
	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dergisi Cilt 4, Sayı 2, 2022	Osmaniye Korkut Ata University Journal of Faculty of Arts and Sciences, Volume 4, Issue 2, 2022	
	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dergisi	Osmaniye Korkut Ata University Journal of Faculty of Arts and Sciences	

Kübik Perovskit LaZnO₃ Bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Termodinamik Özelliklerini Araştırmak için *Ab Initio* Hesaplamaları

Ahmet Mikail SARP KAYA¹, Nihat ARIKAN^{1,*}

¹ Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Fizik Bölümü, Osmaniye, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Autor, nihatarikan@osmaniye.edu.tr, ORCID ID: 0000-0001-8028-3132

DOI: <http://doi.org/10.54990/okufed.1215703>

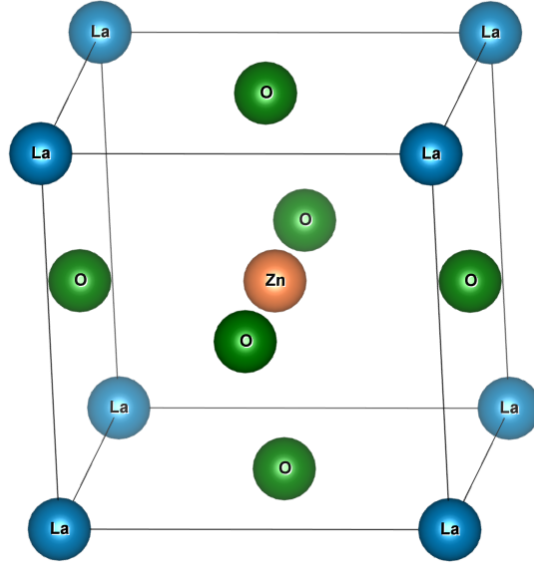
To cite: ARIKAN, N., SARP KAYA, A.M. (2022). Kübik perovskit LaZnO₃ bileşiğinin yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerini araştırmak için ab initio hesaplamaları. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dergisi*, 4(2), 113-124. DOI: <http://doi.org/10.54990/okufed.1215703>

Araştırma Makalesi	Özet
Geliş tarihi: Kabul tarihi: Online Yayınlanma:	Bu çalışmada, E ₂₁ fazındaki perovskit LaZnO ₃ bileşiğinin yapısal elastik, elektronik ve termodinamik özelliklerini incelemek ve derinlemesine anlamak için <i>ab-initio</i> hesaplamaları kullanılmıştır. Hesaplamalar, yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) ve pseudopotansiyel yöntemine dayanan hesaplamalı yazılım paketi QUANTUM-ESPRESSO/PWSCF kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplanan örgü parametresi (<i>a</i> ₀) önceki teorik çalışmalarla iyi bir uyum içindedir. Hesaplanan diğer parametreler, bulk modülü, anizotropi faktörü, Poisson oranı, elastik sabitler ve Young modülü gibi temel fiziksel özellikler elde edildi ve daha sonra teorik sonuçla karşılaştırıldı. Kübik perovskit LaZnO ₃ bileşiğinin elektronik bant profilini yorumlamak amacı için bant yapıları ve durumların yoğunluğu eğrileri sunulmuştur. Bileşiğin metalik doğası belirlenmiştir. Akabinde Debye sıcaklığı, erime sıcaklığı, iç enerji, titreşim enerjisi, entropi ve özgül ısı kapasitesi de 0–800 K sıcaklık aralığında değerlendirilmiştir.
Anahtar kelimeler: <i>Ab-initio</i>, elektronik bant yapısı, elastik, termodinamik	
Ab Initio Calculations to Investigate the Structural, Electronic, Elastic and Thermodynamic Properties of The Cubic Perovskite LaZnO₃ Compound	
Research Article	Abstract
	In this study, ab-initio calculations were used to examine and to understand in depth the structural elastic, electronic and thermodynamic properties of the perovskite LaZnO ₃ compound in the E ₂₁ phase. Calculations were performed using the computational software package QUANTUM-ESPRESSO/PWSCF based on density functional theory (DFT) and pseudopotential method. The calculated lattice parameter (<i>a</i> ₀) is in good agreement with previous theoretical studies. Other calculated parameters, such as bulk modulus, anisotropy factor, Poisson's ratio, elastic constants and Young's modulus, were obtained and then compared with the theoretical result. To interpret the electronic band profile of the cubic perovskite LaZnO ₃ compound, band structures and density of states are presented. The metallic nature of the compound was determined. Subsequently, Debye temperature, melting temperature, internal energy, vibrational energy, entropy and specific heat capacity were also evaluated in the 0–800 K temperature range.

1. Giriş

Perovskit yapısı, katı hal inorganik kimyada en sık karşılaşılan yapı türlerinden biridir. Periyodik tablodaki metalik elementlerin çoğunun katyonlarını ve önemli sayıda anyonu barındırır (Zhang vd., 2017). Eşsiz yapıları ve bileşim esnekliği ile yüksek stabiliteleri nedeniyle, perovskite oksitler (ABO_3) Elektrokataliz (EC) ve fotokataliz (PC) uygulamaları için çok yönlü bir malzeme sınıfı olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır (Yashima vd., 2021; Bretos vd., 2015 ve Yang vd., 2018). Perovskit bileşiklerinin çoğu oksitler veya florürler olsa da daha ağır halojenürler, sülfürler, siyanürler, karbürler, hidritler, oksiflorürler ve oksinitritler gibi diğer formlar da rapor edilmektedir (Pena ve Fierro, 2001; Li vd., 2004; Ji vd., 2020; Sato vd., 2005). İdeal bir perovskite yapı, yapısal olarak, ABO_3 stokiyometri formülüne sahiptir ve 12 kat koordinasyon bölgesindeki A katyonu ve altı katlı bir koordinasyon bölgesindeki B katyonu ile $Pm\bar{3}m$ (No. 221) kübik uzay grubuna aittir. Şekil 1'de gösterildiği gibi, A katyonu küpün gövde merkezinde, B katyonu sekiz köşenin her birinde ve O anyonu 12 kenarın her merkezinde yer almaktadır. Perovskit ve perovskit ile ilgili malzemeler, geniş bir sıcaklık aralığında, bellek hücreleri, elektro-optik malzemeler ve piezoelektrik cihazlardaki kullanımlarından dolayı çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri (Galasso, 1990) açısından önemli kristal yapılardır. Perovskitlerin diğer endüstri ilgi alanları şunlardır (De Paoli ve Barresi, 2001; Kajitani vd., 2005; Stahn vd., 2005; Lobanov vd., 2000; Xu vd., 2003): doğrusal ve doğrusal olmayan optik anahtarlama, süperiletken, devasa manyeto-direnç, PTC termistör, elektro-optik modülatör, optik anahtar, pil malzemeleri vb. Lantanit bileşikleri, son birkaç on yılda birçok araştırmacı tarafından umut verici uygulamalar nedeniyle geniş çapta araştırılmıştır (Örnek ve Arıkan, 2016). Lantan (La) çevre dostu bir nadir toprak malzemesidir ve biyouyumlu olduğu kabul edilir (Liu vd., 2020).

La-bazlı A-site perovskit oksitler, 1970'lerde potansiyel bir elektro katalizör olarak ortaya çıktıklarından, elektro katalizde en popüler malzemelerden biri haline geldi (Si vd., 2018). La, son yıllarda farklı kataliz alanlarında mükemmel performans sergileyen perovskit oksitlerin sentezinde yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir (Liu vd., 2020). Son yıllarda perovskite, suda organik kirleticilerin iyileştirilmesinde peroksimonosülfat (PSM) aktivatörü olarak umut verici bir alternatif haline geliyor. Ancak perovskitenin PMS aktivasyon verimliliğini ve reaktif oksijen türlerinin (ROS) evrimini belirleyen faktör, şüpheli ve anlaşılması zor olmaya devam ediyor. Lantan içeren perovskit oksitler en yüksek katalitik aktiviteye sahiptir çünkü Lantan en büyük iyon yarıçapına sahiptir ve Oksijen indirgeme reaksiyonu için en uygun kristal ve elektronik yapıya yol açar (Ji vd., 2020). $LaZnO_3$ perovskite oksit için literatürde oldukça sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bunlardan bazıları, Lantan bazlı perovskitler, $LaZnO_3$ sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlendi ve hem fiziksel hem de kimyasal teknikler kullanılarak karakterize edildi (Nzuzo vd., 2021). $LaZnO_3$ bileşiğinin oflaksasin (OFX) bozunma verimliliği araştırılmış ve X-ışın fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizine dayanan oksijen kusur miktarıyla iyi bir uyum içinde olduğu bulunmuştur (Gao vd., 2019). $LaZnO_3$ perovskite oksit materyali, kimyasal reaksiyonlarda, katı oksit yakıt pilleri, fotoelektro-kimyasal su ayırma ve enerji dönüşümü ve çevresel arıtmada umut verici inorganik katalizörler olarak önem arz etmesine rağmen. Bu materyal için yapısal, elektronik, mekanik ve termodinamik etkisi ile ilgili literatür henüz ele alınmamıştır. Bu bileşiğin yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde (YFT) GGY-PBE psödopotansiyelleri kullanılarak belirlendi. Bu kapsamda bu materyal için ilgili literatürde daha önce yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışma bu malzemenin yapısal ve ilgili mekanik özelliklerine ilişkin bir fikir verecektir.



Şekil 1. LaZnO₃ bileşiğinin kristal yapısı

2. Materyal/Yöntem

Bu çalışmada sunulan tüm hesaplamalar, Quantum ESPRESSO paketi (Giannozzi vd., 2020; Giannozzi vd., 2009) ile dağıtılan PWscf kodu kullanılarak yapılmıştır. Değişim-korelasyon potansiyeli, Perdew–Burke–Ernzerhof parametreleriyle (Perdew vd., 1996) yoğunluk fonksiyonel teorisinin (Kohn ve Sham, 1965; Hohenberg ve Khon, 1964) genelleştirilmiş gradyan yaklaşımıyla hesaplanmıştır. Malzemenin ilk Brillouin bölgesi, Monkhorst-Pack yönteminden (Monkhorst ve Pack, 1976) 10x10x10 puan kullanılarak elde edilmiştir. Hesaplama için bir düzlem-dalga temel setinde 80 Ry'lik enerji kesilmesi kullanıldı. Elektronik yük yoğunluğu, yaklaşık 800 Ry'lik bir kinetik enerji kesintisi için değerlendirildi. Bu değerler, kendinden kalıcı hesaplamalarda yakınsama test edilerek belirlenir. 1×10^{-9} Ry enerji yakınsama eşiğine sahip Kohn-Sham denklemlerini çözmek için Davidson tipi yinelemeli köşegenleştirme yöntemi (Davidson, 1975) kullanılmaktadır. Düzgün bir elektronik durum yoğunluğu (DOS) elde etmek için, $\sigma=0.02$ Ry smearing parametre değeri ile fermiyonik işgal fonksiyonuna Methfessel-Paxton tipi smearing teknik (Methfessel ve Paxton, 1989) uygulandı. Thermo_pw kodunu (Dal Corso, 2016) kullanarak LaZnO₃ bileşiğinin elastik özelliklerini inceledik. Titreşim serbest enerjisi, entropi ve ısı kapasitesi gibi termodinamik özellikler Thermo-pw paketi kullanılarak hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve tartışma

3.1. Yapısal ve mekanik özellikler

Burada ele alınan LaZnO₃ bileşiği kübik perovskit tipi kristal yapıya sahiptir. Uzay grubu (Pm3-221), inversion dahil 48 simetri işlemi içerir. Atomların Wyckoff pozisyonları La 1a (0.0, 0.0, 0.0), Zn 1b (0.5,0.5, 0.5) ve O 3c (0.0, 0.5, 0.5) şeklindedir. Elde edilen denge örgü sabiti ve bulk modülü Tablo 1'de verilmiş ve mevcut verilerle karşılaştırılmıştır. Malzemenin elde edilen örgü sabiti mevcut verilerle (Hautier vd., 2011; Saal vd., 2013) iyi bir uyum içinde olduğu

görülmektedir. Genel olarak, malzemelerin elastik özellikleri, dış basınç altında hacim değişikliğine karşı dirençlerini gösterir. Ayrıca katı malzemelerdeki kuvvetlerin doğası ve malzemelerin dayanıklılık, sertlik ve stabilitesi hakkında bilgi verir (Bougherara vd., 2013; Benzoudji vd., 2019). Genel yaklaşım (Arıkan vd., 2013; Arıkan vd., 2020) kullanılarak hesaplanan bir kübik kristal için üç bağımsız elastik sabit vardır. Hesaplamalar, uygulanan gerinimdeki değişikliklerden kaynaklanan toplam enerji değerlerindeki değişikliklerin bir değerlendirilmesine dayanmaktadır.

Tablo 1. Kübik perovskit yapıdaki LaZnO₃ bileşiğinin örgü sabiti, bulk modülü, shear modülü, Young's modülü, B/G oranı, passon oranı, elastik sabitler (C_{ij})

Malzeme	Referans	a ₀ (Å)	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	B/G	σ	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
LaZnO ₃	Bu çalışma	3,921	155,642	70,147	182,953	2,218	0,30	267,786	99,570	62,123
	VASP (Hautier ve akr., 2011)	3,928	170,43	58.82	--	2,89	--	--	--	--
	Teori (Saal ve akr., 2013)	4,423	--	--	--	--	--	--	--	--

Malzemenin elastik sabitleri değerleri ve bu değerlerle ilgili parametreleri yine Tablo 1'de sunulmuştur. Kararlı bir malzeme için, bu elastik sabitler Born kararlılık kriterlerini (Arıkan vd., 2014; Al vd., 2019) karşılamalıdır;

$$(C_{11}-C_{12})>0, C_{11}>0, C_{44}>0, (C_{11}+2C_{12})>0 \text{ ve } C_{12}<B<C_{11} \quad (1)$$

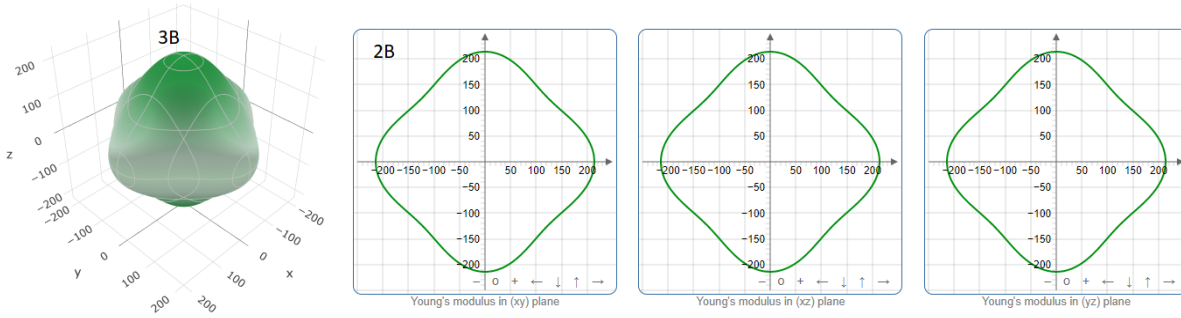
Tablo 1'den anlaşılacağı gibi, bileşiğin elastik sabitleri denklem (1)'de verilen gereksinimleri karşılamaktadır. Bu, incelenen bileşiğin elastik olarak kararlı olduğunu gösterir. C₁₁'in temel kristalografik yönler boyunca indüklenen tek yönlü sıkıştırmayı gösterdiği belirtilmektedir (Murtaza vd., 2014). Tablo 1'den görüldüğü üzere, incelenen materyalin C₁₁ değeri C₄₄ değerlerinden çok daha büyük olduğu, bu da bu malzemenin tek yönlü sıkıştırmaya pür kayma (shear) deformasyonundan daha güçlü direnç göstereceği anlamına gelir. Ek olarak, büyük kütle modülü B, dış basınç altında hacimdeki değişime karşı daha büyük deformasyon direncini tanımlar. Pettifor (1992), Cauchy basıncının (CP) C₁₂-C₄₄'ün, malzemelerin sünekliğini ve kırılma eğilimini da gösteren materyallerdeki açısız atomik bağın doğası hakkında bilgi sağlayabileceğini belirtti. Cauchy basıncı negatif ise, malzeme açısız veya kovalent karakterli ve kırılma yapıda yönlü bir bağa sahiptir. Cauchy basıncının daha büyük negatif değeri, ilave yönlü karakteri gösterirken, pozitif bir Cauchy basıncı metalik karaktere ve sünek yapıya işaret eder. Tablo 1'de, Cauchy basıncının pozitif değeri, incelenen materyalin metalik karakterde ve süneklik gösterdiğini gösterir.

Malzemelerin sünekliği ve kırılma eğilimi B/G oranı ve Poisson oranı kullanılarak da incelenebilir. Pugh kriterleri (Reshak vd., 2011; Al, 2021) olarak da adlandırılan B/G oranı, malzemelerin sünekliğini ve kırılma eğilimini tanımlar. B/G oranı 1,75'ten büyükse malzeme sünek, aksi halde kırılmandır. Burada incelenen materyalin B/G oranları 1,75'ten büyük olduğu için, bileşiğin doğası gereği sünek olduğu bulunmuştur. Frantsevich vd. (1982), Poisson oranının 0.26 oranı ile malzemelerin sünekliğini ve kırılma eğilimini ayırt edebildiğini belirtmişlerdir. Poisson oranı 0,26'dan küçük olan malzemeler kırılma, 0,26'dan büyük olan malzemeler sünek olarak sınıflandırılır.

Kübik perovskit LaZnO₃ bileşiği, sünek yapıyı destekleyen 0,26'dan büyük Poisson oranına sahiptir. Poisson oranı ayrıca malzemelerin bağlanma özellikleri hakkında da bilgi

sağlar. Kovalent olarak bağlanan materyallerin Poisson oranı 0,1 civarındayken iyonik materyallerin Poisson oranı 0,25 civarındadır. Metaller için tipik değer 0,33 olarak bildirilmektedir (Haines vd., 2001). Burada incelenen materyalin Poisson oranı, malzemelerin metalik özelliklerini ifade eden 0,30 civarında bulunmuştur.

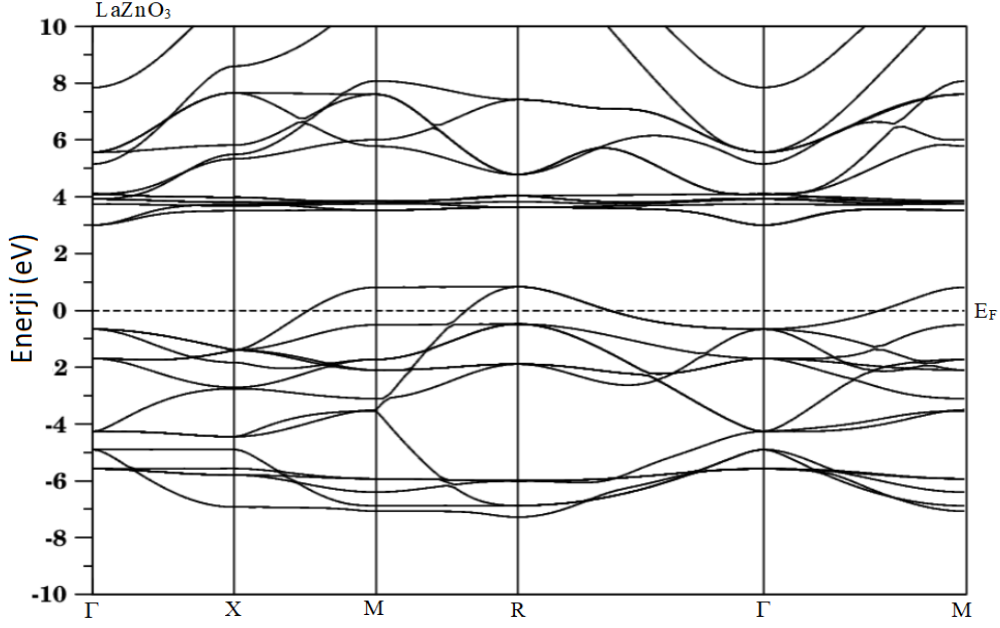
Shear modülü (G) malzemenin bir kesme gerilimi nedeniyle şekil değişikliğine karşı direncini tanımlar. Young modülü (E) gerilimin gerinim oranını tanımlar ve katıların katılığının bir ölçüsüdür (Al, 2019). Malzemeler arasında kıyaslama yaparken Young modülünün en yüksek değeri, en sertliği en yüksek materyali gösterir. Son zamanlarda, anormal malzemelerin gözlemlenmesi, araştırmacıları, stres ve gerinim nedeniyle elastik sabitlerin anizotropisini keşfetmeye yöneltmiştir. Malzeme olağandışı bir şekilde gerilimle yüklenirse, bu yönde uzama eğilimi gösterir ve bu da deformasyona neden olur. Bu nedenle, Young modülünün düzlemler boyunca 2B değişiklikleri elde edilmiş ve Şekil 2'de sunulmuştur. Çizimler xy, yz ve xz düzlemleri boyunca inşa edilmiştir. Alaşımın izotropisi dairesel olarak gösterilir, bundan sapma anizotropiyi gösterir. Şekil 2'den görülebileceği gibi, LaZnO₃ anizotropisini gösterir.



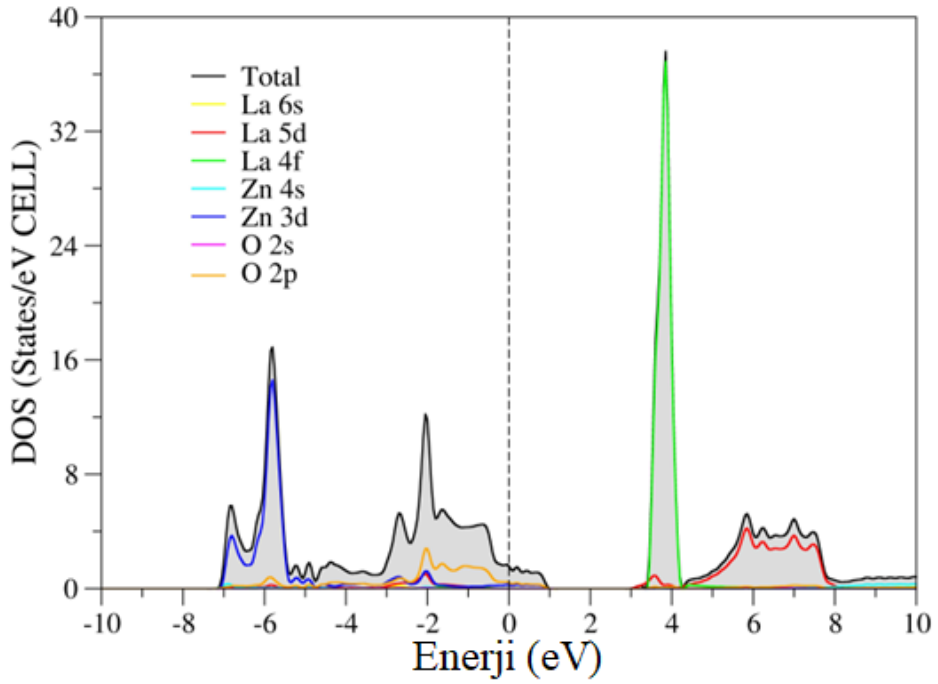
Şekil 2. LaZnO₃ bileşiğinin üç boyut (3B) ve iki boyut (2B) Young modül eğrisi.

3.2. Elektronik bant yapısı

Bant yapısı, periyodik bir sistemin enerji öz değerlerinin spektrumu ile tanımlanır. Fermi yüzeyinin şekli, bant yapısı hesaplamaları ile belirlenir. Baskın bantların ve enerjilerinin tanımlanması, bir bileşiğin fiziksel özellikleri hakkında bilgi verir. Bant yapısı ile hesaplanabilen bileşiğin optik özellikleri üzerinde bant aralığı varyasyonlarının güçlü bir etkisi vardır. Kübik perovskit yapıdaki LaZnO₃ bileşiğinin elde edilen elektronik bant spektrumu Şekil 2 de sunulmuştur. Şekil 2'de x-ekseni boyunca Γ , X, M, R, Γ , ve M Brillouin bölgesi simetri noktalarını temsil eder ve y ekseninde bant yapısının daha iyi görülmesi için -10 eV ila +10 eV enerji aralığı seçilmiştir. 0 eV' de (Fermi seviyesi) E_F 'yi ayarladık ve kesikli yatay çizgi ile gösterilir. E_F 'nin altında ve üstünde bantlar üst üste biner ve sırasıyla valans ve iletim bandını tanımlar. Değerlik bandı maksimumu (Valans bant) maksimumu bazı simetri noktalarında (M-R) E_F yi kesmektedir. Böylelikle göz önüne aldığımız bileşik metalik bir karakter sergiler. Elektronik durum yoğunluğu (DOS), bir enerji spektrumundaki elektronların dağılımlarını açıklayabilir. LaZnO₃'ün parçalı DOS'u Şekil 3'te gösterilmektedir. Valans bandının maksimumu sıfır enerji E_F 'yi bazı simetri yönlerinde kesmektedir. Üst değerlik bandı oluşumu için, 3 eV civarında keskin bir pik mevcut olup, bu pik La-4f atomlarından kaynaklanmaktadır. Şekil 3'te gösterildiği gibi E_F 'ye olan başlıca katkılar Zn-3d ve O-2p atomlarından kaynaklandığı görülmektedir. Üst değerlik bant oluşumu burada 2.37 eV ila 8 eV olarak görülmekte ve başlıca La'nın 4f ve 5d durumlarından oluştuğu görülmektedir. Kısmi Zn-3d durumları ve O-2p durumları, yaklaşık -7 eV ila 1.2 eV enerji aralığı arasındaki bandın gelişiminden sorumludur. Yaklaşık 4 eV'nin üzerindeki, La-5d durumları iletim bandının gelişiminde de önemli bir rol oynar (Şekil 3).



Şekil 2. Kübik perovskit yapıdaki LaZnO₃ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı (E_F Fermi enerji düzeyini göstermektedir).



Şekil 3. Kübik perovskit yapıdaki LaZnO₃ bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri.

3.3. Termodinamik özellikler

Debye sıcaklık faktörü Θ_D , katıların düşük ve yüksek sıcaklık aralıkları için fonon salınım modlarını anlamada ve bileşiğin termal özelliklerini anlamada önemlidir (Nadeem vd., 2016; Tariq vd., 2018). Sıcaklık $T > \Theta_D$ için beklenen yüksek frekans modları $k_B T$ enerjisine sahip

olurken, $T < \Theta_D$ için fonon salınım modları donmuş olacaktır. Aşağıdaki denklemi (Hao vd., 2006) kullanarak LaZnO_3 için Debye sıcaklığını (Θ_D) 460,181 K olarak hesapladık:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (2)$$

Burada h , k , ρ , M , N_A ve n sırasıyla Planks ve Boltzmann sabiti, yoğunluk, moleküler kütle, Avogadro sayısı ve tek moleküldeki atom sayısıdır. Bu nedenle, $T > 460,181$ K için LaZnO_3 'te yüksek salınım modları bekleyebiliriz ve yüksek sıcaklık akustik cihaz uygulamalarında kullanılabilir.

$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^2} + \frac{1}{v_l^2} \right) \right]^{-1/3}$, burada Navier denklemi (Scriber vd.,1973) ile tanımlanan sırasıyla ortalama dalga hızları v_l ve v_t boyuna $v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}}$ ve enine $v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$ olan denklemi

kullanarak ortalama ses hızı V_m 'nin 3.544 km/s olduğunu hesapladık.

Literatürde Fine ve Marcus (1984) tarafından ± 300 K tolerans limiti ile verilen erime sıcaklığının teorik tahmini için ampirik formülü kullandık.

$$T_M = 553 + (5,91 \times C_{11}) \quad (3)$$

LaZnO_3 için teorik olarak hesaplanan T_M değerimiz $C_{11} = 267,786$ GPa için $2135,6 \pm 300$ K'dır. Diğer taraftan, iç enerji, titreşim enerjisi, entropi ve özgül ısı kapasitesi gibi çeşitli termodinamik özellikler, denklem 4-7'den quasi-harmonik yaklaşım çerçevesinde Debye model kullanılarak 0 ile 800 K arasındaki bir sıcaklıkta incelenmiştir (Şekil 4'a-d).

$$E(T) = \sum_{q,\lambda} \hbar \omega_{q,\lambda} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\left(e^{\frac{\hbar \omega_{q,\lambda}}{k_B T}} - 1 \right)} \right] \quad (4)$$

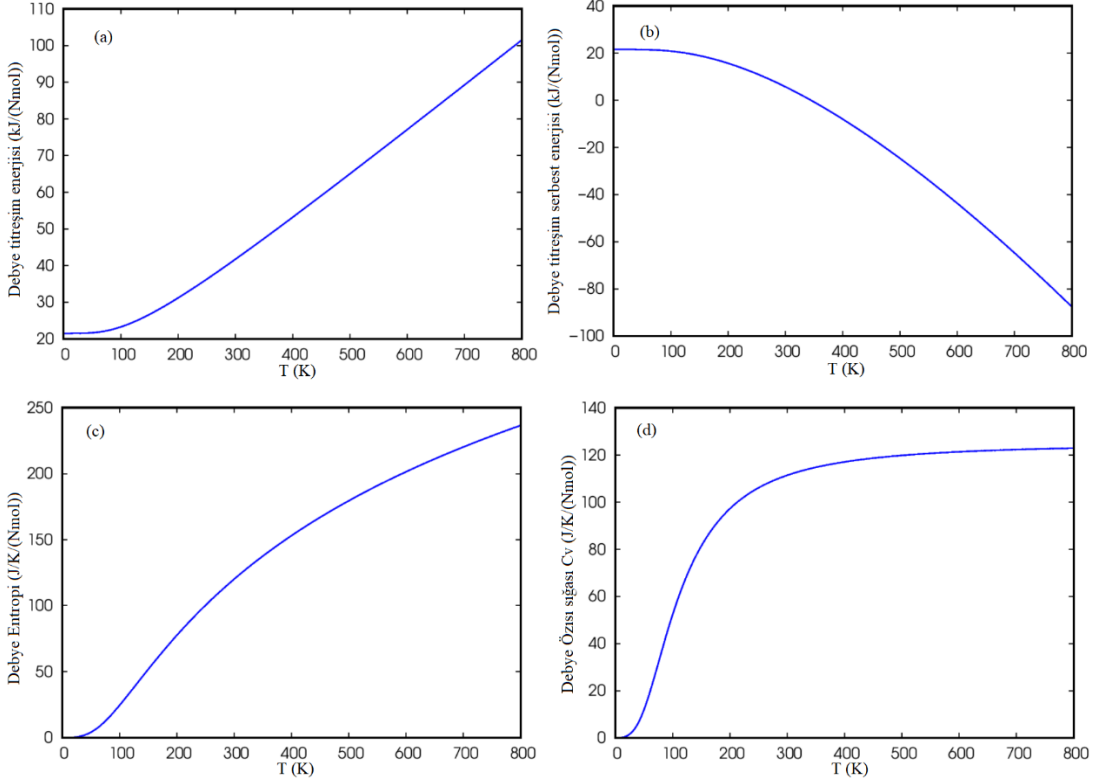
$$F(T) = \frac{1}{2} \sum_{q,\lambda} \hbar \omega_{q,\lambda} + k_B T \sum_{q,\lambda} \ln \left[1 - e^{-\frac{\hbar \omega_{q,\lambda}}{k_B T}} \right] \quad (5)$$

$$S(T) = \frac{\delta F}{\delta T} = \frac{1}{2} \sum_{q,\lambda} \hbar \omega_{q,\lambda} + \coth \left[\frac{\hbar \omega_{q,\lambda}}{2k_B T} \right] - k_B \sum_{q,\lambda} \ln \left[\sinh \left(\frac{\hbar \omega_{q,\lambda}}{2k_B T} \right) \right] \quad (6)$$

$$C_V(T) = \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_V = \sum_{q,\lambda} k_B \left(\frac{\hbar \omega_{q,\lambda}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega_{q,\lambda}}{k_B T}}}{\left[e^{\frac{\hbar \omega_{q,\lambda}}{k_B T}} - 1 \right]^2} \quad (7)$$

Burada q , λ , \hbar , k_B , ω ve T , sırasıyla dalga vektörü, bant indeksi, indirgenmiş Planck sabiti, Boltzmann sabiti, fonon frekansı ve sıcaklık. $E(T)$ sıcaklığının bir fonksiyonu olarak titreşim enerjiler hesaplanır ve Şekil 4 a'da gösterilir. $E(T)$ temel olarak bir malzemedeki yapının görece düzenlenmesinden ve onu oluşturan atomların veya moleküllerin etkileşimlerinden üretilen enerjiyi tanımlar. Termodinamik açıdan, herhangi bir durumda sistemi inşa etmek veya üretmek için gerekli olan, sistem içinde gömülü olan enerji olduğu da söylenebilir. $E(T)$, bileşenleri oluşturan parçacıkların dönme hareketi ve rastgele hareketi gibi çeşitli hareket türlerinin kinetik enerjilerinin yanı sıra elektronik enerji ve parçacıklar arası etkileşim enerjilerinden oluşur. $E(T)$ 'nin sıcaklık arttıkça doğrusal olarak arttığı görülmektedir. Titreşim serbest enerjisi $F(T)$, Şekil 4-b'de gösterilmektedir. Şekil 4-b, $F(T)$ değerlerinin artan sıcaklıkla daha negatif hale geldiğini açıkça göstermektedir. Negatif $F(T)$ değerlerine sahip bir malzemenin daha iyi bir termal tepkiye sahip olduğu, dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklarda daha iyi termodinamik kararlılık davranışına sahip olduğu söylenir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak entropi $S(T)$, Şekil 4-c'de sunulmuştur. Sıcaklık artışı ile gözlenen $S(T)$ artışı daha iyi anlaşılır, çünkü sıcaklık artışı bir sistemdeki kinetik enerjiyi ve atomik hareketi artırır. Ayrıca, entropi $S(T)$, titreşim serbest

enerjisi $F(T)$ ile ilişkilendirilebilir, çünkü $F(T)$ entropik katkıdan elde edilir, öyle ki $F(T)$ ne kadar negatifse entropi $S(T)$ o kadar yüksek olur. Ayrıca LaZnO_3 bileşiği için 0 K'de $S(T) = 0$, termodinamiğin üçüncü yasası ile mükemmel bir uyum içindedir Şekil 4-d bildirildiği gibi sabit hacim $C_V(T)$ 'deki ısı kapasitesi ve sıcaklık arasındaki ilişki yaklaşık 200 K'e kadar hızla lineer bir değişime sahiptir ve daha sonra daha yüksek sıcaklıklar için (Petit ve Dulong, 1981) olarak bilinen bir sınır değerinde sabit kalmaktadır.



Şekil 4. Kübik perovskit yapıdaki LaZnO_3 bileşiği için bir sıcaklık fonksiyonu olarak a) Titreşim enerjisi $E(T)$, b) Titreşim serbest enerjisi $F(T)$, c) entropi $S(T)$ ve d) özgül ısı kapasitesi $C_V(T)$.

4. Sonuç

Açık kod Quantum-Espresso paket programı ile yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır. Kübik perovskit LaZnO_3 , ortam koşulları altında yapısal, elektronik, termodinamik ve elastik kararlılık kriterleri kullanılarak incelenmiştir. Elektronik özellikler, bileşiğin metalik doğasının kökeni ile hesaplanan parçalı DOS'tan bileşiğin metalik özelliğini Zn-3d ve O-2p elektronik durumlarından kaynaklandığı görülmektedir. Cauchy basıncı, Pugh oranı ve Poisson oranı gibi elastik sabitler ve ilgili parametreler, incelenen materyalin sünek davranışa sahip ve metalik bant karakteri sergilemekte olduğunu göstermiştir. Hesaplamalar, LaZnO_3 'nin mekanik ve termodinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Termodinamik araştırma kapsamında, farklı sıcaklıklar için titreşim enerjisi, titreşim serbest enerji, entropi, sabit hacimde özgül ısı kapasitesi belirlemek için qusi-harmonik yaklaşım kullanılmıştır. Sonuç olarak, bu bileşiğin termodinamik özelliklerinin 0 ile 800 K arasındaki sıcaklıklarda değişimi uygulanmış ve sonuçlar bu alaşımların endüstriyel amaçlar için kullanılabileceğini göstermiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynaklar

Al S, (2019). Investigations of Physical Properties of XTiH_3 and Implications for Solid State Hydrogen Storage. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 74(11), 1023-1030.

Al, S. (2021). Elastic and Thermodynamic Properties of Cubic Perovskite Type NdXO_3 (X= Ga, In). *The European Physical Journal B*, 94(5), 1-9.

AL, Selgin & Arıkan, N. (2019). Elastic, Electronic and Vibrational Properties of Ir-Based Refractory Superalloys. *Sakarya University Journal of Science*, 23(4), 501-508.

Arıkan, N., Ersen, M., Ocak, H. Y., İyigör, A., Candan, A., Uğur, Ş., Varshney, D. (2013). Ab-initio Study of Phonon Dispersion and Elastic Properties of 11 2 Intermetallics Ti_3Al and Y_3Al . *Modern Physics Letters B*, 27(30), 1350224, 27-30.

Arıkan, N., İyigör, A., Candan, A., Özduran, M., Karakoç, A., Uğur, Ş., Guechi, N. (2014). Abinitio Study of the Structural, Electronic, Elastic and Vibrational Properties of the Intermetallic Pd_3V and Pt_3V Alloys in the L1₂ Phase. *Metals and Materials International*, 20(4), 765-773.

Arıkan, N., Ocak, H. Y., Dikici Yıldız, G., Yıldız, Y. G., Ünal, R. (2020). Investigation of the Mechanical, Electronic and Phonon Properties of X_2scal (X= Ir, Os, and Pt) Heusler Compounds. *Journal of the Korean Physical Society*, 76(10), 916-922.

Benzoudji, F., Abid, O. M., Seddik, T., Yakoubi, A., Khenata, R., Meradji, H., Ocak, H. Y. (2019). Insight into the Structural, Elastic, Electronic, Thermoelectric, Thermodynamic and Optical Properties of MRhSb (M= Ti, Zr, Hf) Half-Heuslers From Ab-initio Calculations. *Chinese Journal of Physics*, 59, 434-448.

Bougherara, K., Litimein, F., Khenata, R., Uçgun, E., Ocak, H. Y., Uğur, Ş., Omran, S. B. (2013). Structural, Elastic, Electronic and Optical Properties of Cu_3TMSe_4 (TM= V, Nb and Ta) Sulvanite Compounds Via First-Principles Calculations. *Science of Advanced Materials*, 5(1), 97-106.

Bretos, I., Jiménez, R., Pérez-Mezcua, D., Salazar, N., Ricote, J., Calzada, M. L. (2015). Low-Temperature Liquid Precursors of Crystalline Metal Oxides Assisted by Heterogeneous Photocatalysis. *Advanced Materials*, 27(16), 2608-2613.

Dal Corso, A. (2016). Elastic Constants of Beryllium: A First-Principles Investigation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(7), 075401.

Davidson, C. G. (1975). 14) IF f lag D 0 THEN. *Journal of Computational Physics*, 17, 87-94.

De Paoli, A., Barresi, A. A. (2001). Deep Oxidation Kinetics of Trieline Over LaFeO₃ Perovskite Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(6), 1460-1464.

Dulong, P. L., Petit, A. T. (1819). Recherches Sur Quelques Points Importants de la Theorie de la Chaleur. *Annales de Chimie et de Physique*, 10, 395-413.

Sreiber, E., Anderson, O., Soga, N., (1973). *Elastic Constants and Their Measurements*. New York: McGrawHill.

Galasso, F.S. (1990). *Perovskites and High Tc Superconductors*. New York: Gordon and Breach.

Fine, M. E., Brown, L. D., Marcus, H. L. (1984). Elastic Constants Versus Melting Temperature in Metals. *Scripta Metallurgica*, 18(9), 951-956.

Frantsevich, I. N., (1982). Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators. *Reference book*.

Gao, P., Tian, X., Nie, Y., Yang, C., Zhou, Z., Wang, Y. (2019). Promoted Peroxymonosulfate Activation into Singlet Oxygen Over Perovskite for Ofloxacin Degradation By Controlling the Oxygen Defect Concentration. *Chemical Engineering Journal*, 359, 828-839.

Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Wentzcovitch, R. M. (2009). Quantum Espresso: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502.

Giannozzi, P., Baseggio, O., Bonfà, P., Brunato, D., Car, R., Carnimeo, I., Baroni, S. (2020). Quantum Espresso Toward the Exascale. *The Journal of Chemical Physics*, 152(15), 154105.

Haines, J., Leger, J. M., Bocquillon, G. (2001). Synthesis and Design of Superhard Materials. *Annual Review of Materials Research*, 31, 1.

Hao, Y. J., Chen, X. R., Cui, H. L., Bai, Y. L. (2006). First-Principles Calculations of Elastic Constants of c-BN. *Physica B: Condensed Matter*, 382(1-2), 118-122.

Hautier, G., Fischer, C., Ehlacher, V., Jain, A., Ceder, G. (2011). Data Mined Ionic Substitutions for the Discovery of New Compounds. *Inorganic Chemistry*, 50(2), 656-663.

Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864.

Ji, Q., Bi, L., Zhang, J., Cao, H., Zhao, X. S. (2020). The Role of Oxygen Vacancies of ABO₃ Perovskite Oxides in the Oxygen Reduction Reaction. *Energy & Environmental Science*, 13(5), 1408-1428.

Kajitani, M., Matsuda, M., Hoshikawa, A., Harjo, S., Kamiyama, T., Ishigaki, T., Izumi, F., Miyake, M. (2005). In Situ Neutron Diffraction Study on Fast Oxide Ion Conductor LaGaO₃-Based Perovskite Compounds. *Chemistry of materials*, 17(16), 4235-4243.

Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133.

Li, C., Soh, K. C. K., Wu, P. (2004). Formability of ABO₃ Perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 372(1-2), 40-48.

Li, X., Zhao, H., Liang, J., Luo, Y., Chen, G., Shi, X., Sun, X. (2021). A-site Perovskite Oxides: An Emerging Functional Material for Electrocatalysis and Photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(11), 6650-6670.

Liu, B., Nan, J., Zu, X., Zhang, X., Huang, W., Wang, W. (2020). La-based-adsorbents for Efficient Biological Phosphorus Treatment of Wastewater: Synergistically Strengthen of Chemical and Biological Removal. *Chemosphere*, 255, 127010.

Lobanov, M. V., Balagurov, A. M., Pomjakushin, V. J., Fischer, P., Gutmann, M., Abakumov, A. M., Van Tendeloo, G. (2000). Structural and Magnetic Properties of the Colossal Magnetoresistance Perovskite $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$. *Physical Review B*, 61(13), 8941.

Methfessel, M. P. A. T., Paxton, A. T. (1989). High-precision Sampling for Brillouin-Zone Integration in Metals. *Physical Review B*, 40(6), 3616.

Monkhorst, H. J., Pack, J. D. (1976). Special Points for Brillouin-zone Integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188.

Murtaza, G., Gupta, S. K., Seddik, T., Khenata, R., Alahmed, Z. A., Ahmed, R., Omran, S. B. (2014). Structural, Electronic, Optical and Thermodynamic Properties of Cubic REGa_3 (RE= Sc or Lu) Compounds: Ab Initio Study. *Journal of Alloys and Compounds*, 597, 36-44.

Nadeem, S., Tariq, S., Jamil, M. I., Ahmad, E., Gilani, S. S., & Munawar, K. S. (2016). DFT Study of Structural, Electronic, Thermo-elastic Properties and Plausible Origin of Superconductivity Due To Quantum Degenerate States in LaTiO_3 . *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 15(05), 1650044.

Nzuzo, Y., Adeyinka, A., Carleschi, E., Doyle, B. P., Bingwa, N. (2021). Effect of d z_2 Orbital Electron-Distribution of La-based Inorganic Perovskites on Surface Kinetics of A Model Reaction. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 8(12), 3037-3048.

Örnek, O., Arikan, N. (2016). Structural, Electronic, Elastic, Thermodynamic and Phonon Properties of LaX (X= Cd, Hg and Zn) Compounds in the B2 Phase. *International Journal of Modern Physics B*, 30(24), 1650169, 1-10.

Pena, M. A., Fierro, J. L. G. (2001). Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Reviews*, 101(7), 1981-2018.

Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865.

Pettifor, D. G., (1992). Theoretical Predictions of Structure and Related Properties of Intermetallics. *Materials Science and Technology*, 8(4), 345-349.

Reshak, A. H., Shalaginov, M. Y., Saeed, Y., Kityk, I. V., Auluck, S. (2011). First-Principles Calculations of Structural, Elastic, Electronic, and Optical Properties of Perovskite-Type KMgH_3 Crystals: Novel Hydrogen Storage Material. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(12), 2836-2841.

Saal, J. E., Kirklin, S., Aykol, M., Meredig, B., Wolverton, C. (2013). Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD). *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 65(11), 1501-1509.

Sato, T., Noréus, D., Takeshita, H., Häussermann, U. (2005). Hydrides with the Perovskite Structure: General Bonding and Stability Considerations and The New Representative CaNiH_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 178(11), 3381-3388.

Si, C., Zhang, C., Sunarso, J., Zhang, Z. (2018). Transforming Bulk Alloys into Nanoporous Lanthanum-Based Perovskite Oxides With High Specific Surface Areas and Enhanced Electrocatalytic Activities. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(41), 19979-19988.

Stahn, J., Chakhalian, J., Niedermayer, C., Hoppler, J., Gutberlet, T., Voigt, J., Bernhard, C. (2005). Magnetic Proximity Effect in Perovskite Superconductor/Ferromagnet Multilayers. *Physical Review B*, 71(14), 140509.

Tariq, S., Jamil, M. I., Sharif, A., Ramay, S. M., Ahmad, H., Tahir, B. (2018). Exploring Structural, Electronic and Thermo-Elastic Properties of Metallic AMoO_3 (A= Pb, Ba, Sr) molybdates. *Applied Physics A*, 124(1), 1-8.

Xue, D., Wu, S., Zhu, Y., Terabe, K., Kitamura, K., Wang, J. (2003). Nanoscale Domain Switching at Crystal Surfaces of Lithium Niobate. *Chemical Physics Letters*, 377(3-4), 475-480.

Yang, L., Yu, G., Ai, X., Yan, W., Duan, H., Chen, W., Zou, X. (2018). Efficient Oxygen Evolution Electrocatalysis in Acid by A Perovskite with Face-Sharing IrO₆ Octahedral Dimers. *Nature Communications*, 9(1), 1-9.

Yashima, M., Tsujiguchi, T., Sakuda, Y., Yasui, Y., Zhou, Y., Fujii, K., Skinner, S. J. (2021). High Oxide-Ion Conductivity Through the Interstitial Oxygen Site in Ba₇Nb₄MoO₂₀-Based Hexagonal Perovskite Related Oxides. *Nature Communications*, 12(1), 1-7.

Zhang, H., Li, N., Li, K., Xue, D. (2007). Structural Stability and Formability of ABO₃-type Perovskite Compounds. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 63(6), 812-818.