama (toplam enerji hesabı gibi) dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonunun Brillouin bölgesi üzerinden integralini almayı gerektirir. Bu oldukça zor bir iştir. Çünkü söz konusu fonksiyonun herbir k -noktasında değerini bilmek gereklidir. k -points (k -noktaları) buldukları bölgeyi tanımlamaya yarayan noktalardır. Ters örgüdeki k -noktaları ile karıştırılmamalıdır. Bu noktaları kullanarak belli integraller alınır. Bu integraller, k -noktasının buldukları bölgeyi tanımlar. k -noktaları ters uzayda yani Brillouin bölgesinde çalışır ve gerçek kristallerde neredeyse sonsuz sayıda elektron olduğundan, sonsuz sayıda da k -noktası vardır. Ancak elektronik dalga fonksiyonunun değeri birbirlerine yakın k -noktalarında hemen hemen aynı olduğundan çok sayıda k -noktasının yerine sadece bir tek k -noktasında integralleri almak doğru olacaktır. Dolayısıyla tüm Brillouin bölgesi üzerinden integral almak yerine belirli sayıda k -noktaları üzerinden integral almak yeterli olacaktır. Bunun için Brillouin bölgesinde bazı özel k -noktaları seti oluşturulması gerekir. Bu set indirgenemez Brillouin bölgesinde (İBB) bulunur. İBB, BBB (Birinci Brillouin Bölge) içinde simetrilere göre yapıyı temsil eden birbirine eşdeğer bölgelerden biridir. BBB tümünde hesap yapmak yerine İBB'de hesap yapmak daha makuldür. Bu özel noktaların üretimi için de çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [24].

3.2.1.3 Örgü sabitinin belirlenmesi

Örgü sabiti hesabında, deneysel değeri başlangıç olarak uygun aralıklarla örgü değerleri arttırılarak ve azaltılarak minimizasyon yapılır. Bu hesap sonucunda minimum enerjili örgü sabiti, aradığımız örgü sabitidir. Örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün basınca göre türevi gibi yapısal özellikleri hesaplamak amacıyla, ZrO_2 'in ilkel hücre hacminin bir fonksiyonu olacak şekilde toplam enerji ve basınçlar hesaplanmıştır. Veriler üçüncü mertebeden Birch-Murnaghan durum denklemi (EOS)'ne fit (uydurma) edilerek hacmin bir fonksiyonu olacak şekilde toplam enerjiye basınç ve bulk modülü için üçüncü mertebeden Birch-Murnaghan durum denklemleri;

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (3.3)$$

$$P(V) = \left(\frac{3}{2} \right) B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \left(\frac{3}{4} \right) (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (3.4)$$

$$B(V) = \left(\frac{B_0}{2} \right) \left\{ 7 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - 5 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} - \left(\frac{3}{4} \right) (B'_0 - 4) \left[5 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} - 7 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} \right] \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] + \left(\frac{3}{2} \right) (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right\} \quad (3.5)$$

şeklinde verilir. Denklemler arasındaki bağıntılar ise;

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (3.6)$$

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (3.7)$$

şeklindedir. Burada B_0 , sıfır basınçta bulk modülü, V_0 , denge hacmi, $B'_0 = (\partial B / \partial P)_T$, sabit sıcaklıkta birim basınca düşen bulk modülü değeridir.

3.2.2 Mekaniksel özelliklerin hesaplanması

Malzemenin mekanik davranışlarını belirlemek için elastik sabitleri incelenmiştir. Çoğu teknolojik uygulamada, katıdaki elastik dalgaların büyük önemi vardır. Katının elastik sabitleri kristalin mekaniksel ve dinamiksel davranışları arasında bir bağlantı sağlar ve katıdaki kuvvet işleminin tabiatıyla ilgili önemli bilgiler verir. Bir

materyalin elastik sabitleri ya ona uygulanan bir zora ya da tam tersine ona verilen bir deformasyonu sürdürmek için gerekli zora tepkidir. Hem zor hem de zorlanma üç gerilme ve üç kesme elemanı olarak toplam altı elemandan oluşur. Lineer elastik sabitleri 27 farklı bileşene sahip 6x6 simetrik matris oluşturur. Bu durumda küçük zor (σ) ve zorlanmalar (ε) için $\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j$ eşitliği sağlanır. Yapıdaki mevcut simerilerden dolayı bu bileşenlerden bazıları eşit, diğerleri sıfır olur. Böylece, malzemenin kübik kristal fazında yalnızca 3 bağımsız elastik sabiti bulunur, C_{11}, C_{44}, C_{12} ($C_{11} = C_{22} = C_{33}, C_{12} = C_{23} = C_{31}, C_{44} = C_{55} = C_{66}$). Sıfır olmayan ilk ve dördüncü elemanlı bir tek boyutlu zorlanma üç katsayının tamamı ile kübik sistem için geçerli olan elastik sabitlerinde çok etkili bir metot olan zoru verir.

Bulk modülü (bir izotropik sıkıştırmaya karşılık gelir), Poisson katsayısı ve Lamé sabitleri gibi özellikler C_{ij} 'nin değerlerinden hesaplanabilir. İlk prensip tekniklerle elastik sabitlerini belirlemek için metotlar, genellikle herhangi bir serbest parametreyi tekrar optimize ederek ve diğer özellikleri hesaplayarak (sırasıyla zor veya zorlanma) ya zoru ya da zorlanmayı sonlu bir değere ayarlamayı içerir. Böylece uygulanan deformasyon dikkatli seçilerek elastik sabitleri belirlenebilir. Bununla birlikte birim hücre sabitlendiği ve optimizasyon gerekmediği için verilen bir deformasyonu (zorlanma) uygulamak ve sonuç zoru hesaplamak genellikle çok az hesaplama çabası gerektirir [39].

3.2.2.1 Elastik enerji yoğunluğunun belirlenmesi

Elastik modülü, örgü zorlanmasının bir fonksiyonu olarak enerjinin ikinci türevinin bilinmesini gerektirir. Bozunmayla toplam enerjideki değişimde, katının elastik sabitleri değerinden faydalanılabilir. Kristalin toplam enerjisinin değişmesine sebep olan bozunma,

$$\Delta E = E_{top} - E_0 = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 \varepsilon_i C_{ij} \varepsilon_j \quad (3.8)$$

dır. Burada V bozunmamış birim hücre hacmi, $\varepsilon=(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_6)$ vektörlü zorlanmadaki enerji arttırımıdır. C ise elastik matrisidir. Bir kübik sistem için C_{11}, C_{44} ve C_{12} olmak üzere üç bağımsız elastik sertlik sabiti vardır ve $[Kuvvet]/[Yüzey]$ ya da $[Enerji]/[Hacim]$ olarak tanımlanır. Ayrıca, aynı şekilde enerji yoğunluğu,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 \varepsilon_i C_{ij} \varepsilon_j \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilir. Bununla birlikte, elastik matrisinin ilkel vektörleri,

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & a/2 & a/2 \\ a/2 & 0 & a/2 \\ a/2 & a/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

olarak ifade edilir. Burada a örgü sabitidir. a_i ($i=1,2,3$) ilkel vektörlerdir. Zorlanma altında,

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} * (I + \varepsilon) \quad (3.11)$$

eşitliğiyle verilen yeni vektörlere dönüşür. Denklem (3.11) malzemenin hacminin korunması gerektiğini söyler. Burada ε deformasyon matrisidir. I ise birim matrisdir [39].

3.2.2.2 Kübik yapının elastik sabitlerinin belirlenmesi

Kübik faz için 3 tane bağımsız elastik sabiti C_{11} , C_{12} , C_{44} 'dir. Bir fazın tüm elastik sabitleri (C_{ij}) matrisi ile verilir. Her fazın kendine özgü bir elastik sabitler matrisi mevcuttur. Buna göre, kübik fazın elastik sabitler matrisi (C_{ij});

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

şeklindedir. Toplam enerji fonksiyonunu elastik sabitlerini hesaplamak için uygun bir şekilde zorlanmanın bir fonksiyonu olarak Taylor serisine aşağıdaki gibi açılır;

$$E(V, \delta) = E_0 + V_0 \sum_{i=1}^6 \sigma_i \varepsilon_i \delta + \frac{V_0}{2} \sum_{i,j=1}^6 \varepsilon_i C_{ij} \varepsilon_j \delta^2 + O(\delta^3) \quad (3.13)$$

Burada ε_i ve ε_j deformasyon matrisleridir. C_{ij} elastik sabitler matrisidir. V_0 malzemenin denge (deformasyon öncesi) hacmi ve E_0 taban durum enerjisidir. En son ($O(\delta^3)$) terimi ihmal edilen terimleri göstermektedir. Deformasyon sonrası sistem yeniden dengeye ulaştığında zor terimi (ikinci terim) sıfır olacaktır. Böylece toplam enerji fonksiyonu aşağıdaki şekle dönüşür. Toplam enerji fonksiyonunda $\Delta E = E(V) - E_0(V_0)$ değişikliği yapıp düzenlenirse;

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} \varepsilon_i C_{ij} \varepsilon_j \quad (3.14)$$

şeklinde değiştirilir. Buradaki ε_i ve ε_j birbiriyle aynı olup kübik yapı için 3 tanedir. Bunlar;

$$\varepsilon_i = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (1 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Yukarıdaki deformasyon matrisi toplam enerji fonksiyonunda yerine yazıldığında;

$$E(\delta) = E_0 + 2V_0 C_s \delta^2 + O(\delta^4), \quad (3.16)$$

elde edilir. Burada

$$C_s = (C_{11} - C_{12}) / 2 \quad (3.17)$$

dir. İkinci deformasyon matrisi;

$$\varepsilon_i = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/4 - \delta^2 \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

dir. Yukarıdaki deformasyon matrisini toplam enerji fonksiyonunda yerine yazıldığında da;

$$E(\delta) = E_0 + \frac{V_0}{2} C_{44} \delta^2 + O(\delta^4) \quad (3.19)$$

elde edilir. Son deformasyon matrisi ise;

$$\varepsilon_i = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

dir. Yukarıdaki deformasyon matrisini toplam enerji fonksiyonunda yerine yazıldığında ise;

$$E(\delta) = E_0 + \frac{9V_0}{2} B \delta^2 + O(\delta^4) , \quad (3.21)$$

elde edilir. Buradaki $B=(C_{11}+2 C_{12})/3$ 'tür. Buradan, denklem (3.16), (3.19), (3.21) kullanılarak C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B elastik sabitlerinin değerleri hesaplanmıştır. Bir malzemeye deformasyon uyguladığınızda şekli değişse bile hacminin değişmemesi gerekir. Burdan yola çıkarak;

$$V_{son} = V_{ilk}(\varepsilon + I) \quad (3.22)$$

eşitliğinin sağlanması gerekir. Bu denklem bize ilk hacmi V_{ilk} olan bir malzemeye ε zorlanması uygulandığında son hacim olarak gösterilen V_{son} 'un ilk hacme (V_{ilk}) eşit olduğunu söyler. Bu eşitliğin söz konusu olabilmesi için $\varepsilon + I$ toplamının determinanı 1 olması gerekir. Burada I , birim matrisdir ve ε da deformasyon matrisidir.

Deformasyon matrisi δ 'ya 0.00, ± 0.01 , ± 0.02 , ± 0.03 ile elastik deformasyon gerçekleştirilerek ve her adım için sistemin toplam enerji değerleri bulunmuştur. Elde ettiğimiz veriler, aşağıdaki gibi dördüncü dereceden bir fonksiyona fit edilmiştir;

$$f(\delta) = A + B\delta + C\delta^2 + D\delta^3 + E\delta^4 \quad (3.23)$$

Burada, A ile gösterilen değer taban durum enerjisine, B değeri, cisme uygulanan zora ve C değeri ise elastik sabitine karşılık gelmektedir. D ve E değerleri ihmal edilen değerleri göstermektedir. Denklem (3.21)'de yeniden düzenlenirse;

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{9}{2}B \quad (3.24)$$

bulk modülü denklemi elde edilir. Denklem (3.23)'deki C ile gösterilen değer ΔE değeridir. Çünkü, denklem (3.23) ile gösterilen fit fonksiyonu ile denklem (3.21) ile gösterilen toplam enerji fonksiyonu birbirine özdeştir. Bu yüzden $f(\delta)$ ile gösterilen değer $E(V)$, A ile gösterilen değer E_0 , B ile gösterilen değer zoru (σ) ve C ile gösterilen değer ise elastik sabiti olan C_{ij} değerini verir. Denge durumunda cisme uygulanan toplam zor sıfırdır. D ve E değeri ihmal edilir. Bu durumda fit fonksiyonunda $f(\delta) - A = C = \Delta E$ sonucu çıkar. Fakat burada birimlere dikkat etmemiz gerekir. Literatürde elastik sabitleri GPa türündendir. Buna göre ΔE 'nin birimi eV'dur. V_0 'ın birimi \AA^3 'dür. $eV/\text{\AA}^3 = 160.217 \text{ GPa}$ 'dır. Bu birim ilavesi sonuç bulunduktan sonra sonuca ilave edilir. Benzer olarak C_s ve C_{44} elastik sabitleri de hesaplanmıştır.

Yukarıda açıkladığımız formüller ve metotların hepsi kübik yapı içindi. Kübik yapıya ilaveten 3 farklı faz daha çalışılmıştır; Tetragonal (P4/nmc), monoklinik (P2₁/c) ve ortorombik (Pbca). Sonuçlar üç tablo halinde verilmiştir. Tablo A'da ve tablo B'de yapısal özellikler ile ilgili sonuçlar yer almaktadır. Bu tablolarda içinde örgü sabitlerinin (a, b, c) birimi \AA 'dur, hacimin birimi ise \AA^3 'tür. Tablo C'de ise mekaniksel özellikler ile ilgili sonuçlar verilmiş olup bu tablo içinde elastik sabitlerinin ve bulk modülü 'ın birimleri GPa'dır.

4. BULGULAR

Hesaplar, iki ana kısım içermektedir; Yapısal özellikler ve mekaniksel özellikler. Malzemenin, denge hacmi, bulk modülüsü, örgü sabiti gibi yapısal özellikleri hesaplanmıştır. Kinetik kesme enerji değerini belirlemek için 100 eV ile 700 eV arasında 50 eV adım arttırarak her bir enerjisi değerine düşen sistemin toplam enerji değerleri hesaplanmıştır. Adımlar arası enerji farklarına bakılarak enerji farkı (ΔE) değeri 0.05 eV olduğu durumdaki Enerji değeri kinetik enerji kesme değeri E_{cut} olarak belirlenmiştir. Malzemenin tüm fazları için kinetik enerji kesme değeri 550 eV olarak seçilmiştir. Kinetik enerji kesme değeri belirlendikten sonra, malzeme için en uygun k -nokta değerleri belirlenmelidir. Kinetik enerji kesme değerinin belirlendiği yöntem kullanılarak k_{cut} değerleri de belirlenmiştir. k -noktalar gösterim olarak $K \times L \times M$ şeklinde gösterilir. Malzemenin fazına göre birbirleri arasındaki oranlar değişir. Bu oranlar gerçek uzaya göre ters orantılıdır. Örneğin; örgü sabitleri a, b, c sırasıyla 10, 5 ve 2 Å olsun. Buna göre k -noktalar 2, 4 ve 10 Å'dur. Fluorite ($Fm\bar{3}m$) kübik fazında örgü sabitleri birbirine eşit olduğu için ($a=b=c$) k -noktalar da birbirine eşit olup $10 \times 10 \times 10$ şeklinde hesaplanmıştır. Malzemenin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla ilk olarak sistemin en kararlı olduğu denge durumunun hacmi hesaplanmıştır. Olası yapılar için deneysel örgü sabiti değeri %0.05 oranında arttırılıp azaltılarak her bir değere karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanmıştır. Malzemenin mekanik davranışlarını belirlemek amacıyla elastik sabitleri incelenmiştir. Bu hesaplarda aynı yöntemle hesaplanmıştır. Elde edilen veriler tablo C'de listelenmiştir. Malzemenin incelenen fazının denge hacmini belirlemek için, yapısal özellik ile ilgili hesaplarda elde edilen veriler 3. mertebeden Birch-Murnaghan durum denklemine fit (uydurma) edilerek minimum toplam enerjiye karşılık gelen hacim değeri belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 10'de gösterilmiştir.

Tablo A: Zirkonyanın Yapısal Özellikler ile ilgili örgü sabiti sonuçları

FAZLAR	BASINÇ (GPa)	YAPISAL ÖZELLİKLER								
		a (Å)			b (Å)			c (Å)		
		Bu çalışma	Deneysel	Diğer	Bu çalışma	Deneysel	Diğer	Bu çalışma	Deneysel	Diğer
Monoklinik (P2 ₁ /c)	0	5.21	5.17 ^[45]	5.19 ^[8]	5.27	5.23 ^[45]	5.25 ^[8]	5.37	5.34 ^[45]	5.35 ^[8]
				5.15 ^[40]			5.21 ^[40]			5.31 ^[40]
				5.17 ^[1]			5.24 ^[1]			5.33 ^[1]
Tetragonal (P4 ₂ /nmc)	0	3.62	3.57 ^[40]	3.61 ^[8]	5.17	5.18 ^[40]	5.25 ^[8]	5.18 ^[40]	5.25 ^[8]	
				3.61 ^[1]			5.24 ^[1]		5.24 ^[1]	
				3.63 ^[43]			5.21 ^[43]		5.21 ^[43]	
Kübik (Fm3m)	0	5.14	5.09 ^[40]	5.11 ^[8]	5.11	5.11	5.13 ^[43]	5.11	5.11 ^[44]	
				5.11 ^[44]			5.11 ^[44]		5.11 ^[44]	
				5.11 ^[44]			5.11 ^[44]		5.11 ^[44]	
	3	5.12	5.12	5.12	5.12	5.12	5.12	5.12		
	6	5.10	5.10	5.10	5.10	5.10	5.10	5.10		
	9	5.08	5.08	5.08	5.08	5.08	5.08	5.08		
12	5.06	5.06	5.06	5.06	5.06	5.06	5.06			
15	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05			
Ortorombik (Pbca)	0	10.18	10.09 ^[41]	10.17 ^[42]	5.30	5.26 ^[41]	5.31 ^[42]	5.11	5.09 ^[41]	5.14 ^[42]
				10.15 ^[8]			5.29 ^[8]			5.12 ^[8]
				10.08 ^[1]			5.12 ^[1]			5.12 ^[8]

Tablo B: Zirkonyanın Yapısal Özellikler ile ilgili hacim ve açı sonuçları

FAZLAR	BASINÇ (GPa)	YAPISAL ÖZELLİKLER					
		Hacim (\AA^3)			Açı(β)		
		Bu çalışma	DeneySEL	Diğer	Bu çalışma	DeneySEL	Diğer
Monoklinik ($P2_1/c$)	0	36.36	35.61 ^[45]	36.00 ^[8] 35.10 ^[40] 35.61 ^[1]	99.32	99.25 ^[45]	99.66 ^[1]
Tetragonal ($P4_2/nmc$)	0	33.87	34.00 ^[40]	34.20 ^[8] 34.08 ^[1]			
	0	33.93	32.90 ^[40]	33.40 ^[8] 33.33 ^[44]			
Kübik ($Fm3m$)	3	33.54					
	6	33.17					
	9	32.82					
	12	32.49					
	15	32.18					
Ortorombik ($Pbca$)	0	34.45	33.77 ^[41]	34.68 ^[42] 34.40 ^[8] 34.11 ^[1]			

Tablo C: Zirkonyanın Mekaniksel Özellikleri ile ilgili sonuçları

FAZLAR	BASINÇ	MEKANİKSEL ÖZELLİKLER							
		C ₁₁ (GPa)		C ₁₂ (GPa)		C ₄₄ (GPa)		Bulk Modülü (GPa)	
		Bu çalışma	Deneysel	Bu çalışma	Deneysel	Bu çalışma	Deneysel	Bu çalışma	Deneysel
Kübik (Fm3m)	0	391.55	417.00 ^[43]	181.63	82.00 ^[43]	50.06	47.00 ^[43]	251.60	194.00 ^[43]
	3	403.85		191.44		50.77		262.24	
	6	409.03		195.02		51.46		266.36	
	9	431.90		217.90		49.83		289.24	
	12	440.71		217.88		61.44		292.16	
	15	439.71		218.15		61.24		292.00	
Ortorombik (Pbca)	0	311.21		268.55		20.06		62.36	
FAZLAR	BASINÇ	C ₂₂ (GPa)		C ₃₃ (GPa)		C ₅₅ (GPa)			
		Bu çalışma	Deneysel	Bu çalışma	Deneysel	Bu çalışma	Deneysel		
Ortorombik (Pbca)	0	316.63		303.53		20.76			
FAZLAR	BASINÇ	C ₆₆ (GPa)		C ₂₃ (GPa)		C ₁₃ (GPa)			
		Bu çalışma	Deneysel	Bu çalışma	Deneysel	Bu çalışma	Deneysel		
Ortorombik (Pbca)	0	22.37		264.62		263.90			

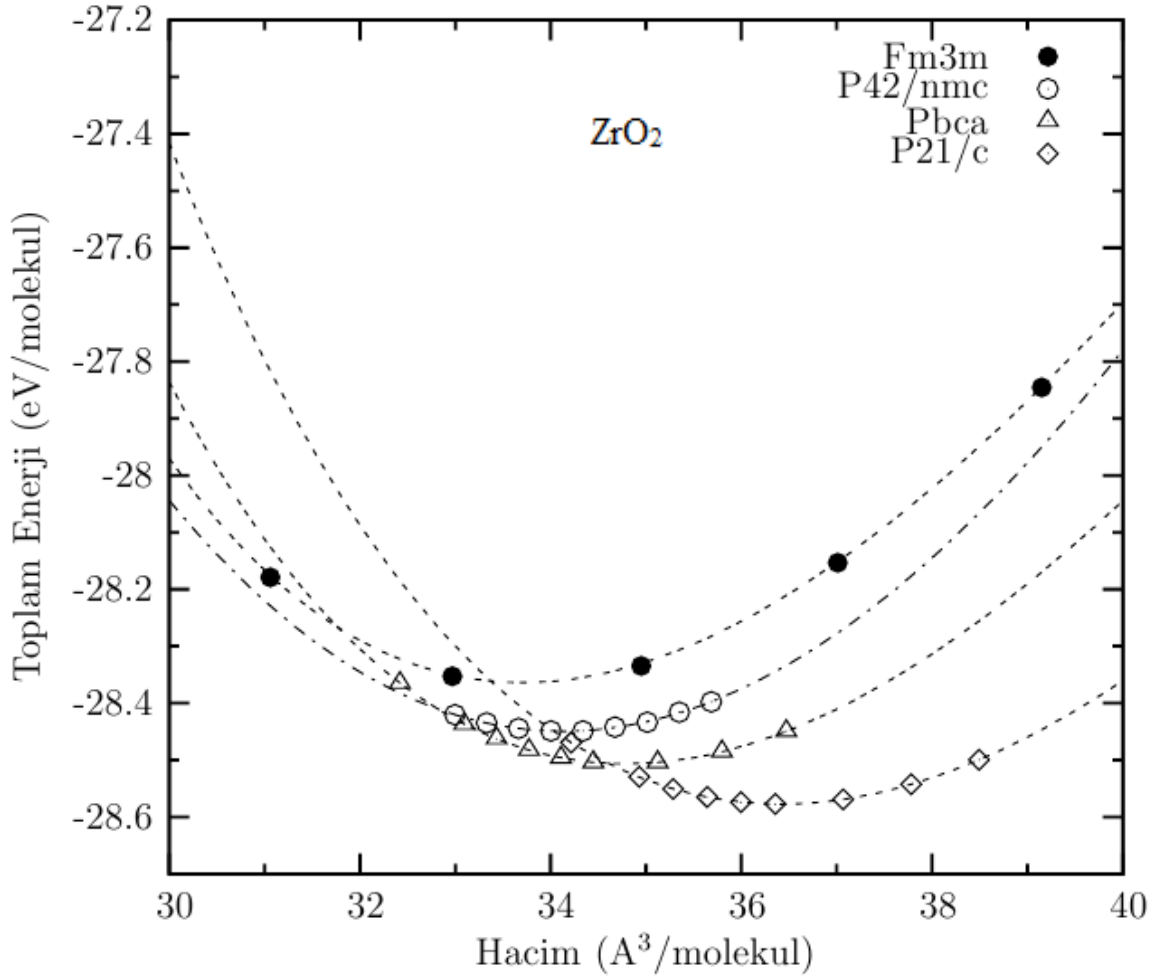
5. TARTIŞMA

Zirkonyum dioksit (ZrO_2)'in yapısı Fcc (yüzey merkezli kübik) yapıdadır. Fcc yapı bilindiği gibi küp olup üç kenar uzunluğu da birbirine eşittir. Ek olarak Fcc yapıda baz atom sayısı üçtür. Buna göre zirkonyum (Zr) merkezde yani koordinat düzlemine (0, 0, 0) noktasında ve oksijen (O) ise koordinat düzleminde (0.25, 0.25, 0.25) ve (-0.25, -0.25, -0.25) noktalarında bulunurlar. Diğer yapılar da ise atomlar kendi koordinatlarında bulunurlar. Hesaplamalarımız sonucunda 0 GPa basınçta ZrO_2 'nin örgü sabiti hem deneysel çalışmalar hem de diğer teorik çalışmalar ile monoklinik ve ortorombik fazda %2, tetragonal ve kübik fazda ise %3 oranında uyumlu olduğunu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, kübik yapılar için yüksek basınçlarda yapısal (örgü sabiti, bulk modülüs) ve mekanik özellikler çalışılmış ve bu özelliklerin davranışlarının beklendiği gibi olduğu görülmüştür. Yüksek basınçlarda, malzemenin hem yapısal hemde mekanik davranışının tam olarak belirlenebilmesi için basınca bağlı yapısal ve mekanik özellikler incelenmelidir. Bu çalışmada sadece kübik yapılar için bu incelemeyi yaparak ilk adım atılmış oldu. Kübik yapılar için seçilmiş olan potansiyele göre yapılan yüksek basınç çalışmaları, deneysel ve diğer teorik çalışmalar tarafından yapılmamış olup bu çalışma sadece kübik yapı noktasında orjinal bir çalışma olmuştur.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

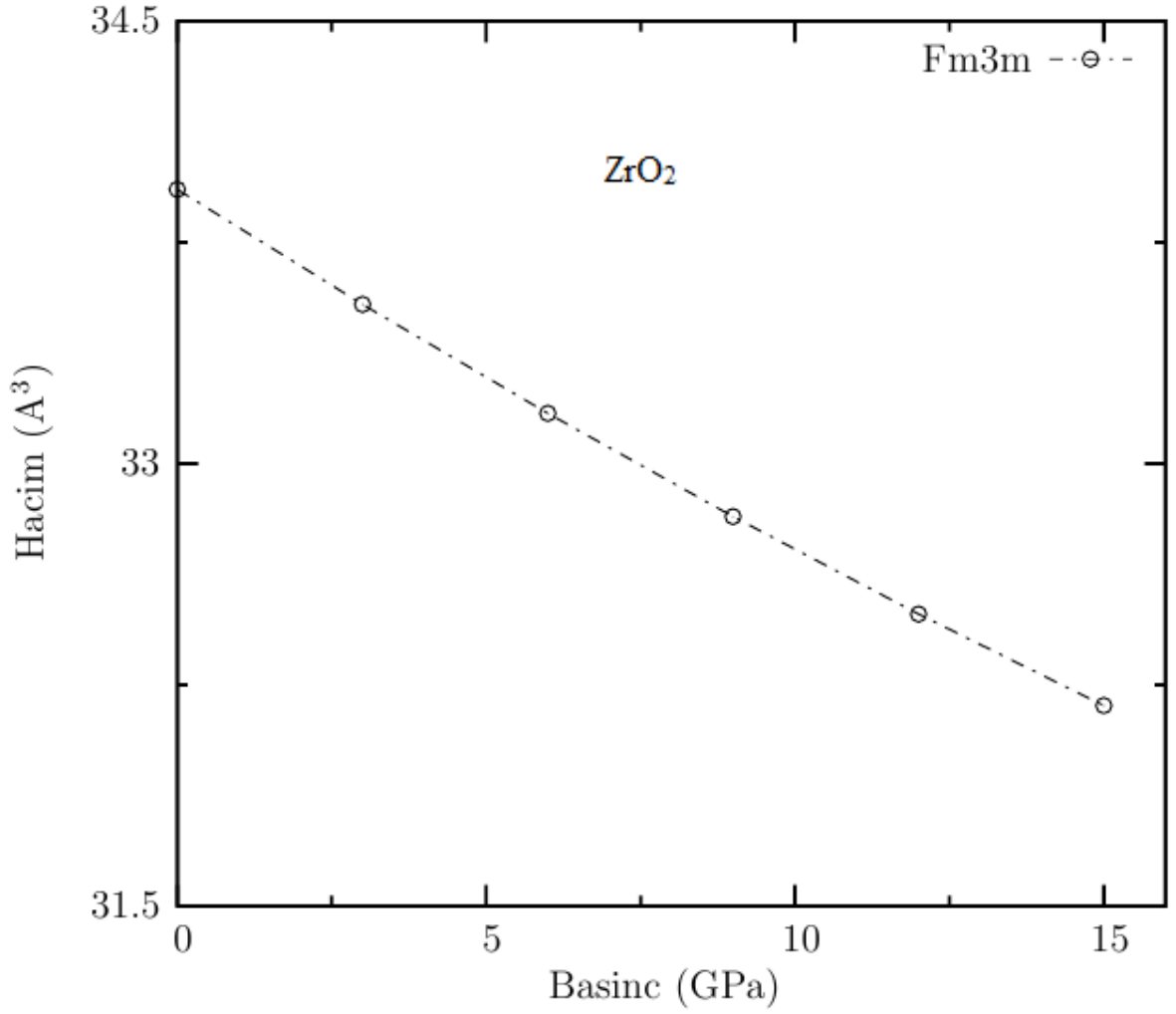
6.1 Sonuç

Zirkonyanın yapısal ve mekaniksel özellikleri başlığı altında elastik sabitleri ve bulk modülü dört ayrı fazda incelendi. Bunlar monoklinik faz (beddeleyit) ($P2_1/c$), kübik faz ($Fm\bar{3}m$), ortorombik faz ($Pbca$) ve tetragonal faz ($P4_2/nmc$) 'dir. Kübik fazda farklı basınçlarda (0, 3, 6, 9, 12, 15 GPa) çalışıldı. Hesaplar 0 °K sıcaklığında yapıldı. Sonuçlar tablo A, tablo B ve tablo C'de verildi. Tablo A ve tablo B'de zirkonyum dioksit'in yapısal özellikleri ile ilgili sonuçları içerir. Bu tablolarda malzemenin dört fazının da yapısal özellikleri ile ilgili bulunan sonuçları, deneysel değerleri ve diğer hesaplanan sonuçları verilmiştir. Ayrıca sadece kübik yapı için farklı basınçlardaki hesaplanan değerler bulunmaktadır. Tablo A, tablo B ve tablo C'den de görüldüğü gibi zirkonya için 0 °K'de ve seçilmiş olan potansiyele (PBE) göre farklı basınçlarda hem deneysel hem de diğer teorik çalışmalar mevcut değildir. Tablo C ise, kübik ve ortorombik fazların elastik sabitlerinin sonuçları verilmiştir. Buna ilaveten, kübik fazın farklı basınçlardaki elastik sabitleri de incelenmiştir. Yalnız, hem yapısal özellikler için hem de mekaniksel özellikler için bu çalışmaların farklı potansiyellerde (LDA, LC, PAW, TB,...v.b.) sonuçları mevcuttur. Bu çalışmalarla bizim çalışmalarımız farklı potansiyeller kullanıldığından dolayı tablolarda bu potansiyeller ile ilgili sonuçlar gösterilmemiştir. Öncelikle, malzemenin en kararlı yapısını belirleyebilmek için elde edilen verileri 3. mertebeden Birch-Murnaghan durum denklemine fit ederek sistemin hacminin toplam enerjiye karşılık nasıl değiştiğini gösteren grafik elde edilmiştir (Şekil 10).



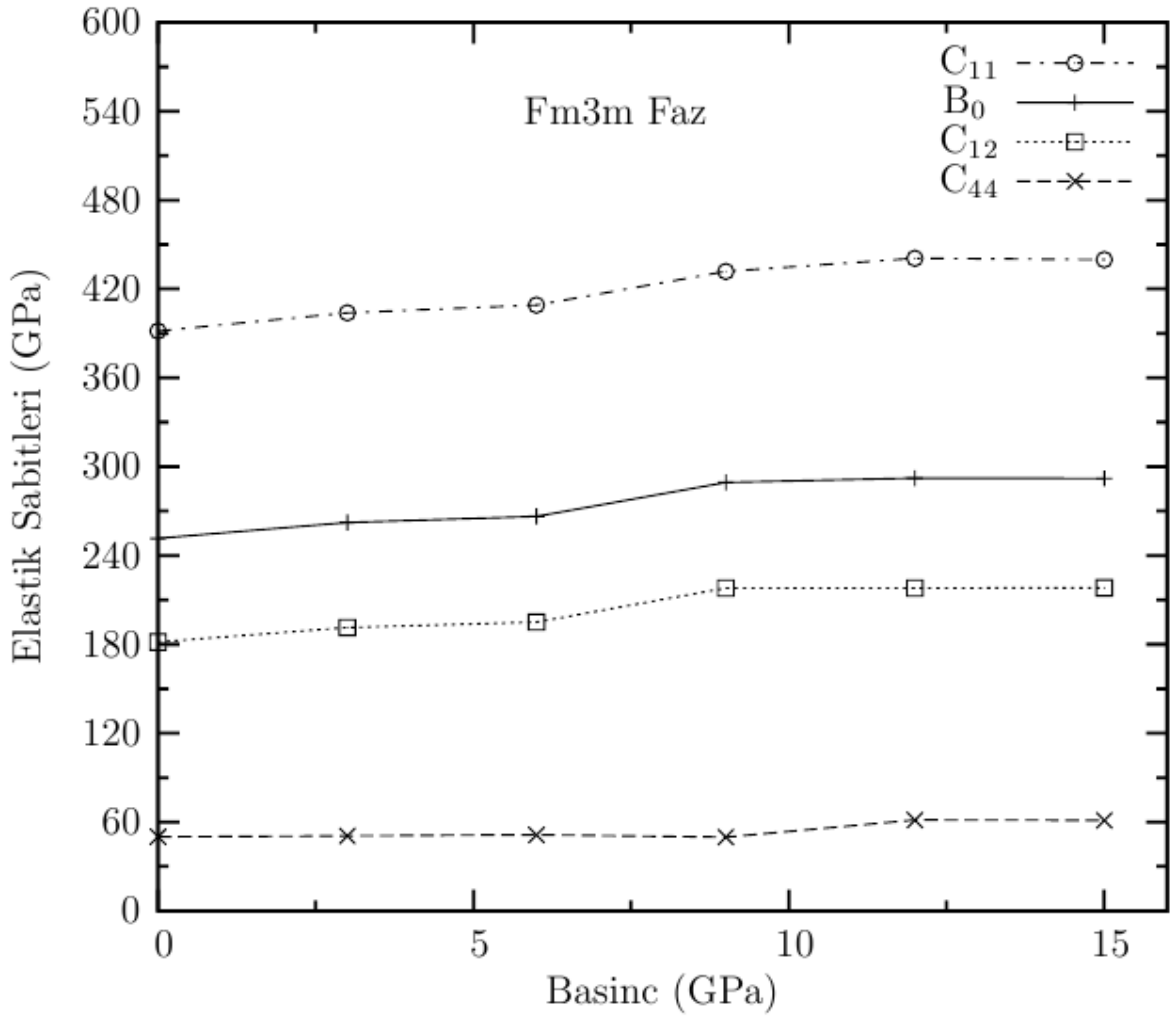
Şekil 10: Zirkonyanın dört fazının toplam enerjiye hacim grafiği

Grafik incelendiğinde, ZrO_2 'nin en düşük enerjiye sahip (en kararlı) yapısının monoklinik olduğu açıkça görülmektedir. Malzemenin toplam enerji durumuna göre en olası monoklinik yapıda sonra ortorombik, tetragonal ve en son olarak da kübik yapıda bulunabileceği belirlenmiştir. Önceki çalışmalarda ortorombik yapının üç farklı yapıda (Pbca, Pbcm, Pnma) bulunabileceği bildirilmiştir [9-15]. Bu çalışmada ortorombik Pbca yapısı tasarlanmış ve PBE potansiyeli kullanılarak yapının farklı hacimlere karşılık gelen toplam enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler 3. mertebe Birch-Murnaghan durum denkleminde fit (uydurma) edilerek toplam enerjiye karşılık hacim grafiği çizilmiştir (Şekil 10). Grafikten de görüldüğü gibi Pbca yapısının minimum enerjiye karşılık gelen bir hacim değerinin var olduğu belirlenmiştir. Böylece, minimum bir enerjiye karşılık gelen hacmin bulunması Pbca yapısının bu hacimde var olduğunu göstermektedir. Bu durum, deneysel ve diğer teorik çalışmaların sonuçlarıyla uyumludur.



Şekil 11: Zirkonyanın kübik fazının uygulanan farklı basınçlara karşılık hacim grafiği

Bu çalışmada kübik fazın yüksek basınçlarda yapısal özelliklerinin nasıl değiştiğini incelemiştir. Elde edilen veriler kullanılarak yukarıda ki hacmin basınca göre değişim grafiği oluşturulmuştur ve Şekil 11’de gösterilmiştir. Bu grafiğe göre, malzemenin hacmi basınç arttıkça göre küçülmektedir. Çalışmalar 0 °K sıcaklığında yapılmaktadır. İdeal gaz denkleminde sıcaklık ve atom sayısı sabit ise, basınç ile hacim ters orantılıdır. Bu grafik bu denklemi doğrulamaktadır. Bu sonuç beklenen bir davranıştır.



Şekil 12: Zirkonyanın kübik fazının farklı basınçlardaki elastik sabitleri grafiği

Malzemenin elastik sabitlerinin basınca göre değişimi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 12 grafiğinde sunulmuştur. Bu grafikte artan basınca göre tüm elastik sabitleri artma eğilimli olmasına rağmen 0-6 GPa aralığında artma miktarı en fazla %5 oranındadır. 6-9 GPa aralığında ise C_{11} , C_{12} ve B elastik sabitleri artmakta iken C_{44} elastik sabiti azalmaktadır. Örneğin, bulk modülüs, uygulanan hidrostatik basınca karşı malzemenin gösterdiği direnç basıncıdır. Malzeme üzerine bir dış hidrostatik basınç uygulandığında (denge şartlarına göre) artan basınca göre içeriden dışarı doğru olan direnç basıncının da artması beklenir. Bu grafikte de bu durum gözlenmektedir.

6.2 Öneriler

Zirkonyanın doğada bir çok fazı vardır, bunlar Monoklinik (beddeleyit)($P2_1/c$), Ortorombik-I ($Pbca$), Tetragonal($P4_2/nmc$), Flourite ($Fm3m$), Cotunnite ($Pnma$), Ortorombik ($Pbcm$), Tetragonal ($P4/nmm$), Anataz ($I4_1/amd$) ve saf zirkonyaya CaO, MgO, Y_2O_3 gibi katkılama yapılmış malzemelerdir. Bu fazlardan kübik, tetragonal, monoklinik ve ortorombik fazlarıyla çalışmalar yaptık. Hesaplar çalışmadığımız diğer tüm fazlar ve katkılamalar üzerinde de yapılabilir. Faz dönüşümlerine bakılabilir. Termal, optik, titreşim ve elektronik özellikleri incelenebilir. Bu malzeme dışçılık teknolojisi, TBC (thermal barrier coating), yakıt hücreleri, oksijen sensörleri ve elektronik seramik gibi hem teknolojik hemde günlük hayatta uygulama alanı bulunan önemli bir malzeme olduğundan bu hesapların yapılması önemlidir.

KAYNAKLAR

- [1]**Durandurdu M.**, Expanded phase of ZrO_2 : An Ab-initio Constant-Pressure Study, EPL, 88 66001, (2009)
- [2]**Evans, AG and Cannon, RM**, Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformations, Acta Metaterials, 34, 761-800, (1986)
- [3]**Betz U., Sturm A., Loeffler J.F., Wagner W., Wiedenmann A. and Hahn H.**, Low-Temperature Isothermal Sintering and Microstructural Characterization of Nanocrystalline Zirconia Ceramics Using Small Angle Neutron Scattering, Nanostructured Materials, 12, 689, (1999)
- [4]**Bokhimi X., Morales A., Novaro O., Portilla M., Lopez T., Tzooompantzi F. Gomez R.**, Tetragonal Nanophase Stabilization in Nondoped Sol–Gel Zirconia Prepared with Different Hydrolysis Catalysts, Journal of Solid State Chemistry, 135, 28, (1998)
- [5]**Nitsche R., Winterer M. and Hahn H.**, Structure of Nanocrystalline Zirconia and Yttria, Nanostructured Materials, 6, 679, (1995)
- [6] **Chang, Jane P, You-Sheng Lin, Karen Chu**, Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition of Zirconium Oxide for Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor Application, Journal of Vacuum Science & Technology B, 19 (5): 1782–1787, (2001)
- [7]**Slifka A. J., Filla B. J., Phelps J. M.,Bancke G. and Berndt C. C.**, Thermal Conductivity of a Zirconia Thermal Barrier Coating, Journal of Thermal Spray Technology, Volume 7(1) March 1998-43, (1997)
- [8]**Terki R., Bertrand G., Aourag H. ,Coddet C.**, Structural and Electronic Properties of Zirconia Phases: A FP-LAPW Investigations, Materials Science In Semiconductor Processing, 9 (2006) 1006-1013, (7 November 2006)
- [9]**Kudoh Y., Takeda H. and Arashi H.**, In Situ Determination of Crystal Structure for High Pressure Phase of ZrO_2 Using a Diamond Anvil and Single Crystal

X-ray Diffraction Method, Physics and Chemistry of Minerals, 13, 233-37, (1986)

- [10] **Bouvier P., Dmitriev V. and Lucazeau G.**, The High-Pressure Phase Sequence In Nanocrystalline Zirconia, The European Physical Journal B, Eur. Phys. J. B 35, 301-309(2003), (31 January 2003)
- [11] **Heuer A.H., Lanteri V., Farmer S.C., Chaim R., Lee R.R., Kibbel B.W. and Dickerson R.M.**, On the Orthorhombic Phase In ZrO₂-Based Alloys, Journal of Materials Science, 24, 124, (1989)
- [12] **Block S., Da Jornada J.A.H. and Piermarini G.J.**, Pressure-Temperature Phase Diagram of Zirconia, Journal of the American Ceramic Society, 68, 497, (1985)
- [13] **Leger J.M., Tomaszewski P.E., Atouf A. and Pereira A.S.**, Pressure-Induced Structural Phase Transitions In Zirconia Under High Pressure, Physical Review B, 47, 14075, (1993)
- [14] **Arashi H., Yagi T., Akimoto S. and Kudoh Y.**, New High-Pressure Phase of ZrO₂ Above 35 GPa, Physical Review B, 41, 4309, (1990)
- [15] **Ming L.C., Manghnani M.H.**, Solid State Physics Under Pressure, Tokyo, Japan: KTK Scientific Publishers; p.135, 1985
- [16] **S.M. Ho**, On the Structural Chemistry of Zirconium Oxide, Material Science Engineering, 54, 23, 1982
- [17] **Jomard G., Petit T., Pasturel A., Magaud L., Kresse G. and Hafner J.**, First Principle Calculations to Describe Zirconia Pseudopolymorphs, Physical Review B, Volume 59 Number 6, (1 February 1999-II)
- [18] **Orlando R., Pisani C., Roetti C. and Stefanovich E.**, Ab-initio Hartree-Fock Study of Tetragonal and Cubic Phases of Zirconium Dioxide, Physical Review B, Volume 45 Number 2, (1 January 1992-II)
- [19] **French R. H., Glass S. J., Ohuchi F. S., Y.-N. Xu and W. Y. Ching**, Experimental and Theoretical Determination of the Electronic Structure and Optical Properties of Three Phases of ZrO₂, Physical Review B Condensed Matter, Third Series Volume 49 Number 8, (15 February 1994-II)

- [20]Stapper G., Bernasconi M., Nicoloso N. and Parrinello M., Ab-initio Study of Structural and Electronic Properties of Ytria-Stabilized Cubic Zirconia, Review B, Volume 59 Number 2, (1 January 1999-II)
- [21]Altuntas H., AuAl₂ Bileşiminin Elektronik Yapısının ve Titreşim Özelliklerinin YFT ile İncelenmesi, Gazi Üniversitesi Fizik Yüksek Lisans tezi, 2004, Ankara, Türkiye
- [22]Soyalp F., Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Bazı Bileşiklerin Elektronik Yapılarının ve Titreşim Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi, Gazi Üniversitesi Fizik Doktora Tezi, 2006, Ankara, Türkiye
- [23]Haug A., Theoretical Solid State Physics, Pergamon, New York, 20, 1972
- [24]Akkus H., SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik özellikleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin uygulaması, Çukurova Üniversitesi Fizik Doktora Tezi, 2007, Adana, Türkiye
- [25]Lundqvist S. and March N.H., Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, Plenum Press, New York, 115-142, 1983
- [26]Fermi E., A Statistical Method for Determining Some Properties of the Atom. I, Rend. Accad., 6:602-7, 1927
- [27]Thomas L.H., The Calculation of the Atomistic Fields, Proc. Cam.Phil. Soc., 23:542-550, 1927
- [28]Fermi E., A Statistical Method for Determination of Some Properties of the Atoms. II. Application to the periodic system of the elements, Z. Phys., 48:73-79, 1928
- [29]Erkisi A., Bazı Bileşiklerin Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi, Gazi Üniversitesi Fizik Yüksek Lisans tezi, 2007, Ankara, Türkiye
- [30]Akyar O., Density Functional Theory for Trapped Ultracold Fermions, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Yüksek Lisans Tezi, 2009, Ankara, Türkiye
- [31]Hohenberg P. and Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev., 136: B 864, 1964

- [32]Kohn W. and Sham L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev., 140: A1133, 1965
- [33]Kohn W., Electronic Structure of Matter-Wave Functions and Density Functionals, Rev. Mod. Phys., 71:1253, 1999
- [34]Oppenheimer J.R., Born M., Zur Quantentheorie Der Molekeln, Ann Phys., 84:457, 1927
- [35]Url:<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>
- [36]Kisi E.H. and Howard C.J., Crystal Structures of Zirconia Phases and Their Inter-Relation, Key Engineering Materials, v.153-154, pp1-36, (1998)
- [37]Url:<http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-wp-list>
- [38]Url: <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>
- [39]Uzel A., İndiyum-Galyum-Arsenik Uçlu Alaşımının Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin Hesaplanması, Gazi Üniversitesi Fizik A.B.D. Yüksek Lisans tezi, 2006, Ankara, Türkiye
- [40]Aldebert P., Traverse P., Structure and Ionic Mobility of Zirconia at High Temperature, Journal American Ceramic Society, 68:34, 1985
- [41]Ohtaka O., Yamanaka T., Kume S., Hara N., Asano H., Izumi F., Structural Analysis of Orthorhombic ZrO₂ by High Resolution Neutron Powder Diffraction, Proc. Jpn. Acad. Ser. B: Phys. Biol. Sci., 66:193, 1990
- [42]Jaffe J.E., Bachorz R.A. and Gutowski M., Low-Temperature Polymorphys of ZrO₂ and HfO₂: A Density-Functional Theory Study, Physical Review B, 72, 144107, 2005
- [43]Fadda G., Colombo L. and Zanzotto G., First-Principle Study of the Structural and Elastic Properties of Zirconia, Physical Review B, 79, 214102, 2009
- [44]Ozturk H. and Durandurdu M., High Pressure Phases of ZrO₂: An *Ab-initio* Constant-Pressure Study, Physical Review B, 79, 134111, 2009

- [45]Lowther J.E., Dewhurst J.K., Leger J.M. and Haines J., Relative Stability of ZrO₂ and HfO₂ Structural Phases, 60, 14485, 1999
- [46]Ertas M.F., Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) ve Uygulamaları, Kahramanmaraş Ünivesitesi Fizik Yüksek Lisans Tezi, 2006, Kahramanmaraş, Türkiye
- [47]Mutlugeldi C., Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Be ve Ti Bazlı Sistemlerin Elektronik Yapılarının İncelenmesi, Ankara Ünivesitesi Fizik Mühendisliği A.B.D. Yüksek Lisans Tezi, 2009, Ankara, Türkiye
- [48]Luga M. ,Steinle-Neumann G. and Meinhardt J., Ab-initio Simulation of Elastic Constants for Some Ceramic Materials, The European Physical Journal B, Eur. Phys. J. B 58,127-133 (2007), (21 December 2007)
- [49]Tuğluoğlu B., Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve Uygulamaları, Ankara Ünivesitesi Fizik Mühendisliği A.B.D. Doktora Tezi, 2007, Ankara, Türkiye
- [50]Yapıorer E., TiO₂ Kristalinin Lineer ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi Fizik A.B.D. Yüksek Lisans tezi, 2010, Adana, Türkiye
- [51]Dikici M., Kristallerin Esneklik Özellikleri, On dokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, 1993
- [52]David S. SHOLL, Janise A. STECKEL, Density Functional Theory: A Practical Introduction, Wiley, 2009
- [53]Callister, Jr., Willam D., Material Science and Engineering: An Introduction (İngilizce). ABD: John Wiley & Sons, Inc.. 978-0-471-73696-7, 2009
- [54]Kalay M., Kart H.H., Ozdemir Kart S., Cagin T., Elastik Properties and Pressure Induced Transitions of ZnO Polymorphs From First-Principle Calculations, Journal of Alloys and Compounds, 484 (2009) 431-438

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : SELMAN YILMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi : DENİZLİ/1985

Adres : MEHMET AKİF ERSOY MAH.
İMARİSKAN EVLERİ 2.SOKAK NO:4/8
DENİZLİ/MERKEZ

Lisans Üniversite : FİZİK / ABANT İZZET BAYSAL
ÜNİVERSİTESİ

Yayın Listesi:

- S.YILMAZ, M.KALAY, Adım Fizik Günleri – II, “Zirkonyum Dioksit Kristalinin Yapısal ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı sözlü sunum, 25-27 Nisan 2012, Denizli, Türkiye.