KÜBİK YAPIDAKİ Co_2MnX (X=Al, Ga, Ge, Si) HEUSLER ALAŞIMLARININ YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

Abdullah CANDAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2011
ANKARA

Abdullah CANDAN tarafından hazırlanan "KÜBİK YAPIDAKİ Co_2MnX (X=Al, Ga, Ge, Si) HEUSLER ALAŞIMLARININ YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ" adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Gökay UĞUR ..……
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul dilmiştir.

Prof. Dr. M. Recai ELLİALTIOĞLU ……..
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Doç. Dr. Gökay UĞUR ...……...
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Mahir BÜLBÜL ……..
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih : 06/06/2011

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU ……..
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Abdullah CANDAN

KÜBİK YAPIDAKİ Co_2MnX (X=Al, Ga, Ge, Si) HEUSLER ALAŞIMLARININ YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Abdullah CANDAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2011

ÖZET

Bu tezde, ilk prensipler yani genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) metodu ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanılarak $L2_1$ yapıdaki Co_2MnX (X=Al, Ga, Ge, Si) Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özellikleri incelendi. Örgü sabiti, yığın modülü ve onun birinci türevi gibi temel durum özellikleri hesaplamalarımızdan elde edildi ve deneysel ve diğer teorik hesaplamalarla uyumlu bulundu. Aynı zamanda bu materyallerin elektronik bant yapıları sunuldu. Co_2MnGe ve Co_2MnSi alaşımlarının ferromanyetik fazının yarı-metal olduğunu tahmin ettik. Hesaplanan toplam spin manyetik momentleri Co_2MnAl için 4,06 μ_B, Co_2MnGa için 4,16 μ_B, Co_2MnGe için 5,01 μ_B ve Co_2MnSi için 5,00 μ_B'dır ve daha önceki teorik hesaplamalarla uyum içindedir. Yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi uygulanarak fonon dispersiyon eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları hesaplandı. Sonuçlar, Γ-X simetri yönleri boyunca Co_2MnGa ve Co_2MnGe için daha önceki hesaplamalarla karşılaştırıldı.

Bilim Kodu : **202.1.147**
Anahtar Kelimeler : **Heusler-tipi alaşımlar, Yoğunluk fonksiyonel teorisi, pseudopotansiyel, fonon**
Sayfa Adedi : **100**
Tez Yöneticisi : **Doç. Dr. Gökay UĞUR**

INVESTIGATION OF Co_2MnX (X=Al, Ga, Ge, Si) HEUSLER ALLOYS, IN CUBIC FORM, IN TERMS OF THEIR STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTIC AND VIBRATIONAL PROPERTIES USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

(M.Sc. Thesis)

Abdullah CANDAN

GAZİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

June 2011

ABSTRACT

In this thesis, the structural, electronic, elastic and vibrational properties of the Co_2MnX (X=Al, Ga, Ge, Si) Heusler alloys in $L2_1$ structure have been investigated using first principles, namely density functional theory (DFT) with the Generalized Gradient Approximation (GGA) method. The ground state properties, like lattice constant, bulk modulus and its first derivative obtained from our calculations agree well with experimental and other theoretical calculations. We predict the ferromagnetic phases of the alloys Co_2MnGe and Co_2MnSi to be half metals. The electronic band structures these materials are also presented. The calculated total spin magnetic moments are 4,06 μ_B for Co_2MnAl, 4,16 μ_B for Co_2MnGa, 5,01 μ_B for Co_2MnGe and 5,00 μ_B for Co_2MnSi, which agree well with the previous theoretical calculations. Phonon dispersion curves, total and partial density of states were calculated by employing a density functional perturbation theory. The results are compared with previous calculations for Co_2MnGa and Co_2MnGe along the Γ-X symmetry directions.

Science Code : **202.1.147**
Key Words : **Heusler-type alloys, Density functional theory, pseudopotential, phonon**
Page Number : **100**
Adviser : **Assoc. Prof. Dr. Gökay UĞUR**

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaştığım tüm zorlukların çözümlenmesinde yakın ilgisini esirgemeyen değerli hocam ve danışmanım Sayın Doç. Dr. Gökay UĞUR'a teşekkürü borç bilirim.

Jürimde bulunmayı kabul eden ve yapıcı eleştiri ve katkılarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Recai ELLİALTIOĞLU'na, Sayın Doç. Dr. Mahir BÜLBÜL'e çok teşekkür ederim.

Her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen Linux işletim sistemi Redhat'i ve quantum-espresso programını bilgisayarıma kurmamda yardımcı olan Ahmet İYİGÖR'e, ilgisi ve desteğiyle her zaman yanımda olan arkadaşım Fatih EKİNCİ'ye çok teşekkür ederim.

Dostlukları, yardımseverlikleri ve her konuda bana destek oldukları için Onur SAK'a, Sena Buket ERKMEN'e, Ramazan BEGEN'e, İnan DURAK'a ve İbrahim Ethem ERKEN'e sonsuz teşekkür ediyorum.

Ayrıca bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

SİMGELER VE KISALTMALAR xiii

1. GİRİŞ 1

2. KRİSTAL YAPILARLA İLGİLİ TEMEL TEORİK BİLGİLER 3

2.1. Kristal Yapılar 3

2.2. Heusler Tipi Alaşımların Kristal Yapısı 7

2.3. Ters Örgü Vektörleri 8

2.4. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi ve Yüksek Simetri Noktaları 12

3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ 14

3.1. Çok Cisim Problemi 14

3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı 15

3.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları 18

3.3.1. Hartree yaklaşımı 18

3.3.2. Hartree-Fock (HF) yaklaşımı 21

3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) 23

3.4.1. Thomas Fermi (TF) teorisi 24

Sayfa

3.4.2. Hohenberg-Kohn teoremleri 27
3.4.3. Kohn-Sham denklemleri 31
3.4.4. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) 35
3.4.5. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) 38
3.5. Pseudo Potansiyel Metodu (PP) ve Düzlem Dalga Baz Setleri 40
3.5.1. Bloch teoremi 40
3.5.2. Brillouin bölgesinde özel $\vec{k}$-noktaları 41
3.5.3. Düzlem dalga baz setleri 41
3.5.4. Kohn-Sham denklemlerinin düzlem dalga gösterimi 44
3.5.5. Pseudopotansiyel metodu (PP) 45
3.5.6. Pseudopotensiyel üretimi 48
4. TEMEL ÖZELLİKLER 50
4.1. Yığın Modülü 50
4.2. Elastik Sabitler 51
4.3. Elektronik Bant Yapısı 58
4.4. Durum Yoğunluğu 60
4.5. Fonon Dispersiyonu 61
4.5.1. Kuantum-mekaniksel yaklaşım 61
4.5.2. Yarı-klasik yaklaşım 62
5. MALZEME VE KULLANILAN YÖNTEM 63
5.1. Giriş 63
5.2. Heusler Tipi Alaşımların Manyetik Özellikleri 64
5.3. Quantum-Espresso (Q-E) Programı 67

Sayfa

5.4. Q-E Programının Çalıştırılması 69

6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 73

6.1. Giriş 73

6.2. Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) Heusler Tipi Alaşımlarının Yapısal Özellikleri 73

6.3. Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) Heusler Alaşımlarının Elektronik Bant Yapısı 78

6.4. Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) Heusler Alaşımlarının Elastik Sabitleri 83

6.5. Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) Heusler Alaşımlarının Titreşimsel Özellikleri 84

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 87

KAYNAKLAR 89

ÖZGEÇMİŞ 100

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Yedi kristal sistemi ve bunların Bravais örgü örnekleri..... 4

Çizelge 4.1. $c_{\alpha\beta}$ ile c_{ijkl}'nın indisleri arasındaki Voig bağıntıları 54

Çizelge 6.1. Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) alaşımları için örgü sabitleri, toplam manyetik momentleri (μ_B), yığın modülleri (B) ve yığın modüllerinin basınca göre birinci türevleri (B'); hesaplanan, teorik ve deneysel değerleri.....75

Çizelge 6.2. Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) Heusler alaşımlarının yığın modülü (B) ve elastik sabitleri (C_{11}, C_{12} ve C_{44}) 83

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Wagner Seitz ilkel hücresinin gösterimi 5

Şekil 2.2. Üç boyutta Wagner Seitz hücresi 6

Şekil 2.3. Yarı ve tam Heusles alaşımların kristal yapısı 8

Şekil 2.4. Basit kübik yapının ters örgü vektörleri 10

Şekil 2.5. Yüzey ve cisim merkezli kübik yapının ters örgü vektörleri 10

Şekil 2.6. Gerçek örgü ve ters örgü vektörleri 11

Şekil 2.7. Kartezyen koordinatlarda yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları 13

Şekil 3.1. (a) Bir kabuk dalga fonksiyonunun, (b) Bir valans dalga fonksiyonunun karakteristik koordinat bağımlılığı 46

Şekil 3.2. Tüm-elektronlar ve pseudo elektron potansiyelleri ile onlara eşlik eden dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi 47

Şekil 4.1. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri: (a) iletken, (b) yarıiletken, (c) yalıtkan 59

Şekil 5.1. Metal ve yarıiletkenler için durum yoğunluğunun şematik gösterimi 65

Şekil 6.1. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnAl alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi 76

Şekil 6.2. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGa alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi 76

Şekil 6.3. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGe alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi 77

Şekil 6.4. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnSi alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi 77

Şekil 6.5. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı) 79

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.6. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnAl alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi 79

Şekil 6.7. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGa alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı) 80

Şekil 6.8. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGa alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi 80

Şekil 6.9. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGe alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı) 81

Şekil 6.10. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGe alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi 81

Şekil 6.11. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnSi alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı) 82

Şekil 6.12. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnSi alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi 82

Şekil 6.13. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi 85

Şekil 6.14. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGa alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi 85

Şekil 6.15. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGe alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi 86

Şekil 6.16. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnSi alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi 86

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklama**
sc	Basit kübik örgü
bcc	Cisim merkezli kübik örgü
fcc	Yüzey merkezli kübik örgü
$\vec{\mathbf{R}}$	Örgü vektörü
B	Yığın modülü
$\mathbf{B}'$	Yığın modülünün birinci türevi
$\mathbf{C_{ij}}$	Elastik sertlik sabiti
$\mathbf{C}'$	Shear modülü
$\mathbf{E_{cut}}$	Kesme kinetik enerjisi
$\mathbf{E_g}$	Yasak enerji
$\mathbf{T_c}$	Curie sıcaklığı
$\boldsymbol{\alpha_0}$	Örgü sabiti
$\mathbf{E_F}$	Fermi enerjisi
$\mathbf{E_{xc}}$	Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
$\vec{\mathbf{G}}$	Ters örgü vektörü
$\mathbf{n}(\vec{\mathbf{r}})$	Elektron yoğunluğu
$\boldsymbol{\varepsilon}$	Zorlanma tensörü
$\boldsymbol{\Psi}$	Çok parçacık dalga fonksiyonu
$\boldsymbol{\mu_B}$	Toplam manyetik moment
$\hat{\mathbf{H}}$	Hamiltonyen işlemcisi
$\mathbf{V_{dış}}$	Dış potansiyel
E	Toplam enerji
$\mathbf{V_{iyon}}$	İyon potansiyelleri

Kısaltmalar	**Açıklama**
Ab-initio	Temel ilkelere dayanan
a.u.	Atomic unit (atomik birim)
DOS	Durum Yoğunluğu
FMR	Ferromanyetik rezonans
$\mathbf{F_{HK}}$	Hohenberg-Kohn fonksiyoneli
GGY	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
HF	Hartree-Fock
KS	Kohn-Sham
PP	Pseudo Potansiyel Metodu
PW	Düzlem Dalga
QE	Quantum-Espresso
QMC	Quantum Monte Carlo
TF	Thomas-Fermi
TFD	Thomas-Fermi-Dirac
TMR	Tünelleme manyetik direnç
YFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
YYY	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

1. GİRİŞ

Heusler alaşımlar spintronik ve magnetoelektronik aygıtlarda kullanılmasından dolayı son yüzyılda oldukça yoğun çalışılan malzemeler arasında yer almıştır. Friedrich Heusler CuMn alaşımına, 3. grup elementlerden olan alüminyum ilave ederek ilk Heusler tipi alaşımı Cu_2MnAl intermetalik bileşiminde üretmiştir [1, 2]. Heusler tipi alaşımların birçoğu ferromanyetiktir ve ilginç manyetik özellikler gösterirler. Heusler tipi alaşımlar iki sınıf olarak bilinir. Yarı ve tam Heusler tipi alaşımlar sırasıyla XYZ ve X_2YZ genel formülü ile belirtilir. X elementleri Cu, Co, Ni, Pd, Pt, Rh, Y elementleri Mn, Zr, Ti, Cr, Fe ve Z elementleri ise In, Sn, Si, Al, Ge, Ga olabilir. Yarı ve tam Heusler alaşımlar sırasıyla $C1_b$ ve $L2_1$ yapıları ile adlandırılır.

Alaşım içindeki elementlerin bir araya geldiklerinde alaşımın ferromanyetik özelliklerinin değiştirilebilmesi, Heusler tipi alaşımları farklı kılmaktadır. Heusler tipi alaşımların önemli özelliklerinden biri de manyetik şekil hafıza etkisine sahip olabilmeleridir. Bu sayede uygun bir ısıl işlem ile esas şekline ve boyutuna geri dönebilme becerisine sahip olabilirler. Manyetik şekil hafıza etkisi sayesinde Heusler tipi alaşımlar teknolojinin birçok alanında kullanılmaktadır. Bu alaşımların son yıllarda çok ilgi çekmesinin bir nedeni de yarı-metalik davranış göstermeleridir [2, 3].

Heusler tipi alaşımlar üzerinde çalışılan temel konular arasında manyetik duygunluk ve geçirgenlikleri, manyetik alan uygulanmasıyla oluşan şekil değişiklikleri, Curie sıcaklığı, Histeresis eğrileri, Manyetooptik Kerr etkisi, Hall olayı ve FMR açılımı sayılabilir.

YFT son yıllarda malzemelerin dinamik, elektronik, optik, manyetik ve termo-kimyasal özelliklerini hesaplamada başarılı ve doğru sonuçlar verdiği için pek çok teorik olarak çalışan araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir.

Bu tez çalışmasındaki hesaplamalar, yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) üzerine kurulu Quantum-Espresso kodu ile yapıldı [4]. Pseudo-potansiyeller Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) alaşımları için Perdew-Burke-Ernzerhof [5] tarafından önerilen form içinde genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) uygulanarak kullanılmıştır. Kohn-Sham tek parçacık fonksiyonları bir düzlem dalga seti içinde genişletilmiştir. Kohn-Sham denkleminin öz-uyumlu çözümü, indirgenemez Brillouin bölgesinde özel $\vec{k}$-noktaları kullanılarak 40 Ryd'lık kesme enerjisinde hesaplanmıştır.

Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) alaşımlarının hesaplanan örgü sabitleri, elektronik bant yapıları ve elastik sabitleri daha önce yapılan teorik ve deneysel çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır [6-33]. Literatürde bu alaşımların titreşim özellikleri ile ilgili az sayıda çalışma vardır. Teorik olarak daha önce Co_2MnGe ve Co_2MnGa alaşımlarının Γ-X simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri elde edilmiştir [34, 35]. Bu tez çalışmasının asıl amacı Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) alaşımlarının yapısal, elektronik ve elastik özelliklerinden çok Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak titreşim özelliklerinin hesaplanmasıdır. Kristallerin titreşim özelliklerinin bilinmesi onların öz ısıları, faz geçişleri, elektronik olarak durulma işlemleri, radyasyon yayılması ve soğurulması gibi özelliklerin anlaşılmasına yardımcı olur. *Ab-initio* metotla titreşim frekanslarını elde etmek için ilk önce kristalin dengedeki yapısı bulunur, daha sonra kuvvet sabiti matrisi elde edilir. Bu metotla elde edilen kuvvet sabitleri gerçek atom-atom kuvvet sabitleri değildir. Bunlar bir atom ile diğer bütün periyodik sistemin etkileşmeleri arasındaki kuvvetleri ifade eder [36, 37].

2. KRİSTAL YAPILARLA İLGİLİ TEMEL TEORİK BİLGİLER

Bu bölümde kristal yapılar, ters örgü vektörleri, Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları ile ilgili özet bilgiler verilmiştir.

2.1. Kristal Yapılar

Kristal yapı, belirli bir düzen içerisinde bir araya gelen atomların bu düzenlerini üç boyutta periyodik olarak devam ettirmeleri sonucu oluşur. Atomların ortaya çıkardığı düzeni bir nokta ile gösterecek olursak, üç boyutta oluşan kristal, noktalardan yapılmış bir kafes gibi düşünülebilir. Bu kafese "örgü" denir [38]. Örgüdeki her bir noktaya eşlik eden ve tamamen birbirinin aynısı olan atom veya molekül gruplarına ise "baz" adı verilir. Bir uzay örgüsünün her noktasına bir baz yerleştirilerek kristal yapı elde edilir. Yani bu yapı özetle,

Örgü + Baz = Kristal Yapı

şeklinde ifade edilebilir. Üç boyutlu bir kristal $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ temel öteleme vektörleri ile tanımlanan örgü üzerinde atomların düzenlenmesi ile oluşur. Bu atomik düzenleme her bakış açısında aynı olmalıdır. Yani ρ gibi bir noktada nasıl gözüküyorsa,

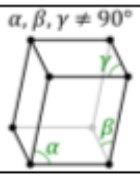
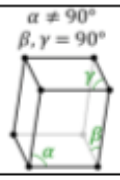
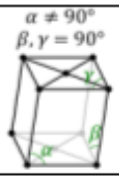
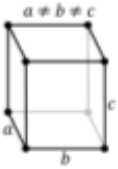
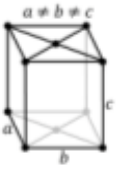
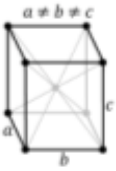
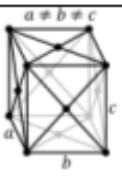
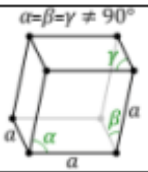
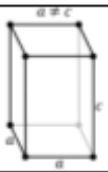
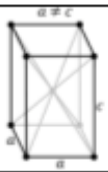
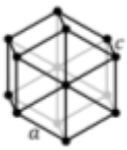
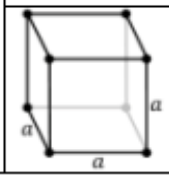
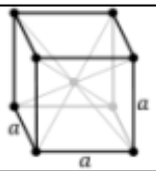
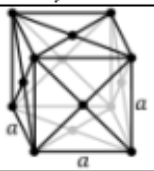
$$\vec{\rho}' = \vec{\rho} + (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) \qquad (2.1)$$

olan ρ' noktada da aynı olmalıdır. Burada n_1, n_2 ve n_3 her değeri alabilen üç tamsayı, ($n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$) ise öteleme vektörüdür [39].

İdeal bir kristal, özdeş atom veya atom gruplarının uzayda sonsuza kadar dizilişi ile oluşturulur ve bu yapının en küçük hacimsel birimine birim hücre denir. Birim hücre, toplam kristalin bütün geometrik özelliklerine sahiptir. Üç boyutta birim hücre boyutları ($\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$) ve eksenleri arası açılar (α, β, γ) göz önüne alınırsa, kristaller yedi grupta toplanırlar. Bunlara yedi kristal sistemi denir.

Oluşan yedi birim hücrenin değişik konumlarında da başka noktaların bulunması ile oluşan bu on dört çeşit nokta örgüye Bravais örgüsü denir [38, 39].

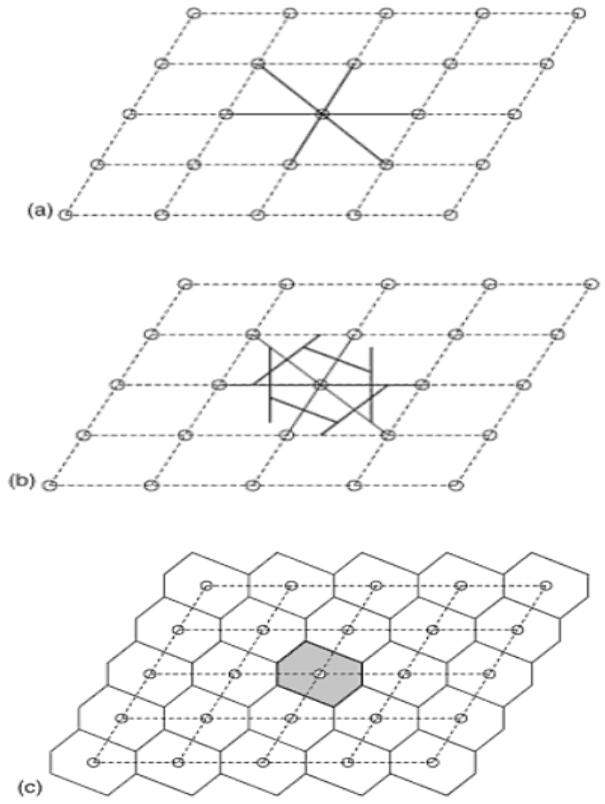
Çizelge 2.1. Yedi kristal sistemi ve bunların Bravais örgü örnekleri [40]

7 Farklı kristal sistemi	14 Bravais örgüsü örnekleri			
1.Triklinik	Basit 			
2.Monoklinik	Basit 	Taban merkezli 		
3.Ortorombik	Basit 	Taban merkezli 	Cisim merkezli 	Yüzey merkezli 
4.Rombohedral	Basit 			
5.Tetragonal	Basit 	Cisim merkezli 		
6.Hekzagonal	Basit 			
7.Kübik	Basit 	Cisim merkezli 	Yüzey merkezli 	

$\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ ilkel eksenleriyle tanımlanan paralel kenar prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur. Bu hücre aynı zamanda minimum hacimli hücredir ve bu hacim aşağıdaki gibi ifade edilebilir [39].

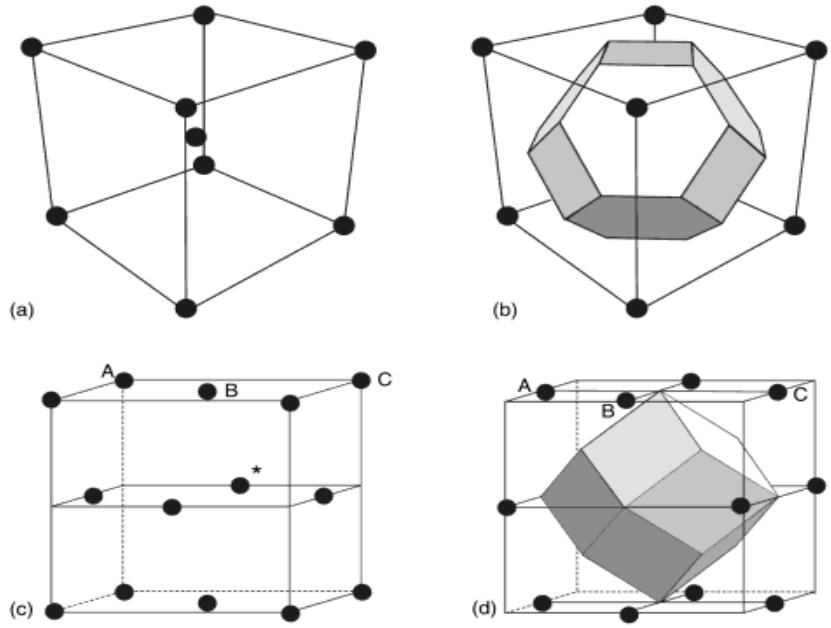
$$\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \tag{2.2}$$

İlkel hücre türleri içinde en yaygın olarak kullanılanı Wagner Seitz hücresidir. Genel bir örgü için bir Wagner Seitz birim hücresi, bir örgü noktasının diğerlerine birleştiren vektörlerin orta noktalarından geçen dik düzlemlerin sınırladığı en küçük çok yüzlü alan olarak tanımlanır [41]. Şekil 2.1 iki boyutlu bir örgü için Wagner Seitz hücresinin elde ediliş yöntemini açıklamaktadır [42].



Şekil 2.1. Wagner Seitz ilkel hücresinin gösterimi(a) Merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına bir çizgi çizilir. (b) Her çizginin orta dikmeleri çizilir (c) En küçük kapalı alan Wagner Seitz hücresini tanımlar [39, 42]

Üç boyutta Wagner Seitz hücresi örnekleri Şekil 2.2'de verilmiştir. Merkezi noktadan itibaren çizilen öteleme vektörlerinin orta dikme düzlemlerinin kapattığı bölgeye üç boyutta Wagner Seitz hücresi denir. Wagner Seitz hücresi hesaplamalarda, bir merkezi örgü noktasına en yakın noktaların oluşturduğu çok özel ve tek hücre olması ve ilkel ötelemelerin seçiminden bağımsız olup Bravais örgünün tüm simetri özelliklerine sahip olduğu için çok faydalı olur.



Şekil 2.2. Üç boyutta Wagner Seitz hücresi(a) cisim merkezli kübik yapı (bcc) (b) cisim merkezli kübik yapının Wagner Seitz hücresi (c) yüzey merkezli kübik örgü(fcc)(* Wagner-Seitz hücresi için merkez örgü noktaları) (d) yüzey merkezli kübik yapının Wagner-Seitz hücresi [42]

Özellikle bilgisayar programları için formal bağıntılar türetmek açısından, ilkel vektörlerin seti a_{ij} = $(a_i)_j$ şeklinde bir kare matrisle ifade edilebilir.

Tüm ilkel birim hücrelerin hacmi aynı olmalıdır, çünkü bu türden bir hücre ötelenmesi tüm boşluğu kaplamaktadır. Hacminin ifade edilmesi açısından en uygun olanı, ilkel vektörlerin belirlediği paralel yüzlü bir birim hücreyi seçmektir. Eğer $\Omega_{hücre}$, herhangi bir d boyutundaki hacim olarak tanımlanırsa (d uzunluk boyutunda olmak üzere)

$$\Omega_{hücre} = |a_1|, (d = 1); |a_1 \times a_2|, (d = 2);\ |a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|, (d = 3) \quad (2.3)$$

olarak alınabilir [43]. Bu da herhangi bir boyut için, a matrisinin determinantı olarak yazılabilir:

$$\Omega_{hücre} = det(a) = |a| \quad (2.4)$$

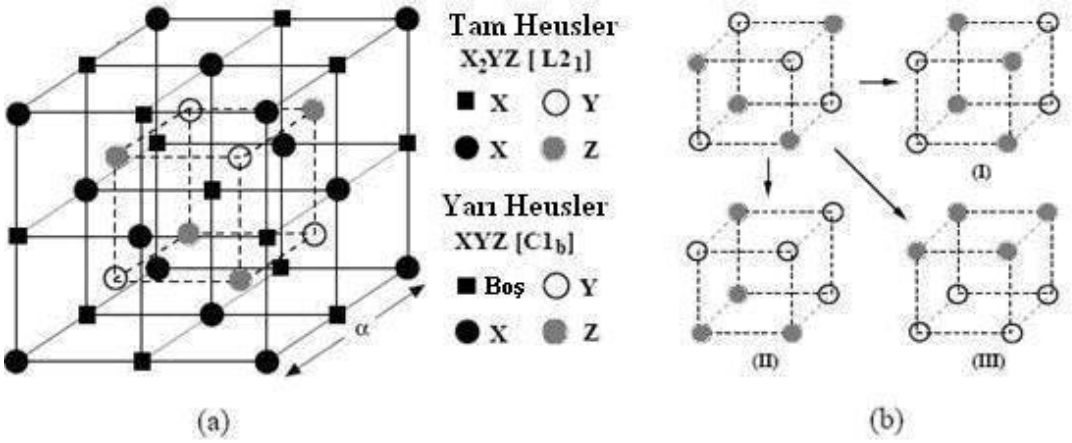
2.2. Heusler Tipi Alaşımların Kristal Yapısı

Heusler tipi alaşımlar, stokiyometrik (bire bir) kompozisyonu X_2YZ türünde olan üçlü intermetalik bileşiklerdir ve $L2_1$ tipi kübik yapıdadırlar. Heusler tipi alaşımların birim hücresi, X atomu için (0, 0, 0) ve (1/2, 1/2, 1/2), Y atomu için (1/4, 1/4, 1/4) ve Z atomu için (3/4, 3/4, 3/4) pozisyonları ile iç içe geçmiş 4 tane fcc alt örgüsü içerir.

Yarı-Heusler tipi alaşımlar ise XYZ türü alaşımlar olup birim hücreleri üç tane içi-içe girmiş fcc alt örgüsünden oluşmaktadır. Başka bir ifadeyle yarı-Heusler tipi alaşımlar; dört tane fcc alt örgüsünden oluşur, bu alt örgülerin üçü X, Y ve Z atomları tarafından doldurulurken dördüncü alt örgü boştur. Yarı-Heusler tipi alaşımlar $C1_b$ yapısında kristallenir. $C1_b$ yapısı düzenli bir şeklin içinde X sitelerinin yarısının değiştirilmesiyle $L2_1$ yapısından elde edilebilir. Sonuç olarak $C1_b$ yapısı merkezi simetrik değildir.

Heusler tipi alaşımlarında herhangi bir Y veya Z atomu bir oktahedral simetri pozisyonunda yerleşen birinci komşu olarak sekiz X atomuna sahiptir. Ancak her bir X atomu birinci komşu olarak dört Y ve dört Z atomuna sahip olduğundan dolayı kristalin simetrisi tetrahedral simetriye indirgenir. İki farklı alt örgüye yerleşen X atomları kimyasal olarak eşdeğerdir. Çünkü birinci alt örgünün çevresi 90° döndürülürse ikinci alt örgünün çevresiyle aynı çevreye sahip olur. Yarı-Heusler tipi alaşımlarda bundan farklı olarak $L2_1$ yapısında X atomları ikinci komşu konumuna yerleşmesine rağmen X atomlarının etkileşmeleri bu alaşımların manyetik özelliklerini açıklamak için oldukça önemlidir. Heusler tipi alaşımların birçoğunda Mn elementi Y elementi olarak yapıya girer.

X pozisyonunda Mn'ın bulunduğu bileşiklere çok ender rastlanır. Bu zamana kadar sadece Mn_2VAl [44] ve Mn_2VGa [45] tipi iki sistem deneysel olarak çalışıldı. Şekil 2.3'de Heusler ve yarı-Heusler tipi alaşımların kristal yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.3. (a) $C1_b$ ve $L2_1$ yapıları yarı ve tam Heusler alaşımlarla uyumludur. Örgü iç içe geçmiş 4 alt örgüyü içerir. Yarı Heusler alaşımlar (XYZ) durumunda dört alt örgünün birisi boştur. (b) B_2 tipi düzensiz yapılarda Y ve Z alt örgülerinin yerleşiminin üç mümkün konfügrasyonu.

2.3. Ters Örgü Vektörleri

Periyodik yapıların analitik olarak incelenmesinde ters örgü önemli bir rol oynar. Ters örgü denilmesinin sebebi, bu örgüye ait temel örgü vektörlerinin biriminin gerçek uzaydaki vektörlerin biriminin tersi olmasıdır. Bir kristaldeki elektronların hareketi genellikle hem gerçek uzayda hem de $\vec{k}$-uzayında (ters örgüde) tanımlanır. Ters örgü işlemleri kolaylaştırmak için tanımlanan ve çok sık kullanılan bir ifadedir. Kristallerde meydana gelen kırınım yani Bragg koşulunun anlaşılmasını sağlar. Yarı iletkenlerin ve metallerin fiziksel, elektriksel ve optik özelliklerinin birçoğu ters örgü yardımıyla açıklanır. Genellikle bir düzlem dalga;

$$\Psi = \Psi_0 \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{2.5}$$

ile ifade edilir. Burada Ψ_0 sabit bir sayıdır ve dalganın genliğini ifade eder. $\vec{k}$ dalga vektörü, $\vec{r}$ ise dalganın temsil ettiği konum vektörüdür.

Gerçek uzayda bir bravais örgüsü içine bir düzlem dalga yollanırsa genel olarak düzlem dalganın periyodu ile örgünün periyodu aynı değildir. $\vec{k}$ dalga vektörünün $\vec{k} = \vec{G}$ özel seçimiyle oluşan düzlem dalga, $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ Bravais örgüsünün periyodikliğini sağlasın. $\vec{G}$ dalga vektörleri setinin oluşturduğu Bravais örgüsünün periyodikliğini sağlayan düzlem dalgalar ters örgü olarak bilinir. Gerçek örgüdeki Bravais örgüsünü oluşturan $\vec{R}$ vektör seti ile ters örgüdeki $\vec{G}$ vektör seti

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1 \tag{2.6}$$

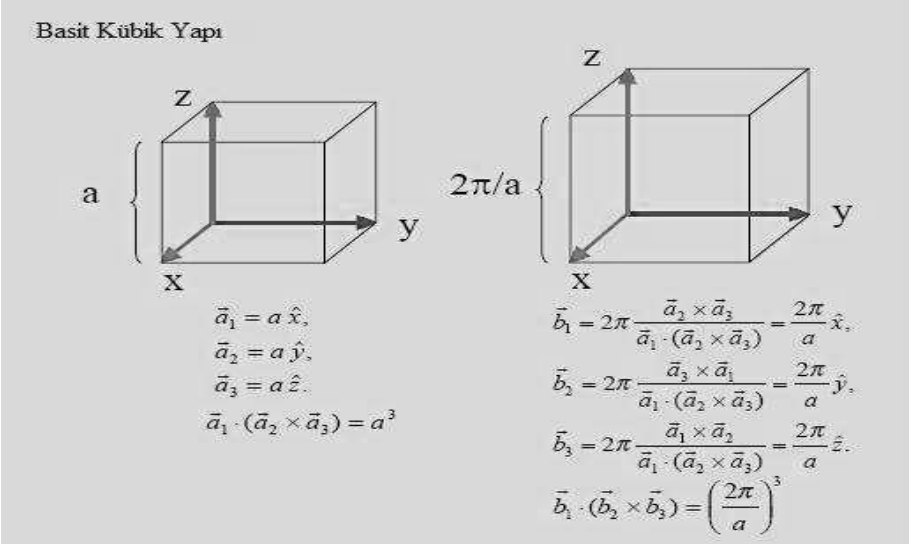
koşulunu sağlamalıdır. Gerçek örgüdeki $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ ilkel öteleme vektörleri ile ters örgüdeki ilkel öteleme vektörleri arasında

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2\times\vec{a}_3}{\vec{a}_1\cdot(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)} \qquad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3\times\vec{a}_1}{\vec{a}_1\cdot(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)} \qquad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1\times\vec{a}_2}{\vec{a}_1\cdot(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)} \tag{2.7}$$

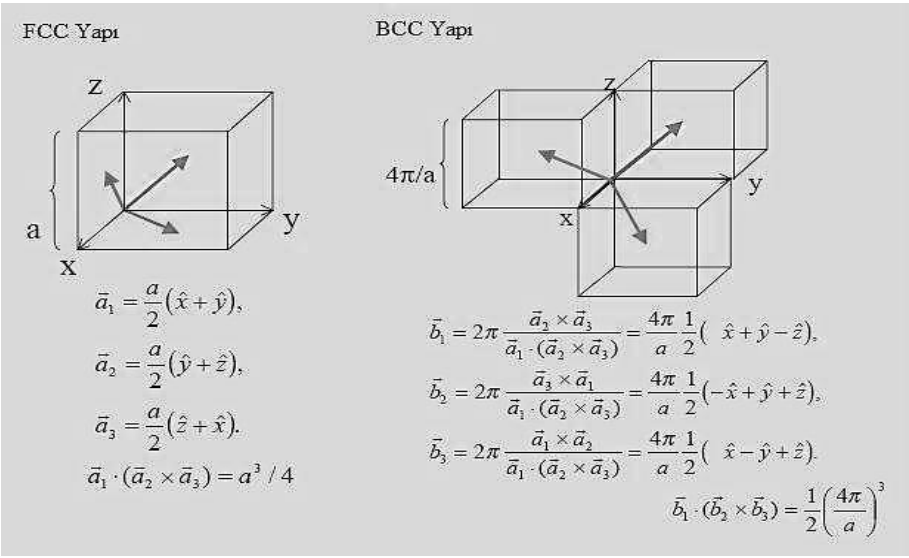
bağıntısı vardır. Dolayısıyla ters örgü ilkel vektörleri için genel olarak;

$$b_i = \frac{2\pi}{\Omega}\left(\vec{a}_j \times \vec{a}_k\right) \tag{2.8}$$

ile ifade edilebilir. Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'de basit kübik örgü (SC), cisim merkezli kübik örgü (BCC) , yüzey merkezli kübik örgü (FCC) için gerçek örgü ve ters örgü vektörleri arasındaki ilişkiler verilmiştir.



Şekil 2.4. Basit kübik yapının ters örgü vektörleri

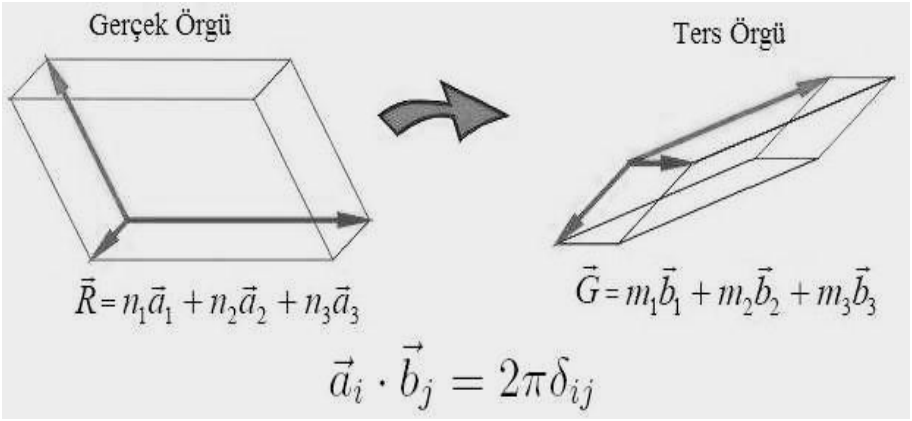


Şekil 2.5. Yüzey ve cisim merkezli kübik yapının ters örgü vektörleri

$\vec{G}$ ters örgü vektörü, b_i ilkel öteleme vektörlerinin lineer kombinasyonu olarak yazılabilir:

$$\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3 \qquad (m_i: tamsayı) \qquad (2.9)$$

Şekil 2.6'da genel olarak gerçek örgü ve ters örgü vektörleri arasındaki ilişkiler verilmiştir.



Şekil 2.6. Gerçek örgü ve ters örgü vektörleri

$f(\vec{r})$, $\vec{R}$ ötelemesi altında değişmez kalan bir fiziksel büyüklüğü (yük yoğunluğu, elektron sayı yoğunluğu, manyetik moment yoğunluğu) ifade eden bir fonksiyon olmak üzere $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$ şartını sağlar. $f(\vec{r})$ fonksiyonu $e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}}$ düzlem dalgaları cinsinden açılırsa;

$$f(\vec{r}) = \sum_{tüm\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} f_{\vec{G}} \qquad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\vec{G}$ ters örgü vektörü, $f_{\vec{G}}$'de $f(\vec{r})$ nin Fourier dönüşümüdür.

Ters örgünün önemli özelliklerinden birkaçını açıklayalım.

1. Gerçek uzayın birim vektörleri olan $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörleriyle tanımlanan her örgünün $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$vektörleri ile verilen bir karşıt örgüsü vardır.

2. Eğer $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ortogonal ise $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ de ortogonaldir.

3. Ters örgüdeki her bir ters örgü vektörü gerçek örgü düzlemine diktir.

$$\vec{R}\cdot\vec{G} = (n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3).(m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3)$$
$$= 2\pi\,(n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3) = 2\pi N \qquad (2.11)$$

4. Ters örgüdeki birim hücrenin hacmi, gerçek örgünün birim hücre hacmi ile ters orantılıdır.

Gerçek örgü hacmi : $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ (2.12)

Ters örgü hacmi : $\Omega_k = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{8\pi^3}{\Omega}$ (2.13)

5. Gerçek örgü, kendi ters örgüsünün tersidir [46].

2.4. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi ve Yüksek Simetri Noktaları

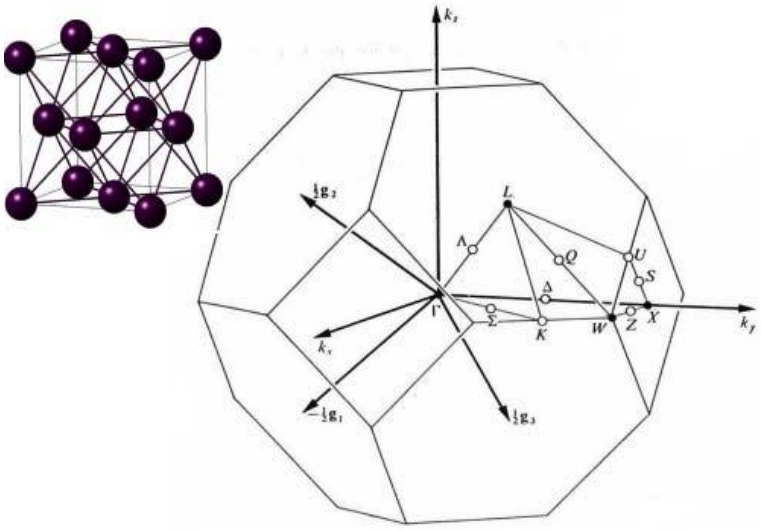
Birinci Brillouin bölgesi, ters örgünün orijininden çizilen ve ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacimdir. Birinci Brillouin bölgesi ters örgüde Wagner ilkel hücresi olarak tanımlanır. Wagner-Seitz ilkel hücresi, bir örgü noktası ile en yakın komşularını birleştiren çizgileri dik olarak ortalarından kesen çizgilerin oluşturduğu ve yalnızca merkezinde bir örgü noktası içeren yapıdır [38].

Yüzey merkezli kübik örgü için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Yüksek simetri noktaları aynı zamanda gerçek uzayda cisim merkezli kübik örgünün Wagner-Seitz hücresidir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde;

Γ (0, 0, 0); L (1/2, 1/2, 1/2); X (1/2, 0, 1/2); W (1/2, 1/4, 3/4); K (3/8, 3/8, 3/4) şeklindedir [47]. İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki temel simetri yönleri ise,

$\Delta = \Gamma - X$ $\Lambda = \Gamma - L$ $\Sigma = \Gamma - K$

doğrultusundadır.



Şekil 2.7. Kartezyen koordinatlarda yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları.

3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

1927 yılında Thomas ve Fermi [48, 49] tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg ve Kohn teoremleri [50] ve onun devamı olan Kohn-Sham teoremleri [51] Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)'nin temelini oluşturur. Teorem çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yük yoğunluğu olan $\rho(\vec{r})$'yi temel değişken kabul eder. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin başarısı, sadece bulk materyallerde değil, proteinler ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanmasıdır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin ana önerisi, çok parçacık dalga fonksiyonu tanımlanmaksızın, yoğunlukların yardımı ile fermiyonların etkileştiği bir sistemi tanımlamaktadır. Bir dış potansiyelden elektron yoğunluğunu değerlendiren bir metod tanımlamak istendiğinde, sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Böylece çok elektronlu sistemlerin serbestlik derecesi büyük olacağından, bu denklemin çözümü oldukça karmaşık olacaktır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi Schrödinger denkleminin çözümü dışında, taban durum özelliklerini açıklamak için de oldukça iyi bir teorik çerçevedir. Bu bölümde öncelikle çok cisim problemi ve Born-Oppenheimer yaklaşımı açıklanmış ve daha sonra dalga fonksiyonu ve yoğunluk fonksiyonel yaklaşımları anlatılmıştır.

3.1. Çok Cisim Problemi

Elektronlardan ve çekirdekten oluşan bir sistem için zamana bağlı Schrödinger denklemi

$$H\Psi = E\Psi \tag{3.1}$$

şeklindedir. Burada Ψ dalga fonksiyonu, E ise sistemin toplam enerjisidir. H ise Hamiltonyen operatörüdür.

Çekirdek ve elektronların etkileşmesi sonucu oluşan bir sistemin hamiltoniyeni genel olarak şöyle ifade edilebilir:

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$
$$+ \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>1}^{N_i} \frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} \quad (3.2)$$

Burada M_I kütle, Z_I atom sayısı $\vec{r}_i$ ve $\vec{R}_I$ ise sırasıyla elektron ve çekirdeğin koordinatlarıdır. Birinci terim elektronun, ikinci terim ise çekirdeğin kinetik enerjisidir. Üçüncü terim çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim alanıdır. Dördüncü terim elektronlar arasında meydana gelen Coulomb itme etkileşimi, beşinci terim çekirdekler arasında meydana gelen Coulomb itme etkileşimidir [52].

Bu sistemin taban durumu özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir.

$$H\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (3.3)$$

Burada $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$, çok cisimli sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin toplam enerjisidir. Eş. 3.2'nin karmaşıklığından dolayı çözümü daha basit yapıya indirgemek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yaklaşımlardan bir tanesi katıhal fiziği ve atom ve molekül fiziğinde yaygın kullanılan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşım, 1920'li yıllarda Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiş olup günümüzde de kullanılmaktadır [53].

Born-Oppenheimer yaklaşımı temelde elektronun kütlesinin çekirdeğin kütlesinden çok daha hafif olduğunu ve bu yüzden çekirdeğin hareketinin, elektronun hareketinden çok daha yavaş olduğunu ifade eder.

Dolayısıyla çekirdek, belli bir konumda hareketsiz olarak kabul edilebilir. Yani çok parcacıklı sistemde sadece elektronların hareketi incelenir. Born-Oppenheimer yaklaşımında; çekirdeğin kinetik enerjisi sıfır kabul edilir. Dolayısıyla Eş. 3.2 denklemi ile verilen hamiltoniyendeki çekirdeğin kinetik enerjisi (2. terim) ihmal edilebilir. Ayrıca çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşmesi sabit düşünülebilir (son terim). Born-Oppenheimer yaklaşımında dalga fonksiyonu

$$\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_I\}\right) = \psi_e\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_I\}\right)\chi\left(\{\vec{R}_I\}\right) \tag{3.4}$$

haline dönüşür. Burada $\psi_e\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_I\}\right)$ elektronik dalga fonksiyonunu ve $\chi\left(\{\vec{R}_I\}\right)$ nükleer dalga fonksiyonunu ifade eder. $\psi_e\left(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_I\}\right)$ parametrik bağımlılığı, çekirdeklerin tek düzen içinde sabitlenmiş ve taban seviyede olan elektronların bu statik potansiyel içinde hareket ettiğini ifade eder [52].

Böylece sistemin hamiltoniyen ifadesi,

$$H_e = -\sum_{\text{i}=1}^{N_e}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\text{i}=1}^{N_e}\sum_{I=1}^{N_i}\frac{Z_I}{\vec{r}_i - \vec{R}_I} + \sum_{\text{i}=1}^{N_e}\sum_{j>1}^{N_i}\frac{1}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \tag{3.5}$$

şekline dönüşür. Bu ifade, N_e tane elektronun N_i tane çekirdeğin bölgesindeki hareketini tanımlar. Burada elektronik hamiltoniyeni de içine alan Schrödinger denkleminin çözümü;

$$H_e\psi_e\left(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_I\}\right) = E_e\left(\{\vec{R}_I\}\right)\psi_e\left(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_I\}\right) \tag{3.6}$$

şeklinde olur. Eş. 3.6'daki $\psi_e\left(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_I\}\right)$ elektronik dalga fonksiyonudur. Buradan ortalama bir elektron alanında hareket eden bir çekirdeğin hamiltoniyeni,

$$\left(T_n + E_e\left(\vec{R}\right)\right)\Phi\left(\vec{R}\right) = E\Phi\left(\vec{R}\right) \tag{3.7}$$

biçiminde olan Schrödinger denlemi çözülerek,

$$H_{nuc} = -\sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \langle -\sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r_i} - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>1}^{N_i} \frac{1}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \rangle$$

$$+ \sum_{I=1}^{N_i}\sum_{J>1}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

$$= -\sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_e(\{\vec{R}_I\}) \sum_{I=1}^{N_i}\sum_{J>1}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \tag{3.8}$$

$$= -\sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_{top}(\vec{R}_I) \tag{3.9}$$

şeklini alır. Toplam enerji $E_{top}(\{\vec{R}_I\})$, çekirdeklerin itme kuvvetini de kapsayan

$$E_{top}(\{\vec{R}_I\}) = E_e(\vec{R}_I) \sum_{I=1}^{N_i}\sum_{J>1}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \tag{3.10}$$

bir ifadedir. Potansiyel enerji yüzeyini bu fonksiyon oluşturur. Nükleer Schrödinger denlemi,

$$H_{nuc}\chi(\{\vec{R}_I\}) = E\chi(\{\vec{R}_I\}) \tag{3.11}$$

ile gösterilir.

Nükleer Schrödinger denkleminin çözümleri, dönme, titreşim ve çekirdeklerin dönüşümlerini tanımlar. Burada *E* elektronik, titreşim, dönme ve geçiş enerjilerini içerir. Yarıiletkenlerde Born-Oppenheimer yaklaşımı, iyonik titreşim frekanslarının kısmen $10^{13}\ s^{-1}$ den küçük olduğu kabul eder.

Yarıiletkenlerde uyarılmış elektronlar için gerekli enerji onun temel bant aralığına eşittir. Örnek olarak; yarıiletkenlerde elektronik hareketin frekansı $10^{15}\ s^{-1}$ mertebesinde olabilmesi için bant aralığı 1 eV alınmalıdır [54]. Sonuç olarak elektronlar iyonların hareketine aniden tepki gösterebilirler, buradan iyonların hareketinin neredeyse durağan olduğu sonucuna varılır.

Born-Oppenheimer yaklaşımı yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, her zaman geçerli olmayabilir. Uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda fark edemez ve böylece çekirdek ile elektronun hareketleri birbirinden ayırt edilemez, bu durumda yaklaşım geçersiz olur [55]. Eş. 3.7'de tanımlanan elektronik yapı çözümü için birçok farklı yaklaşım kullanılır. Örneğin kuantum kimyasında kullanılan çok yaygın yaklaşımlardan bir tanesi Hartree-Fock yaklaşımıdır. Bu yaklaşımın avantajı; tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki ilişkiyi göz önüne almaz [56].

3.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

Bu yaklaşımda temel değişken olarak dalga fonksiyonu kullanılmaktadır. Hartree Teorisi ve Hartree-Fock Teorisi bu yaklaşımının temelini oluşturur [57].

3.3.1. Hartree yaklaşımı

Katı içindeki elektronların tamamıyla kuantum mekaniksel davranışını açıklamak için, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak kural gereğidir. Prensip olarak bu, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminden elde edilebilir. Fakat pratikte potansiyel, katı içindeki diğer elektronların davranışlarıyla belirlenir.

Gerçekte birbirlerine yakın elektronlar, uzak olan elektronlardan daha güçlü etkileşmeler içindedir. Tüm elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek için aynı anda 10^{23} civarında diferansiyel denklemi çözmek gerekir.

Günümüzde bu tür hesaplamalar bilgisayarların kapasitesinden oldukça yüksektir fakat gelecekte bu problem çözülebilir görünmektedir.

Problemi çözmek için ilk adım Hartree tarafından atılmıştır [58]. Hartree çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretmiştir. Homojen, değişmeyen bir sistem içinde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir. Bu varsayımın yapılmasıyla değişim (varyasyon) ilkelerini kullanmak mümkün olmaktadır. Toplam enerjiyi minimize eden parametreler aynı zamanda sistemin taban durum özelliklerini oldukça doğru bir şekilde açıklayan parametre değerlerinin bir setidir.

Hartree, değişim metodunu kullanarak çok-elektronlu sistemin Hamiltonyen denklemini ifade etti [58]. N-elektronlu sistem için, N tane denklem vardır. N tek-elektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine oldukça 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 diğer ilgili özelliklerde hesaplanabilir. Fakat Hartree yaklaşımı; nötral homojen bir sistemde katı içindeki elektronları tutan bağlanma enerjileri olmayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar vermez. Aynı zamanda bu ifade elektronları katılardan koparmak için, onlara sonlu bir enerji verilmesi gerektiğini ispat eden deneysel bulgularla ters düşer.

Pauli dışarılama ilkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki fermiyon bulunamaz. Bu ilke açıkça, aynı kuantum setlerine sahip özdeş fermiyon çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder.

Matematiksel olarak Pauli dışarılama ilkesi, parçacık çiftlerinin değiş-tokuşu sırasında antisimetrik olan dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır.

Fermiyonların değiş-tokuş işlemi sırasında sadece işaretleri değişir. Hartree dalga fonksiyonları antisimetrikten ziyade simetrik bir özelliktedir. Yani Hartree yaklaşımı, Pauli dışarılama ilkesini ihmal eder.

Hartree yaklaşımında çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır [59, 60]. Bu durumda dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Pi \tag{3.12}$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^{N} \Psi_i(r_i) \tag{3.13}$$

şeklinde ifade edilir. Burada *i*. elektrona etki eden potansiyel,

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \tag{3.14}$$

eşitliği ile verilir. Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamıdır. Eş. 3.12'den yararlanarak V_{iyon} ve $V_{Hartree}$ potansiyelleri,

$$V_{iyon}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|} \tag{3.15}$$

$$V_H(\vec{r}) = -\int d\vec{r}' \frac{r(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \tag{3.16}$$

şeklinde elde edilir. *i.* elektrona etkiyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi,

$$n(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} \left|\Psi_j(\vec{r}')\right|^2 \tag{3.17}$$

şeklinde verilir.

$$\widehat{H} = -\sum_{\text{İ}=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \tag{3.18}$$

şeklinde ifade edilen Hamiltonyen'in Eş. 3.13 ile alınan beklenen değerini (toplam enerjiyi) en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklem,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) + \sum_{j\neq i}\int d\vec{r}' \frac{\left|\Psi_j(\vec{r}')\right|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \tag{3.19}$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 3.19, orbitaller için öz uyumlu çözüldüğünde Eş. 3.13 ile sistemin dalga fonksiyonu elde edilmiş olacaktır. Hartree yaklaşımında değiş-tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için günümüzde oldukça az kullanılmaktadır.

3.3.2. Hartree-Fock (HF) yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımı antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak tek-elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree teorisinden daha iyi ifade etti [58]. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşıktır. Fakat bu fonksiyon Slater determinantı ile tanımlanabilir. Bu önerinin başlamasıyla değişim ilkesi boyunca sistem için, Hamiltonyen denklemini açıklamak tekrar mümkün hale geldi. Burada bir elektronla, ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlayan Hartree potansiyeli vardır. Elektronlara etki eden bu potansiyele değiş-tokuş potansiyeli adı verilir. Antisimetrik dalga fonksiyonu kullanan değiş-tokuş potansiyeli doğrudan Pauli dışarılama ilkesiyle ilgilidir ve bu potansiyel yüksüz bir homojen sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine katkıda bulunur. Böylece Hartree teorisinin başlıca yetersizligi düzeltilmiş olur. Fakat Hartree-Fock teorisi fiziğin bazı dallarının ihmal edildiği basit durumlarda Hartree teorisinden daha kötü sonuçlar verir. Bir yere kadar değiş-tokuş etkisi ihmal edilirse o zaman Hartree teorisini kullanmak daha uygun sonuçlar verir.

Yukarıdaki iki metot katı içindeki elektronların çok-cisim problemini çözmede başarılı olmasalar da iki önemli fiziksel işlemi (değiş-tokuş ve korelasyon) açıkladılar.

Hartree-Fock yaklaşımı aynı zamanda, "öz-uyum alanı" metodu (SCF), (Self Consistent Field) olarak bilinir [58]. Bu yaklaşım kısaca özetlenirse;

1. Sistem içindeki tüm elektronlar, yaklaşık orbitallerin bir setiyle tanımlanır.
2. Bir elektron seçilir ve potansiyel diğer elektronların dağılımının sabit olarak alınmasıyla hesaplanır.
3. Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözülür ki bu onun için yeni bir orbital verir.
4. İşlem sistem içindeki diğer tüm elektronlar için tekrarlanır. Burada potansiyel kaynağı olarak sabitlenmiş orbitaller içindeki elektronların hareketi kullanılır.
5. Bir döngünün sonunda başlangıç setinden yeni orbitaller vardır.
6. İşlemler orbitaller içinde değişim olmadığı veya çok küçük olduğu duruma kadar tekrar edilir.

Hartree-Fock yaklaşımı etkileşmeyen elektron orbitallerine karşı gelen dalga fonksiyonlarını temsil etmek için kullanılan bir yaklaşımdır [60, 61]. Sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini sağlayacak şekilde seçilir. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışarılama ilkesi gereği, sistemdeki iki elektronun yer değiştirmesi altında,

$$\Psi\left(\dots,\vec{r}_i,\dots,\vec{r}_j,\dots\right) = -\Psi\left(\dots,\vec{r}_j,\dots,\vec{r}_i,\dots\right) \tag{3.20}$$

antisimetrik olmalıdır.

Eş. 3.20'yi sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinantı ile verilir ve

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \tag{3.21}$$

şeklinde ifade edilir [62]. Eş. 3.19'a benzer olan Hartree-Fock denklemi de enerji beklenen değerini en küçük yapan Eş. 3.21'deki tek elektron dalga fonksiyonlarını verir ve

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{\left|\Psi_j(\vec{r}')\right|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\Psi_i(\vec{r})$$
$$-\sum_j \delta_{\sigma i,\sigma j} \int d\vec{r}' \frac{\Psi_j(\vec{r}')\Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \tag{3.22}$$

şeklinde ifade edilir. Burada son terim değis-tokuş terimidir. σ_i ve σ_j spinleri aynı olduğunda sıfırdan farklıdır.

Bu yaklaşımın avantajı da tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu göz önüne almaması ve değiş-tokuş terimi yerel olmadığından Hartree Fock denkleminin çözümü oldukça zordur ve hesaplanması da yoğunluk fonksiyoneli teorisine göre oldukça uzundur.

3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin temel ilkesi, birbirleri ile etkileşen çok elektronlu bir sistemin taban durumu yoğunluğu olan $n_0(\vec{r})$'ye bağlı olarak sistemin taban durumu özelliklerini belirlemektir [50, 51].

Konumun skaler bir fonksiyonu olan $n_0(\vec{r})$ prensip olarak, taban ve tüm uyarılmış durumlar için çok cisim dalga fonksiyonlarındaki tüm bilgiyi içermektedir.

Çok sayıda kitap ve makalede ayrıntılı olarak incelenmiş olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, parçacıklar arasındaki etkileşme ve korelasyon etkilerini de içeren pratik ve kullanışlı bağımsız parçacık yaklaşımlarının geliştirilmesini de olanaklı kılmıştır [63-68]. Bu nedenle malzemelerin elektronik yapısının hesaplanmasında önemli bir araç haline gelmiştir. Ayrıca moleküllerin ve diğer sonlu sistemlerin nicel olarak incelenmesinde de giderek artan bir öneme sahiptir. Kohn-Sham yaklaşımındaki YYY (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı) ve GGY (Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı) fonksiyonellerinin kayda değer başarısı malzeme bilimindeki doğru ve pratik metodlar içinde YFT'ne olan ilgiyi arttırmıştır [51].

3.4.1. Thomas Fermi (TF) teorisi

L. Thomas ve E. Fermi tarafından 1927'de öne sürülen yarı klasik bir yaklaşımdır [48, 49, 69]. Thomas ve Fermi atomun kinetik enerjisini elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak temsil etmek sureti ile bir atomun enerjisini hesaplamışlar ve bunu çekirdek-elektron ve elektron-elektron etkileşmelerine ait klasik ifadelerle birleştirmişlerdir. Bu iki etkileşmede elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilebilir ve sistemin toplam enerjisi,

$$E^{TF}\big(\rho(r)\big) = \frac{e^2}{2}\int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' + A_k\int \rho^{5/3}(r) + \int \rho(r)v(r)dr \qquad (3.23)$$

şeklinde ifade edilir. Birinci terim elektronik sistemin toplam enerjisini oluşturan elektron-elektron etkileşmesidir [3]. Bu etkileşme elektrostatik enerjiden kaynaklanır [70]:

$$E_{es}\big(\rho(r)\big) = \frac{e^2}{2}\int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' \qquad (3.24)$$

İkinci terim elektronik sistemin toplam enerjisini oluşturan kinetik enerji ifadesidir. Elektronik sistemin kinetik enerji terimi,

$$T[\,\rho(r)] = \int t\,[\,\rho(r)]\,dr \tag{3.25}$$

şeklindedir. Bu ifadede $t[\,\rho(r)]$, $\rho(r)$ yoğunluklu etkileşmeyen elektronik sistemin kinetik enerji yoğunluk fonksiyonelidir. Eğer $\rho(r)$ uzayda çok yavaş değişirse başka bir deyişle r konumundaki bir elektron kendini $\rho(r)$ yoğunluklu homojen bir ortamda varolduğunu sanar ise bu yaklaşım iyi bir yaklaşımdır. O halde homojen elektron gazı için kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli,

$$t[\,\rho(r)] = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{k\leq k_f}^{'} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\,dk \tag{3.26}$$

şeklinde ifade edilir. Burada Fermi dalga vektörü aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$k_f = [3\pi^2\rho(r)]^{1/3} \tag{3.27}$$

Eş. 3.23'de yer alan A_k katsayı olup,

$$A_k = \frac{3}{10m}\hbar^2(3\pi^2)^{2/3} \tag{3.28}$$

olmak üzere kinetik enerji fonksiyoneli,

$$T[\,\rho(r)] = A_k \int [\,\rho(r)]^{5/3} dr \tag{3.29}$$

şeklinde ifade edilir. Elektronik sistemin toplam enerjisindeki son terim ise elektronlar ile iyonlar arasındaki elektrostatik çekim enerjisidir.

Bu eşitliğin son terimindeki iyonlardan kaynaklanan statik Coulomb potansiyeli,

$$V(r) = -\sum_{\alpha=1}^{N} \frac{Z_\alpha}{|r - R_\alpha|} \tag{3.30}$$

ile ifade edilir. Elektronik sistemin elektron sayısının sabit olduğu düşünüldüğünde,

$$N = \int \rho(r) dr \tag{3.31}$$

koşulu da hesaba katıldığında $E[\rho]$ fonksiyoneli varyasyon metodu ile minimize edilir.

$$\delta\left\{E[\rho] - \mu\left[\int \rho(r) dr - N\right]\right\} = 0 \tag{3.32}$$

varyasyon alındığı zaman,

$$\frac{e^2}{2}\iint \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{5}{3} A_k \rho^{2/3}(r) + V_{ext} - \mu = 0 \tag{3.33}$$

bilinen TF denklemi elde edilir. Thomas-Fermi teorisi önemli bir ilk adım olmasına rağmen, doğruluğu sınırlıdır. Çünkü Hartree-Fock teorisince öngörülen bir atomun değiş-tokuş enerjisi dikkate alınmamıştır. Dirac 1930 yılında TF yaklaşımına bir değiş-tokuş terimi kattı.

Thomas-Fermi-Dirac (TFD) yaklaşımında elektronik sistemin toplam enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak,

$$E^{TFD}[\,\rho(r)] = E[\,\rho(r)] - \frac{3}{4} A_l \int \rho^{4/3}(r) dr \tag{3.34}$$

şeklinde ifade edilir [71]. Denklemde A pozitif bir katsayı olup denklemin sağ tarafındaki ikinci terim Dirac değişim terimidir. TFD yaklaşımı pek çok uygulamada tam doğru sonuçlar vermemiştir. Bunun en önemli nedeni kinetik enerjinin temsilinden kaynaklanmakta olup, ayrıca değiş-tokuş enerjisinden ve elektron korelasyonunun tümden ihmal edilişi bunun nedenleri arasındadır.

3.4.2. Hohenberg-Kohn Teoremleri

İlk olarak, bir fonksiyon ile fonksiyonel kavramları arasında ki fark çok iyi bilinmelidir. Fonksiyon, değişken sayıları girdi olarak kabul edip bunlardan bir çıktı sayısı oluşmasını sağlayan kurallardır. Fonksiyonel ise, bir fonksiyonu, reel veya karmaşık sayılara dönüştürebilen bağıntılardır ve genellikle köşeli parantezlerle yazılır. Yani,

$$F[f] = \int g\big(f(r)\big)dr \tag{3.35}$$

ifadesinde, g(x) fonksiyonu çok iyi tanımlanmış bir fonksiyondur. Bir fonksiyonel için en basit örnek, bir $f^2(r)$ fonksiyonuna ait eğrinin altında kalan alan (a noktasından b noktasına integrali alınan) olabilir:

$$F[f(r)] = \int_a^b f^2(r)dr \tag{3.36}$$

Bir fonksiyonelin diferansiyeli, *df* 'ye lineer olarak bağlı olan $F[f+df] - F[f]$ farkının bir parçasıdır:

$$\delta F = \int \frac{\delta F(f)}{\delta f(x)}\delta f(x)dx \tag{3.37}$$

Buradaki $\frac{\delta F(f)}{\delta f(x)}$ niceliği, *x* noktasında *f* ye göre *F* nin fonksiyonel türevidir.

Pratikte fonksiyonelin türevi aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\frac{\delta F(f)}{\delta f(x)} = \int \frac{\delta g\left(f(x')\right)}{\delta f} \delta(x - x') dx' \tag{3.38}$$

Örneğin, eğer $T[f] = \int f^n(x')dx'$ ise o zaman,

$$\frac{\delta T[f]}{\delta f(x)} = n f^{n-1}(x) \tag{3.39}$$

olur. Başka bir örnek,

$$J[\,\rho] = \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \text{ ise,} \tag{3.40}$$

$$\frac{\delta J[p]}{\delta \rho(r)} = \int \frac{\rho(r_1)}{|r_1 - r_2|}\, dr_1 \tag{3.41}$$

ifadesindeki gibi olur [43].

Prensip olarak bir dış potansiyel, Schrödinger denklemini çözerek sistemin tüm özelliklerini belirler. Bu kuantum mekaniksel sistemlere uygulanan normal yaklaşımdır. İlk Hohenberg-Kohn teoremi [50], potansiyel yerine yoğunluğu kullanarak sistemi tek başına karakterize edecek temel fonksiyon olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bu teoremle YFT oluşturulmaya başlanmıştır. Hohenberg-Kohn'un ileri sürdüğü iki teoremi izah etmeden önce bahsedilen kuantum mekaniksel sistemi hatırlamada yarar vardır. Sistemin Hamiltonyen'i,

$$H = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\nabla^2{}_{\mathrm{i}}}{2}\right) + \sum_{i=1}^{N} V_{dış}(r_i) + \sum_{i<j}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{3.42}$$

eşitliği ile verilir. Burada ikinci terimdeki,

$$V_{dış}(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \tag{3.43}$$

ifadesi *i.* elektrona etkiyen dış potansiyeldir. Potansiyel, çekirdeğin Z_α yükünden kaynaklanır. Taban durum enerjisi ve dalga fonksiyonu,

$$E[\psi] = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \tag{3.44}$$

ile verilen enerji fonksiyonelini $E[\psi]$ minimize ederek hesaplanır.

N tane elektrona sahip bir sistemdeki dış potansiyel $V_{dış}(r)$ Hamiltonyeni tamamen sabit hale getirir; bu sayede *N* ve $V_{dış}(r)$ taban-durumların bütün özelliklerini belirleyebilmektedir. $\rho(r)$ ve *N* birbirine aşağıdaki normalizasyon şartı ile bağlıdır:

$$N = \int \rho(r)dr \tag{3.45}$$

yerine, birinci Hohenberg-Kohn teoremi, *N* ve dış potansiyel $V_{dış}(r)$ yerine elektron yoğunluğu $\rho(r)$'yi temel değişken olarak kullanır ve bu teorem:

"*Dışsal potansiyel* $V_{dış}(r)$*, küçük bir sabitle toplanan elektron yoğunluğu* $\rho(r)$ *vasıtası ile belirlenir.* "

şeklinde ifade edilir. Bu sabit hiçbir şeyi değiştirmemektedir. Çünkü Hamiltonyeni *H* olan Schrödinger denklemi ile Hamiltonyeni *"H + sabit"* olan denklem tam olarak aynı öz fonksiyonları verir ve bütün enerji özdeğerleri sadece bir sabit kadar kaymış olurlar. Bu teori başka bir deyişle;

"*Kararlı bir kuantum mekanik sisteminin taban-durum yoğunluğundan, sistemin bütün gözlenebilir parametreleri hesaplanabilir; dolayısıyla bütün gözlenebilirler, taban-durumu yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabilir*"

olarak ifade edilebilir [50]. O halde; ρ *(r), N ve* $V_{dış}(r)$ tayin edilebilmektedir. Dolayısıyla da taban durumun kinetik enerjisi $T[\rho\ (r)]$ ve potansiyel enerjisi $V[\rho(r)] = U_{ee}[\rho(r)] + V_{dış}[\rho(r)]$'dır. Burada U_{ee} elektron-elektron etkileşmesi anlamındadır ve toplam enerji $E[\rho(r)]$;

$$E[\rho(r)] = V_{dış}[T(\rho)] + U_{ee}[\rho] \tag{3.46}$$

ile belirlenebilmektedir. Buna göre fonksiyoneller gruplandırıldığında toplam enerji için kısaca,

$$E[\rho(r)] = V_{dış}[\rho] + F_{HK}[\rho] = \int \rho(r)\, V_{dış}(r) dr + F_{HK}[\rho] \tag{3.47}$$

yazılabilir. Hohenberg-Kohn fonksiyoneli F_{HK} tüm elektronik yapı problemleri için aynı fonksiyoneldir ve sadece yoğunluk üzerine etkimektedir. Eş. 3.45'deki elektronların sayısı, yoğunluğun kendisinden pratik olarak belirlenebilir.

İkinci Hohenberg-Kohn teoremi, enerjinin varyasyonel prensibini verir. Bu teoremde $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ ve $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$ olmak üzere bir $\rho\ (r)$ deneme yoğunluğu için;

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \tag{3.48}$$

şeklindedir. Burada $E[\tilde{\rho}]$, enerji fonksiyonelidir. Başka bir deyişle, eğer bir yoğunluk elektron sayısını (*N*) doğru olarak temsil edebiliyorsa, bu yoğunluktan hesaplanan toplam enerji, temel-seviyenin (taban-durum) gerçek enerjisinden daha az olamaz ve taban duruma ait yoğunluk ilke olarak sadece yoğunluk içeren varyasyonel metot kullanılarak hesaplanabilir. Yani temel seviyenin enerjisi önceki nicelikler cinsinden,

$$\langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(r) V_{dış}(r) dr + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \tag{3.49}$$

ile verilir.

3.4.3. Kohn-Sham denklemleri

Hartree-Fock ve Born-Oppenheimer yaklaşımlarının ikisi de değişim ilkesine bağlıdır. 1964 yılında Hohenberg ve Kohn [50], sistemin temel durumunu toplam enerjiyi minimize eden elektron yoğunluk dağılımıyla tanımladılar. Ayrıca sistemin diğer tüm temel durum özelliklerini(örgü sabiti, kohesiv enerji v.b) temel durum elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterdiler. Eğer temel durum elektron yoğunluğu bilinirse, diğer tüm temel özelliklerin hesaplanabilir olduğunu ifade ettiler.

1965 yılında, Kohn ve Sham [51] değişimsel yaklaşımda basit bir düzenleme yaparak Hamiltoniyen denklemini yeniden yazmışlardır. Bu denkleme Kohn-Sham denklemi denir. Kohn-Sham denklemi zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir formudur. Aradaki fark; elektronların potansiyelinin, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmesidir. Elektron-iyon etkileşmesinden gelen katkı eklendiğinde elektron-elektron etkileşme potansiyeli iki gruba ayrılır. Değiş-tokuş bağlanma korelasyon potansiyeli ve Hartree potansiyelidir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin formu genellikle bilinmez. Uzun zamandır yoğunluk fonksiyon teorisi katının bulk formunda ve yüzey-ara yüzey formunda temel durum özelliklerini ortaya çıkarmak için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Sistemin uyarılmış durumlarını açıklamak için değişimsel yaklaşım başarılı değildir.

Elektronların etkileştiği bir sistemde çok-cisimli dalga fonksiyonunun hesaplanması elektronların sayılarının az olmasıyla tanımlanabilir [72]. Çok-cisim dalga fonksiyonlarını hesaplamak oldukça zordur. Ancak bu zorluğu aşmanın bir yolu, tanımlanan nicelikleri elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade etmektir. YFT içinde genellikle Kohn-Sham denklemleri kullanılır [51]. Bu denklemler etkin bir potansiyel içinde hareket eden bağımsız parçacıkları ifade eder. 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 etkileşmesi (Coulomb potansiyeli) bilinmesi nedeniyle çok elektronlu kuantum mekaniksel sistemin Hamiltonyen operatörü, elektronların hareketiyle tanımlanan $V_{dış}(r)$ dış potansiyeliyle açıklanır. Problemin en temel yaklaşımı Schrödinger denkleminin tam olarak çözümünü elde etmektir. Yoğunluk fonksiyonu teorisini kuran Hohenberg ve Kohn teoremi, temel durum elektron yoğunluğu $\rho(r)$ ve dış potansiyel $V_{dış}(r)$ arasındaki ilişkiyi açıklar [50]. Çok elektronlu bir sistemin taban durum enerjisinin fonksiyonelini minimize eden eşitlikler,

$$E_V[n] = \int \mathrm{v}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[n] \tag{3.50}$$

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n] \tag{3.51}$$

şeklindedir. Hesaplamaları sadeleştirmek için Kohn ve Sham [51] kinetik enerji fonksiyoneli $T[n]$ için dolaylı bir yaklaşım önerdiler ve bu enerjinin çok doğru bir şekilde hesaplanabileceğini gösterdiler. $F_{HK}[n]$ fonksiyoneli ise,

$$F_{HK}[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \tag{3.52}$$

şeklindedir. $J[n]$ klasik elektrostatik itme terimidir ve

$$J[n] = \frac{1}{2}\iint \frac{\mathrm{n}(\vec{r})n(\vec{r}')}{\vec{r}-\vec{r}'}d\vec{r}d\vec{r}' \tag{3.53}$$

ile verilir. $E_{xc}[n]$ değiş-tokuş korelasyon enerjisi ve $T_s[n]$ ise bir sistemdeki etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisidir. Dolayısıyla $E_v[n]$ enerji fonksiyoneli;

$$E_V[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] + \int \mathrm{v}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}$$
$$= \sum_i^{N_{occ}} \int \psi_i^{*}(\vec{r})\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right)\psi_i d\vec{r} + E_{xc}[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \tag{3.54}$$

olur. Bu ifadede $\psi_i(\vec{r})$ bütün dolu durumlar üzerinden toplanan Kohn-Sham orbitalleridir. Kohn-Sham formalizmine göre Kohn-Sham orbitalleri ortonormal olmalıdır.

$$\int \psi_i^*(\vec{r})\,\psi_i(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{ij} \tag{3.55}$$

Şimdi $\Omega[\{\psi_i\}]$ fonksiyonelini N_{occ} orbitalleri ile tanımlayalım.

$$\Omega[\{\psi_i\}] = E_V[n] - \sum_i^{N_{occ}} \sum_j^{N_{occ}} \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r})d\vec{r} \tag{3.56}$$

Burada ε_{ij} , Eş. 3.55 denklemini kurmak için gerekli olan Lagrange çarpanıdır. $E_v[n]$'nin minimum olması için,

$$\delta\Omega[\{\psi_i\}] = 0 \tag{3.57}$$

olması gerekir. Bu ifade,

$$h_{eff}\psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \sum_j^{N_{occ}} \varepsilon_{ij}\,\psi_i(\vec{r}) \tag{3.58}$$

eşitliğini sağlar. Eş. 3.58'deki $v_{eff}(\vec{r})$;

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{\delta J[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}$$

$$= v(\vec{r}) \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r})$$

$$= v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \tag{3.59}$$

şeklinde verilir. $V_{xc}(\vec{r})$'ye değiş-tokuş korelasyon potansiyeli denir. Bu yüzden verilen bir $v_{eff}(\vec{r})$ için tek elektron denklemlerinin

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \tag{3.60}$$

çözülmesiyle,

$$n(\vec{r}) = \sum_{i}^{N_{occ}} |\,\psi_i(\vec{r})|^2 \tag{3.61}$$

bulunur. Yukarıdaki Eş. 3.59, Eş. 3.60 ve Eş. 3.61 denklemlerine Kohn-Sham denklemleri denir [51]. Eş. 3.60'daki köşeli parantez içindeki ifade Kohn-Sham Hamiltoniyeni (H_{KS}) olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebilmektedir. Kullanılan program, enerjinin en düşük değerini bulmak için verilen $n(\vec{r})$ yoğunluklarını kullanarak çalışmaktadır.

Enerjinin minimum değerini veren $n(\vec{r})$ fonksiyonu aranılan doğru taban durumu yoğunluk fonksiyonu olur ve bundan sonraki işlemler bu değer esas alınarak yapılır. Bu denklemlerin öz-uyumlu olarak çözülmesi gerekir. Bundan sonra toplam enerji,

$$E_e = \sum_{i}^{N_{occ}} \varepsilon_{\,i} - \frac{1}{2}\int \frac{\mathrm{n}(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(\vec{r})\,n(\vec{r})d\vec{r} \tag{3.62}$$

eşitliğinden hesaplanır. Kohn-Sham eşitlikleri çok parçacık karmaşık problemi, öz-uyumlu tek-parçacıklı eşdeğer bir sistemin Schrödinger denklemi ile değiştirerek çözüme ulaşmaya çalışmasına rağmen değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi kısmı tam olarak çözülememektedir. $E_{xc}[n]$ için iyi sonuç veren yaklaşımlar bulmak YFT'nin hala önemli sorunlarındandır [51, 73, 74].

Değiş-tokuş korelasyon enerjisini kesin olarak hesaplamak mümkün olmadığından Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) gibi yaklaşımlarla değeri yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir.

3.4.4. Yerel yoğunluk yaklaşımı(YYY)

Hohenberg-Kohn [50] ve Kohn-Sham [51] teoremleri çok parçacık Schrödinger denklemini tek parçacık Schrödinger denklemlerine indirgemesine ve etkin potansiyeli elektronik yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak yazmasına rağmen değiş-tokuş korelasyon enerjisi kısmı hala sorunludur. Uzun yıllardan beri yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) değiş-tokuş korelasyon enerjisini (E_{xc}) tanımlamada en yaygın kullanılan yaklaşımdır. Bu yaklaşımda bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu düşünülür ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu diğer elektronlarla aynı çok cisim etkileşmesine maruz kaldığı varsayılır. YYY'da toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. YYY'da değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3\vec{r}\, n(\vec{r})\, e_{XC}^{unif}[n(\vec{r})]$$

$$= \int d^3\vec{r}\, n(\vec{r}) \left[e_X^{unif}\left(n(\vec{r})\right) + e_C^{unif}\left(n(\vec{r})\right)\right] \tag{3.63}$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki $e_{XC}^{unif}[n(\vec{r})]$, $n(\vec{r})$ yoğunluğundaki bir homojen elektron gazının parçacık başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve iki kısma ayrılmıştır. Değiş-tokuş kısmı tam olarak Thomas-Fermi-Dirac tarafından verilmiştir. Bu fonksiyonel,

$$e_X^{unif} n(\vec{r}) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3} \tag{3.64}$$

şeklindedir [75]. $e_C^{unif}\left(n(\vec{r})\right)$ korelasyon kısmı için ise tam değerler mevcuttur ve Quantum Monte Carlo (QMC) hesaplamalarında Ceperly ve Alder tarafından verilmiştir [76, 77]. Bu değerler $e_C^{unif}\left(n(\vec{r})\right)$ için analitik bir form elde etmek için interpole edilir. En yaygın kullanılan yöntem Perdew ve Zunger [78] tarafından kuruldu ve bu tez çalışmasında da bu yöntem kullanıldı. Spini polarize olmayan sistemler için Perdew ve Zunger [78]'in parametrizasyonu Hartree biriminde,

$$e_X = -\frac{0{,}4582}{\tau_s}$$

$$e_C = -0{,}0480 + 0{,}031\ln\tau_s \qquad , \tau_s \geq 1$$
$$e_C = -0{,}0116\tau_s + 0{,}0020\tau_s \ln\tau_s \, , \tau_s < 1$$

şeklindedir. Eşitliklerde yer alan τ_s yoğunlukla ilişkili olup, bu ilişki

$$\rho^{-1} = \frac{4\pi}{3}{\tau_s}^3$$

şeklindedir. Değiş-tokuş Korelasyon potansiyeli ise,

$$V_{XC} = E_{XC} - \frac{\tau_s}{3}\frac{dE_{XC}}{d\tau_s} \tag{3.65}$$

şeklinde ifade edilir.

YYY'nın bazı önemli özellikleri aşağıda verilmiştir [74]:

- Homojen sistemler için YYY daha iyi çalışır.
- Moleküllerin ve katıların bağlanma enerjilerini doğru değerlerinden daha büyük olarak bulur.
- Kimyasal eğilimler hakkında doğru bilgi verir.

- Kovalent, iyonik ve metalik sistemler için dielektrik özellikleri hakkında %10'luk bir sapma olurken yani daha fazla hesaplanırken, bağ uzunlukları bağ açıları ve fonon frekansları hesaplamalarında bu oran daha azdır.

- Zayıf bağlı sistemler için bağ uzunluğu çok kısa hesaplanır.

YYY, band yapı hesaplamalarında oldukça yaygın bir şekilde kullanılır [77]. Temel durum özellikleri (örgü sabiti, yığın modülü v.s.) YYY ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. YYY'nın performansı moleküler hesaplamalar için daha az etkileyicidir. YYY genellikle makroskopik özelliklerde tahmin edilen yapılarda oldukça başarılıdır. Fakat başarısının yanı sıra bazı eksiklikleri de vardır:

- Uyarılmış enerji seviyeleri, yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak bant aralıkları gerçek değerinin altındadır. Bu beklenmedik bir şey 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.

- Van der Walls etkileşmeleri YYY ile uygun bir şekilde tanımlanamaz. Ancak son zamanlarda bazı öneriler getirilmiştir.

- Bazı manyetik sistemler için gerçek olmayan uyarılmış durumlar belirlenir. Örneğin Fe, cisim-merkezli kübik ve ferromanyetik olacağına, hekzagonal ve anti-ferromanyetik olarak görülmüştür. Benzer şekilde sıkı bağlı NiO ve La_2CuO_4 yalıtkanları da YYY uygulamalarında metalik olarak görülmüştür.

En sade biçimde değiş-tokuş enerjisini ve korelasyon enerjisini (bağlanma enerjisini) YYY'nı 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.

Bu yerel yaklaşımların yanı sıra, çok sayıda yerel olmayan yaklaşımlar da önerilmiştir. Bunun sebebi, bazı malzemelerde yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olmasıdır. Fakat gradyent çok küçük olmasa bile YYY çoğu zaman iyi sonuçlar vermektedir.

3.4.5. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY)

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) tanımı, yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan yaklaşımlar için yapılır. Bu yaklaşımın birçok sistem için özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin ettiği gösterilmiştir. Diğer bir ifadeyle, elektron yoğunluğunun yerel değerleri üzerindeki değiş-tokuş korelasyon enerjisinin işlevsel bağlılığını ihmal etmek için yerel tanımlamaların sınırlandırılmasına GGY denir. GGY açık bir şekilde elektron yoğunluğu eğrisi üzerinde değiş-tokuş korelasyonunun bağlılığıdır. Bu işlemler için birçok bilim adamı tarafından kurallar geliştirildi. Bunlar arasında Becke [76], Perdew [78], Lee-Yang-Parr [79], Perdew ve Wang [80], Perdew ve Vosko [81] ve Perdew-Burke ve Ernzerhof [5, 82] örnek olarak gösterilebilir. Fakat en iyi GGY üzerinde fikir birliği yoktur. Ancak katıhal uygulamaları için, kullanılması önerilen yaklaşım YYY'nın eksiklerini oldukça başarılı bir şekilde giderdi. GGY büyük örgü sabitleri ve düşük bağlanma enerjileri için kullanıldı.

Ferromanyetik Cr ve Mn için [83-85] temel manyetik seviyelere uygulandı. Soygazlar ve N2 kristalleri GGY'na göre sınırlı değildir. Moleküller, homojen elektron gazı değildir ve çekirdek yakınında şiddetlenen ve elektronların homojen olmayan dağılımlarını içerirler. Bundan dolayı kimyasal bağlanma meydana gelir. Öyleyse homojensizliği iyi bir şekilde ifade etmemiz gerekir. Yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimini alarak, yoğunluğun değişim hızını bulabiliriz. GGY'da spin polarizesiz sistemler için değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r\, f\,[n(r), \nabla n(r)] \tag{3.66}$$

eşitliği ile verilir. YYY'da e_{XC}^{unif} inputu "tek /unique" olmasına rağmen, GGY'da f fonksiyonu "tek" değildir ve araştırmacılar tarafından birçok farklı form önerilmiştir.

GGY; genellikle moleküller içindeki homojen olmayan yoğunluk dağılımları için, diğer yaklaşımlar içinde daha doğru sonuçlar verir. Bu sistemlerin örgü sabitleri, temel durum özellikleri doğru bir şekilde bulunabilir. Ayrıca her değiş-tokuş fonksiyonu herhangi bir korelasyon fonksiyonuyla birleştirilebilir.

Genellikle kullanılan GGY fonksiyonları arasında:

1. Perdew ve Wang'ın 1986 fonksiyonları (PW86 deneysel parametre içermez)
2. Becke'nin 1988 fonksiyonu (B88 1 deneysel parametre içerir)
3. Perdew ve Wang'ın 1991 fonksiyonu (PW91)
4. Ortak olarak kullanılan GCCF (gradient-corrected-correlation functionals)
5. Perdew'in 1986 fonksiyonu (P86 deneysel parametre içermez)
6. Becke'nin 1996 fonksiyonu (B96)
7. Perdew ve Wang'ın 1991 parametresiz korelasyon fonksiyonu (PW91)
8. Lee-Yang-Parr fonksiyonu (LYP)

sayılabilir.

Gerek YYY, gerek GGY genel olarak metaller için nicel olarak doğru sonuçlar vermekle birlikte yetersiz olduğu durumlar da vardır:

- YYY'na dayanarak hesaplanan metalik bağlanma enerjileri, deneysel değerlerden ortalama olarak %20-30 oranında daha büyüktür [86]. GGY tekniği 3d ve daha hafif metaller için kısmen başarılı olmasına karşılık, 4d ve 5d metalleri için YYY'na göre yetersiz kalmıştır [87, 88].

- Basit metaller için bile hesaplanan yığın modülleri, deneysel değerlerden yaklaşık %10-30 daha büyüktür [86].

- Bazı basit metaller ile soy metallerin yapısal kararlılık hesaplamalarında YYY ve GGY birbiriyle çelişkili ve deneylerle uyuşmayan sonuçlar vermiştir [89, 90].

- Özellikle Ca, Sr, Yb gibi iki değerli metallerin basınç altındaki davranışları ve öz ısı katsayısı ile ilgili YYY ve GGY'na dayanan hesaplamalar deneyden uzaktır [89, 91, 92].

Yukarıda özetlenen sorunlardan ötürü YYY ve GGY'nın yetersiz kaldığı problemleri çözmeye yönelik çalışmalar güncelliğini sürdürmektedir.

3.5. Pseudo Potansiyel Metodu (PP) ve Düzlem Dalga Baz Setleri

3.5.1. Bloch teoremi

İyonlar ideal bir kristalde periyodik bir düzene sahip olduklarından, bir elektronun bulunduğu iyonik $v(\vec{r})$ potansiyeli şu özelliğe sahiptir:

$$v(\vec{r}) = v\left(\vec{r} + \vec{R}\right) \tag{3.67}$$

Burada $\vec{R}$ herhangi bir örgü vektörüdür. Bu özelliğe dayanan Bloch teoremi şu şekilde ifade edilebilir. Periyodik bir potansiyelde tek-elektron Hamiltoniyenin öz-fonksiyonları, bir düzlem dalga ile örgünün periyodikliğine sahip bir fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir [93].

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{3.68}$$

Burada bütün $\vec{R}$ örgü sabitleri için,

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}\left(\vec{r} + \vec{R}\right) \tag{3.69}$$

şartı sağlanır.

Burada n band indisi, $\vec{k}$ birinci Brillouin bölgesi ile sınırlanan sürekli dalga vektörüdür. Eş. 3.69 şartı Eş. 3.68'de yerine yazılırsa,

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \tag{3.70}$$

elde edilir.

3.5.2. Brillouin Bölgesinde Özel $\vec{k}$-Noktaları

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 her bir noktasında değerini bilmek gereklidir ve gerçek kristallerde neredeyse sonsuz sayıda elektron olduğundan, sonsuz sayıda da $\vec{k}$ noktası vardır.

Ancak elektronik dalga fonksiyonunun değeri birbirlerine yakın $\vec{k}$ noktalarında hemen hemen aynı olduğundan çok sayıda $\vec{k}$ noktasının yerine sadece bir tek $\vec{k}$ noktasında integralleri almak doğru olacaktır. Dolayısıyla tüm Brillouin bölgesi üzerinden integral almak yerine belirli sayıda $\vec{k}$ noktaları üzerinden integral almak yeterli olacaktır. Bunun için Brillouin bölgesinde bazı özel $\vec{k}$ noktaları seti oluşturmak gerekir. Bu özel noktaların üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [94, 95].

3.5.3. Düzlem Dalga Baz Setleri

Bloch teoremi her bir $\vec{k}$ noktasındaki elektronik dalga fonksiyonlarının, ayrık bir düzlem–dalga baz seti şeklinde açılabileceğini ifade eder. Prensipte, elektronik dalga fonksiyonlarını açmak için sonsuz sayıda düzlem-dalga baz setine gereksinim vardır. Bu işlem için mevcut olan üç muhtemel durum vardır. Bunlar,

1) Yerelleşmiş baz setleri doğrudan olarak bir fiziksel anlama sahiptir ve bunlar atomik orbitallerden elde edilebilir. Sıklıkla küresel harmoniklerle kombine edilmiş radyal Gaussian bu amaç için kullanılır.

2) Düzlem dalgalar periyodik katıların hesapları için idealdir. Ayrıca düzlem dalgalar iyonlarla etkileşme içinde değildir. Elektronik durumların fiziksel bir resmini elde etmek için, düzlem dalgalar normal uzaya veya ters uzaya transfer edilmelidirler. Bu işlem Fourier dönüşümleri kullanılarak oldukça verimli bir şekilde elde edilebilir.

3) Çekirdeğe yakın olan bölgelerde düzlem dalga baz fonksiyonlarını kullanmak avantajlıdır. Çünkü ara bölgeleri incelemek zordur.

Düzlem dalga baz setlerinde önemli bir nokta, bir düzlem-dalga genişletmesinin makul bir yakınsaklığı sadece ve sadece değerlik yörüngelerinin düğümsel karakteri bertaraf edildiği zaman sağlanabilir. Bu da akla pseudopotansiyellerin doğruluğu ve aktarılabilirliği sorusunu getirir ve buradaki ihtiyaç valans-çekirdek değiş-tokuş etkileşmelerini doğrusallaştırır [96]. Periyodik bir sistem içinde elektronik dalga fonksiyonu Bloch teoremine göre,

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{3.71}$$

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

$$\varphi_{n\vec{k}}\left(\vec{r}+\vec{R}\right) = \varphi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \tag{3.72}$$

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

$$\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_{G} C_{n\vec{k},\vec{G}}e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \tag{3.73}$$

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

$$\frac{1}{2\pi}\left|\vec{G}.\vec{R}\right| \in IN \tag{3.74}$$

özelliğini sağlar. Burada *IN* tamsayı setlerini göstermektedir, $\vec{R}$ ise herhangi bir örgü vektörüdür. Bu şekilde Bloch teoremi otomatik olarak sağlanır. Dolayısıyla Eş. 3.73, $\varphi_{n\vec{k}}$ dalga fonksiyonunun farklı karmaşık Fourier setleridir. Kat sayılar ters dönüşüm yardımıyla,

$$C_{n\vec{k},\vec{G}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\int d^3\,\vec{r}\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \tag{3.75}$$

elde edilebilir. Pratikte $\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ dalga fonksiyonu uzaydaki tüm $\vec{r}$ noktalarında bilinmez. Fakat sonlu bir örgüde bu işlem daha kolaydır. Bu şekilde Eş. 3.75'in integrali farklı bir toplam üzerinden alınmalıdır. Ters uzayda bir orbitalin kinetik enerjisinin gösterimi,

$$T_n = -\frac{1}{2} < \varphi_{n\vec{k}}|\nabla^2|\varphi_{n\vec{k}} >= \frac{1}{2\Omega}\sum_G |k+G|^2\,|C_{nk}|^2 \tag{3.76}$$

şeklindedir. Hesaplamaların doğruluğu Eş. 3.73'de gösterilen seri içindeki, düzlem dalgaların sayısıyla belirlenir. Pratikte bu kontrol Eş. 3.76 ile belirtilen kinetik enerjiye olan katkının maksimumu olan ve E_C (kesme) enerjisi denilen terimle yapılır. Baz setlerinin boyutları E_C (kesme) enerjisiyle tanımlanır ve bu

$$\frac{1}{2}|k+G|^2 \leq E_C \tag{3.77}$$

şartını sağlar. Büyük ve düzensiz metalik olmayan sistemlerin hesabı için bu şart, sıklıkla dalga vektörünün özel değerleri için kullanılır.

Bu özel değer $\vec{k} = 0$ olan Gama noktasıdır. Bu durumda orbitaller sadece band indisi olan *n* ile etiketlenir.

3.5.4. Kohn-Sham denklemlerinin düzlem dalga gösterimi

Düzlem dalgalar, elektronik dalga fonksiyonları için bir baz seti gibi kullanıldığı zaman, Kohn-Sham denklemlerinin çözümü basit bir şekle dönüşür.

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]} \tag{3.78}$$

ifadesi Kohn-Sham denklemleri içinde kullanılıp, *r* üzerinden integrasyon alınırsa;

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \delta_{GG'} + V_{iyon}\left(\vec{G}-\vec{G}'\right) + V_H\left(\vec{G}-\vec{G}'\right) + V_{XC}\left(\vec{G}-\vec{G}'\right)\right] c_{i,\vec{k}+\vec{G}'} = \varepsilon_i c_{i,\vec{k}+\vec{G}'} \tag{3.79}$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki V_{iyon} iyonların etkileşmesinin, V_H Hartree'nin ve V_{XC} değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin fourier dönüşümüdür.

Eş. 3.79'un çözümü, parantez içindeki terimlerle verilen matris elemanlarından biri olan Hamiltonyen matrisinin diyagonalizasyonu ile ilerler. Matrisin büyüklüğü ve düzlem dalga setlerinin boyutları E_C (kesme) enerjisiyle tanımlanır ve bu

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left|k+\vec{G}_C\right| \leq E_C \tag{3.80}$$

şeklinde olmalıdır. Fakat düzlem dalgaları bu şekilde kesmek, toplam enerjinin hesaplanmasında yanlışa neden olur. Bu yanlış kesme enerjisinin değerinin artırılmasıyla azaltılabilir. Baz durumlarının sayısının kesme enerjisine göre süreksiz olması düzlem dalga baz setlerini kullanmanın getirdiği zorluklardan biridir.

Bu süreksizlikler farklı noktalar için farklı kesme enerjilerinde olacaktır. Daha sık $\vec{k}$ nokta setleri kullanılarak da bu sorun azaltılabilir [97].

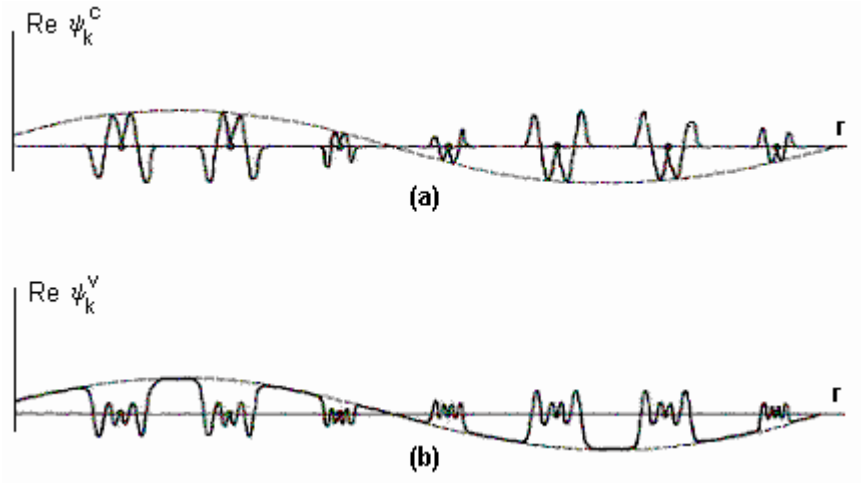
3.5.5. Pseudo potansiyel metodu (PP)

Bloch teoresine göre elektronik dalga fonksiyonları düzlem dalga setlerine göre yazılabilir. Fakat çoğunlukla elektronik dalga fonksiyonlarını düzlem dalga baz setlerine göre açmak çok da iyi bir yaklaşım değildir. Çünkü sıkı bağlı kabuk orbitallerini açmak ve kabuk bölgesindeki valans elektronlarının dalga fonksiyonlarının çok hızlı salınımlarını tanımlamak için çok fazla sayıda düzlem dalgaya gerek vardır ve genellikle elektronik dalga fonksiyonlarının genişletilmesi için kullanılmaya pek de elverişli değildir. Tamamen elektronlara dayalı bir hesaplama yapılması için fazlasıyla geniş bir düzlem dalga baz setine ve elektronik dalga fonksiyonlarının hesaplanabilmesi için de fazlasıyla uzun bir hesaplama zamanına ihtiyaç duyulacaktır. Pseudopotansiyel metod çok daha az sayıda düzlem-dalga baz seti kullanılarak elektronik dalga fonksiyonlarının genişletilmesine imkan sağlamaktadır [97-100].

Bir katının enerji seviyeleri iki bölüme ayrılabiliriz. Birincisi sıkı bağlı elektronların oluşturduğu en alttaki kabuk seviyeleri ikincisi ise bunlardan daha yukarıda olan valans band seviyeleridir.

Katının elektronik özelliklerini belirleyen bant genellikle valans bantlarıdır. Kabuk dalga fonksiyonları sadece iyonun çok yakınlarındaki bölge içinde değerlendirilebilir ve Şekil 3.1(a)'da gösterildiği gibi atomik dalga fonksiyonlarının salınımı biçimindedirler. Bu salınımlar, kabuk içinde büyük elektronik kinetik enerjinin bir sonucudur. Bu elektronik kinetik enerji, yüksek negatif potansiyel enerjiyle birleşerek kabuk seviyelerinin toplam enerjisini meydana getirirler. Kabuk bölgesinde valans seviyeleri, kabuk seviyelerinden daha yüksek toplam enerjilere sahiptir. Dolayısıyla kabuk elektronlarındaki aynı büyük ve negatif potansiyele maruz kaldıklarından, valans elektronları daha yüksek kinetik enerjide bulunmalıdır.

Şekil 3.1(b)'de görüldüğü gibi kabuk bölgesinde valans dalga fonksiyonları, kabuk dalga fonksiyonlarından daha fazla salınım yapmalıdır. Bu durumda valans dalga fonksiyonlarının Fourier açılımı, çok sayıda kısa dalga boylu düzlem dalgalar içermelidir.

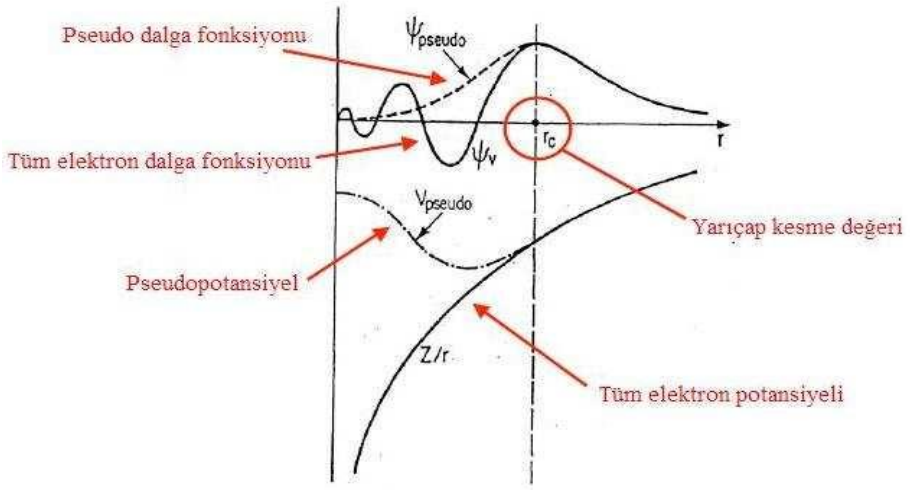


Şekil 3.1. (a) Bir kabuk dalga fonksiyonunun, (b) Bir valans dalga fonksiyonunun karakteristik koordinat bağımlılığı [93]

Bu yaklaşımda, güçlü iyonik potansiyel, gerçek valans dalga fonksiyonları yerine pseudo dalga fonksiyonlarına etki eden daha zayıf bir pseudopotansiyel ile yer değiştirir. Şekil 3.2'de, iyonik potansiyel, valans dalga fonksiyonu ve karşılık gelen pseudopotansiyel ile pseudo dalga fonksiyonu şematik olarak gösterilmiştir. Valans dalga fonksiyonları, kor elektronları ile doldurulan bölgede etkin iyonik potansiyelden dolayı hızlı titreşirler.

Bu titreşimler, dışarılama ilkesinin gerektirdiği üzere çekirdek dalga fonksiyonları ve valans dalga fonksiyonları arasındaki ortogonalliği sağlar. Pseudopotansiyel ideal olarak yapılandırıldığında, pseudo dalga fonksiyonlarının saçılma özellikleri ve faz kaymaları, valans dalga fonksiyonları için iyonların ve kor elektronlarının saçılma özellikleriyle aynı olur. Çekirdek bölgesinde, iyon ve çekirdek elektronlarınca üretilen toplam faz kayması, valans elektronların çekirdek bölgesinde sahip olduğu her düğüm için iyon ve valans elektronlarca üretilen faz kaymasından π oranında daha büyük olacaktır.

Kor bölgesinin dışında iki potansiyel özdeştir ve iki potansiyelden saçılmayı ayırt etmek zordur. İyon çekirdeğince üretilen faz kayması valans dalga fonksiyonunun her açısal momentum bileşeni için farklıdır ve dolayısıyla pseudopotansiyel, açısal momentuma dayalı olmalıdır.



Şekil 3.2. Tüm-elektronlar(devamlı çizgiler) ve pseudo elektron(kesikli çizgiler) potansiyelleri ile onlara eşlik eden dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi (Buradaki r_c kor yarıçapıdır.)

Bir pseudopotansiyel için en genel şekil,

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle\, V_l \langle lm| \tag{3.81}$$

gibidir. Burada $|lm\rangle$ küresel harmonikler ve V_l ise açısal momentum l için pseudopotansiyeli ifade etmektedir.

Bu operatör ile elektronik dalga fonksiyonu üzerinde işlem yapılması dalga fonksiyonunu küresel harmoniklere ayrıştırır, ardından her biri ilgili pseudopotansiyel V_l ile çarpılır [97].

3.5.6. Pseudopotensiyel üretimi

Pseudopotansiyel dalga fonksiyonu üretmek için ilk olarak bir atom seçilir ve devamında atoma ait olan Kohn-Sham denklemleri yazılır. Buradan $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun çekirdek çevresinde küresel simetrik olduğu göz önünde bulundurularak Schrödinger denklemi,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_l(\vec{r})+\left[U(\vec{r})+\int d\overrightarrow{r'}\frac{e^2n(\overrightarrow{r'})}{|\vec{r}-\overrightarrow{r'}|}-e^2\left(\frac{3}{\pi}n(\vec{r})\right)^{1/3}\right]\Psi_l(\vec{r})=\varepsilon_l(\vec{r}) \quad (3.82)$$

şeklinde yazılır. Sistemin küresel simetriye sahip olmasından dolayı Eş. 3.82 denkleminin çözümleri de $R_{nl}(r)Y_{lm}$ şeklinde olur. Burada Y_{lm} küresel harmonikler, R_{nl} ise radyal dalga fonksiyonudur. Buna bağlı olarak radyal Schrödinger denklemi,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_{nl}+\left[\int\frac{e^2n\left(\overrightarrow{r'}\right)}{|\vec{r}-\overrightarrow{r'}|}d\overrightarrow{r'}-\frac{e^2Z}{\delta n}+\frac{\delta\varepsilon_{XC}}{\delta n}-\varepsilon_{nl}\right]R_{nl}(r)=0 (3.83)$$

şeklinde olur. Elde edilen bu denklem atomdaki bütün elektronlar için çözülür ve orbitallerin enerjileri ε_{nl} ile gösterilir.

Bu aşamadan sonra, en dış yörüngedeki kısmen dolu olan s, p, d ve f seviyeleri incelenir ve son olarak gerçek Coulomb potansiyeli $(\widehat{U})$, pseudopotansiyelle $(\widehat{U}^{ps})$ değiştirilip Kohn-Sham denklemleri R^{ps} bulunacak şekilde çözülür. Bu ifade doğrudan Eş. 3.83'den elde edilir. Buna göre radyal dalga fonksiyonlarına ait denklem aşağıdaki gibi olur:

$$U_l^{ps}(r)=\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{rR_{nl}^{ps}}\frac{\partial^2 rR_{nl}^{ps}}{\partial r^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]-\left[\int\frac{e^2n^{ps}\left(\overrightarrow{r'}\right)}{|\vec{r}-\overrightarrow{r'}|}d\overrightarrow{r'}+\frac{\delta\varepsilon_{XC}}{\delta n^{ps}}-\varepsilon_{nl}\right] \quad (3.84)$$

Diğer bir deyişle, aranan R_{nl} fonksiyonu, küresel simetrik olması istendiğinden $U_l^{ps}(r)$'den hesaplanabilir.

Her bir açısal momentum seviyesi için farklı pseudopotansiyeller var olabileceğinden, pseudopotansiyel keyfi bir $\Psi(r)$ fonksiyonuna uygulanarak açısal momentum,

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{lm} Y_{lm}(\theta,\phi)\Psi_{lm}(\vec{r})\ \Psi_{lm}(\vec{r}) = \int d\,\theta d\phi Y^{*}_{lm}(\theta,\phi)\Psi(\vec{r}) \qquad (3.85)$$

şeklinde iki bileşene ayrılır. Sonra, Hamiltonyeni oluşturmak için $\Psi_{lm}(\vec{r})\ .\ U_l^{ps}(r)$ ile çarpılır. Bu integraller, pseudopotansiyelin "yerel olmayan" türden olduğu için kullanılır.

Pseudopotansiyelin biçimini biraz daha iyileştirmek için analitik sonuçlar da kullanılabilir. Hartree-Fock yaklaşımı, Fermi yüzeyi civarındaki elektronlar için doğru sonuçlar vermez. Çünkü bu yaklaşım çok-elektronlu perdeleme olayını hesaba katmaz. Her bir çekirdeği çevreleyen elektronlar, Coulomb potansiyelini perdelemelidir, fakat Hartree-Fock ve ondan türeyen yaklaşımlar bu olayı tam doğru olarak vermezler. Perdelenmemiş Coulomb potansiyeli (Ze^2/r)'nin Fourier dönüşümü $4\pi Ze^2/q^2$'dir ve perdelemenin ana etkisi q=0'daki singülariteyi yok ederek aşağıdaki pseudopotansiyeli oluşturmaktır:

$$U^{ps} = \frac{4\pi Ze^2}{q^2+\kappa^2} \qquad (3.86)$$

Buradaki κ perdeleme mesafesidir. Bir elektron bulutu sade bir çekirdeği sardığında,

$$\frac{1}{\Omega}U^{ps}(q=0) = -\frac{2}{3}\varepsilon_F \qquad (3.87)$$

eşitliği pseudopotansiyel için türetilebilmektedir. Eş. 3.87 pseudopotansiyeller üzerinde bir sınırlama olarak kullanılabilir.

4. TEMEL ÖZELLİKLER

Bu bölümde çalışmada incelenen özellikler hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

4.1. Yığın Modülü

Bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılmasıyla malzemenin hacminde meydana gelecek değişime karşı gösterdiği dirence veya bir deformasyon oluşturmak için gerekli enerjinin bir ölçüsüne Yığın Modülü denir. Yığın modülü, bir malzemenin (özellikle kübik kristallerin) teorik ve deneysel açıdan sertliğini temsil eden önemli bir özelliktir. Bir kristalin yığın modülü,

$$B = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{X} \tag{4.1}$$

denklemi ile tanımlanır. Burada X sıkıştırılabilirlik, P basınç ve V ise hacmi temsil eder. Bilindiği üzere entropi mutlak sıfırda sabit olduğundan,

$$\partial\phi = -P\partial V \tag{4.2}$$

termodinamik eşitliğinden faydalanarak,

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{\partial^2\phi}{\partial V^2} \tag{4.3}$$

$$B = V\frac{\partial^2\phi}{\partial V^2} \tag{4.4}$$

eşitlikleri elde edilir. Yığın modülü, kristal malzemenin sertliği ile doğrudan ilişkili olduğundan basınç ile değişimi de önemlidir. Yığın modülünün basınç ile değişimi hacme bağlı olarak,

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial V}{\partial P}\frac{\partial B}{\partial V} \tag{4.5}$$

şeklinde yazılabilir.

Ayrıca katıların hal-denklemi (EOS) için de yığın modülü önemli bir parametredir. Bunun için incelenen yapı optimize edilir ve farklı hacimlere karşılık gelen toplam enerji değerleri hesaplanır. Hesaplanan toplam enerji ve hacim değerleri Murnaghan hal denklemine [101] fit edilir. Elde edilen hacim-enerji eğrisinin minimum olduğu nokta teorik örgü sabitini verir. Ayrıca yığın modülü ve yığın modülünün birinci türevi hesaplanır. Murnaghan hal denkleminin analitik bir ifadesi,

$$P = \frac{3B(1-X)}{X^2} exp\left[\left(\frac{3}{2}B' - 1\right)(1-X)\right] \tag{4.6}$$

biçimindedir. Burada B yığın modülünü, B' yığın modülünün birinci türevini ve X ise,

$$X = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3} \tag{4.7}$$

şeklindedir.

4.2. Elastik Sabitler

Bir kristalin elastik sabiti, esneklik uygulanan bir dış zorlanmaya karşı kristalin gösterdiği tepkinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Bu yüzden, elastik sabitlerinin doğru bir şekilde hesaplanmasından elde edilen bilgiler, malzemenin sertliğini, mekaniksel kararlılığını ve yapıyı oluşturan atomların en yakın komşu atomları ile arasında oluşan bağ şiddetleri incelenmek istenildiğinde çok önemli rol oynar. Bir katının sıkışması veya gerilmesi, esneklik sınırı geçilmedikçe katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır.

Birim alan başına uygulanan kuvvet zor (stres) tensörü ile katının şeklinde oluşan değişme zorlanma (strain) matrisi ile ifade edilir [102, 103]. Bu iki matris birbiri ile orantılıdır ve orantı katsayısına esneklik sabiti denir. Bir katının elastik özellikleri *ab-initio* kuantum mekaniksel yöntemlerle değişik basınç ve sıcaklıklarda hesaplanabilir. Bir kristal malzemenin elastik sabitlerini hesaplamak için, bilinen kristal yapılarından yola çıkılarak ve *ab-initio* toplam enerji yöntemi kullanılarak değişik metotlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri, kristalin birim hücresinin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak, diğeri ise elastik sabitlerini, zor zorlanma (Hooke Yasası) ilişkisinin orantı katsayısı olarak almaktır.

Kristalde tersinir bir deformasyon meydana geldiğinde, enerji korunumlu olduğundan, uygulanan bir zorun yaptığı iş, kristalin iç enerji artışına eşit olmalıdır. Bu durum Einestein'ın "toplam kural" ilkesine göre,

$$dW = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} = dU \equiv \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} d\varepsilon_{ij} \tag{4.8}$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu ifadeden,

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \tag{4.9}$$

olduğu görülür.

Zor zorlanma ilişkisi ile elastik sabit hesabı için; esnekliğin lineer (doğrusal) olduğu kabul edilirse, zor tensörü (σ) ile zorlanma tensörü (ε) arasındaki ilişki,

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \tag{4.10}$$

şeklinde ifade edilir. Elastik sabitler, hem zor hem zorlanmada üç gerilme ve üç kayma olmak üzere toplam altı bileşene sahiptir. Zor tensöründeki (σ_{ij}) *i* indisi kuvvetin yönünü, *j* indisi ise uygulandığı yüzeyi gösterir.

Zorun büyüklüğü kuvvetin yüzey alanına oranıdır. Zor tensörünün diagonal elemanları kristali germe ya da sıkıştırma eğilimindedir. Bu diagonal elemanlar germe eğiliminde ise pozitif, sıkıştırma eğiliminde ise negatif olur. Negatif bir diagonal eleman basıncı temsil eder. Katıdaki deformasyonlar zorlanma (strain) matrisi ile tanımlanır. Numune zorlandığında madde $r' = r + u$ kadar yer değiştirir. Bir zorlanmış katının farklı kısımları farklı miktarda yer değiştirir. Bu yüzden u yer değiştirmesi maddenin orijinal konumunun fonksiyonudur. *U*'nun orijinal koordinatlara göre türevleri zorlanma matrisinin elemanlarını verir. Yani;

$$e_{\alpha\alpha} = \frac{\partial u}{\partial r_\alpha} \tag{4.11}$$

demektir. Bu ifade de α = *x, y, z* demektir.

$$e_{\alpha\beta} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha} \tag{4.12}$$

e_{xx}, e_{yy}, e_{zz} diagonal elemanları katının sıkışmasını veya uzamasını tasvir eder. Diğer elemanlar kesmeleri tasvir eder.

Eş. 4.10 ile verilen ifadeyi ε_{kl}'ye göre diferansiyelleyip Eş. 4.9'dan elde edilen σ_{ij} yerine konursa,

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \tag{4.13}$$

elde edilir. Eşitlikte yer alan *c* esneklik tensörü olup 81 elemanlıdır. Ancak zor (stres) ve zorlanma (strain) tensörleri simetrik olduğundan $c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk}$ yazılabilir; bu durumda *c*'nin bağımsız eleman sayısı 36'ya düşer. Ayrıca, elastik deformasyon sırasında yapılan iş, yalnızca strain'in fonksiyonu olduğundan ve alınan mesafeden bağımsız olduğundan,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \tag{4.14}$$

şeklinde kısmi türevli olarak yazılabilir. Bu sonuç Eş. 4.13 ile birlikte düşünüldüğünde c_{ijkl} = c_{klij} olacağı manasına gelir. Bundan dolayı da *c*'nin bağımsız eleman sayısı 21'e düşer. Sistemin simetrisine bağlı olarak, $c_{\alpha\beta}$'nın bağımsız eleman sayısı azalır. Örneğin; kübik kristaller için yalnızca üç adet elastik sabit (c_{11},c_{12}, c_{44}) olabilir. Bu elemanlarda çoğu kez kısaca 6x6'lık $c_{\alpha\beta}$ matrisi şeklinde gösterilir. Kübik yapı için 6x6'lık $c_{\alpha\beta}$ matris elamanlarını gösterirsek;

$$c_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \tag{4.15}$$

$$c_{11} = \frac{1}{3}(c_{11} + c_{22} + c_{33}), c_{12} = \frac{1}{3}(c_{12} + c_{23} + c_{31}), c_{44} = \frac{1}{3}(c_{44} + c_{55} + c_{66})$$

elastik sabitleri bu eşitliklerden elde edilebilir [103-105].

$c_{\alpha\beta}$ ile c_{ijkl} arasındaki bağıntılar ise Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. $c_{\alpha\beta}$ ile c_{ijkl}'nın indisleri arasındaki Voig bağıntıları

Tensör notasyon (ijveya kl)	11	22	33	23 veya 32	13 veya 31	12 veya 21
Matris notasyon (αveya β)	1	2	3	4	5	6

Çizelgeye bakıldığında örnek olarak c_{1112} yerine c_{16} alınabilir. Bu bağlantılar kullanılarak Eş. 4.10,

$$\sigma_\alpha = \sum_{\beta-1}^{6} c_{\alpha\beta}\, \varepsilon_\beta \tag{4.16}$$

biçiminde yazılır. Burada,

$$\sigma_\alpha = \sigma_{ij} \tag{4.17}$$

$$\varepsilon_\beta = \begin{cases} \varepsilon_{kl} \ , \ \beta \in \{1,2,3\}; \\ 2\varepsilon_{kl} \ , \beta \in \{4,5,6\}. \end{cases} \tag{4.18}$$

bağıntıları geçerlidir. Kübik kristaller için sadece üç tane bağımsız elastik sabiti (c_{11},c_{12}, c_{44}) olduğundan $c_{\alpha\beta}$ matrisinin özdeğerleri,

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= c_{11} + 2c_{12}\,, \\ \lambda_2 &= c_{11} - c_{12}\,, \\ \lambda_3 &= c_{44} \end{aligned} \tag{4.19}$$

özvektörleri de;

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= (\varepsilon_1,\ \varepsilon_1, \varepsilon_1, 0, 0, 0) \\ \varepsilon_2 &= (\varepsilon_2,\ \varepsilon_3, -\varepsilon_2, -\varepsilon_3, 0, 0) \\ \varepsilon_3 &= (0, 0, 0, 2\varepsilon_4\,, 2\varepsilon_5\,, 2\varepsilon_6\,) \end{aligned} \tag{4.20}$$

şeklinde olur.

Bir kristalin ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması durumunda yapı mekaniksel olarak kararlıdır. Kübik yapılar için, Born kararlılık kriteri olarak bilinen bu tanıma göre,

$$c_{11} > 0,\ \ c_{12} > 0,\ \ \ c_{44} > 0,\ \ c_{12} > c_{44},\ \ c_{11} + 2c_{12} > 0 \ ve \ c_{11} - c_{12} > 0 \tag{4.21}$$

olmalıdır [106]. Bulk (*B*), shear (kayma)($C = c_{44}$) ve tetragonal shear ($C' = (c_{11} - c_{12})/2$) modüllerinin hepsi pozitiftir. Genel olarak $B > C' > C$ dir. Tetragonal shear (C') modülü, hacim-korunumlu (volume conserving) tetragonal shear zorlanması altında kristalin gösterdiği tepkinin bir ölçüsüdür. Sertlik ölçüsünü belirleyen en önemli parametre, *C* (shear modülü)'dir. Bir malzemenin sertliği, onun yüzeyi üzerine başka bir malzemenin gerginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.

Bu çalışmada yapıların elastik sabitlerinin hesaplanmasında kristalin birim hücresinin hacmini koruyacak biçimde belirli ve küçük bir deformasyon uygulanmış ve enerjideki değişimden yararlanılarak elastik sabitler hesaplanmıştır. Bir zorlanma (strain) uygulanan kristalin toplam elastik enerjisi;

$$\Delta E = E_{top} - E_0 = \frac{V}{2}\sum_{i=1}^{6}\sum_{j=1}^{6} C_{ij}e_i e_j \tag{4.22}$$

eşitliğiyle ifade edilir [107, 108]. Burada *ΔE*, e=(e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6) ise strainden kaynaklanan enerji artışıdır. *V* ise birim hücrenin deformasyona uğramamış durumdaki hacmidir. *C*: elastik sabitleri matrisidir. Bir kübik sistem üç bağımsız elastik sabitine (C_{11}, C_{12}, C_{44}) sahip olduğu için, kübik sistemin ilkel örgü vektörleri;

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & a/2 & a/2 \\ a/2 & 0 & a/2 \\ a/2 & a/2 & 0 \end{pmatrix} \tag{4.23}$$

matrisi ile ifade edilir. Buradaki *a* örgü sabitidir. İlkel hücre vektörleri $a_i (i = 1, 2, 3, \dots)$ bir zorlanma altında,

$$\begin{pmatrix} a_1' \\ a_2' \\ a_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} * (I + \varepsilon) \tag{4.24}$$

eşitliği ile tanımlanan a_1, a_2, a_3 vektörleri ile yer değiştirir. Burada I birim matrisi, ε ise;

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix} \tag{4.25}$$

eşitliği ile verilen strain matrisidir. Kristale ortorombik bir zorlanma $e = (\delta, \delta, (1+\delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0)$ uygulandığında,

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C'\delta^2 + O(\delta^3) \tag{4.26}$$

biçiminde verilir. Burada,

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \tag{4.27}$$

ile verilen Shear (kayma) modülüdür. Eş. 4.26 ile beraber

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \tag{4.28}$$

eşitliği de kullanılarak C_{11} ve C_{12} hesaplanır. Buna benzer biçimde bir tri-axial shear zorlanması $e = (0,0,0,\delta,\delta,\delta)$ uygulandığı zaman,

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2}C_{44}\delta^2 \tag{4.29}$$

ifadesinden de C_{44} hesaplanabilir. Sabit basınç altında yapıya (δ,δ,δ,0,0,0) zorlanması uygulanırsa yığın modülü (B),

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2}B\delta^2 \tag{4.30}$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Ayrıca C_{11}ve C_{12}

$$C_{11} = \frac{3B - 4C'}{3} \tag{4.31}$$

$$C_{12} = \frac{3B - 2C'}{3} \tag{4.32}$$

eşitliklerinden de hesaplanabilir. Elastik sabitlerin hesaplanacağı başka bir yöntem ise hacmi koruyan zorlanma matrislerinin kullanılmasıdır [107, 109]. Bu hesaplamada, farklı zorlanmalara$(\delta)(0{,}01,\ 0{,}02,\ 0{,}03\ldots)$ karşılık gelen $\frac{\Delta E}{V}$ değişimi hesaplanır. Bu değişimin δ^2'ye göre grafiği çizilir. Bu grafikten yola çıkılarak doğrunun eğimi ve yukarıda verilen eşitlikler kullanılarak elastik sabitler hesaplanır.

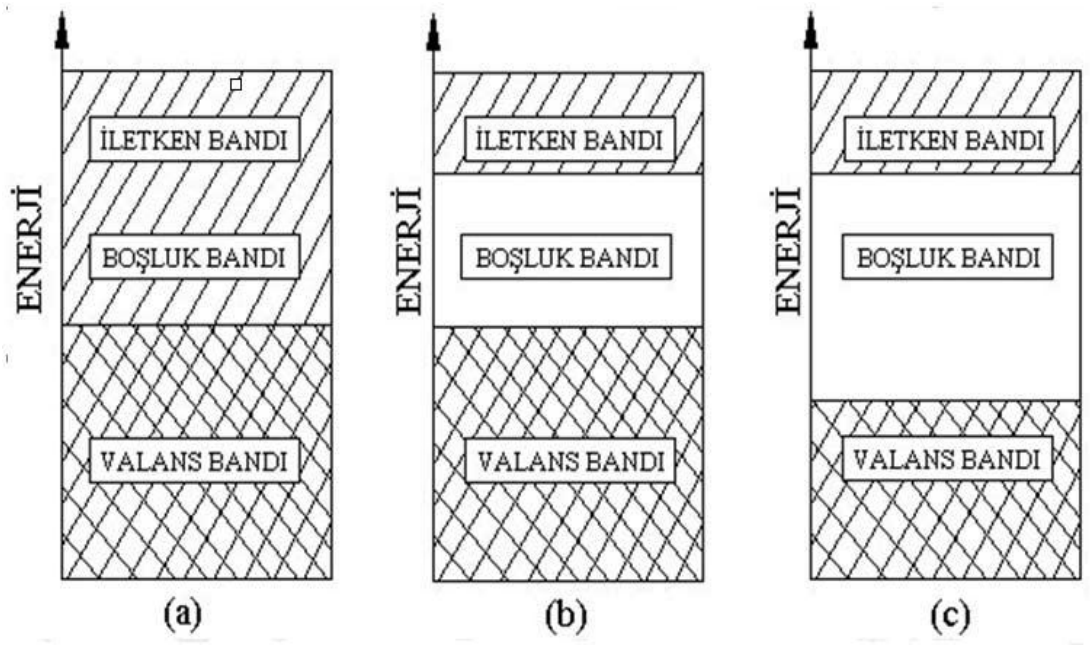
Katıların elastik özellikleri, atomlar arası potansiyeller, hal denklemleri, fonon spektrumları gibi birçok temel katıhal olayları arasında ilişki kurar. Hatta, bunlar, spesifik ısı, termal genleşme, Debye sıcaklığı ve Grüneisen sabiti ile de ilişkilidir. Elastik sabitlerinin bilinmesi, bir katının mekanik özellikleri ile ilgili birçok pratik uygulamaların temelidir. Bu uygulamalardan bazıları, bir dış (harici) yük altındaki davranış, termoelastik stres, iç zorlanma (internal strain), ses hızları ve kırılma tokluğu olarak sayılabilir [110].

4.3. Elektronik Bant Yapısı

Bir kristaldeki bant yapısı periyodik iyon potansiyelleri ile bant elektronları arasındaki etkileşme ile açıklanır [52].

İki atomun bir araya gelerek bir molekül oluşturması esnasında atomlar birbirlerinden uzakta iken bir atoma ait olan elektron yörüngelerden yalnızca birinde bulunabilir. Elektron her iki atomda da aynı yörüngede olduğunda bu yörüngede iki kez katlı yani aynı enerjiye sahip iki dalga fonksiyonu bulunur.

Atomlar birbirlerine yaklaşıp elektron dağılımları örtüşmeye başladığında bu iki dalga fonksiyonunun katlılığı ortadan kaybolur ve enerjileri farklı iki seviye meydana gelir. Birbirinden uzakta üç atom varken, her atomik seviye üç kez katlı yani aynı enerjili üç dalga fonksiyonuna sahip olur. Atomlar birbirlerine yaklaştırıldığında bu üç kez katlı seviyeler birbirinden ayrılır ve enerjileri farklı üç durum meydana gelir. Bu birbirinden uzakta olan N atomlu bir sistem için genelleştirilirse her bir elektron düzeyi N kez katlı olur ve atomlar birbirlerine yaklaştığında katlı enerjiler birbirinden ayrılarak sonlu bir enerji aralığına yayılır. Atomlar arası uzaklık büyükken N kez katlı olan bir atomik seviye, enerjileri farklı N tane sayıda seviyeye ayrılır. Sık aralıklarla dizilmiş bu N sayıda enerji seviyesi takımına enerji bandı denir [52].



Şekil 4.1. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri: (a) iletken, (b) yarı iletken, (c) yalıtkan

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi metallerde Fermi enerjisi (E_F) izinli bir bant içinde bulunur ve iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki boşluk yani yasak enerji aralığı hemen hemen yok denecek kadar küçüktür. Bundan dolayı elektriksel iletkenlikleri oldukça yüksektir. Yalıtkanlarda ise valans bandı elektronlar tarafından tamamıyla doldurulmuş olup bunun üzerindeki iletkenlik bandı tamamen boştur.

Bu iki bant birbirinden mertebesi 8-9 eV veya daha fazla olan bir E_g yasak enerji aralığı ile ayrılmıştır. E_F bu yasak enerji aralığında yer alır. Yalıtkanlarda bir elektronun yakınından geçebileceği izinli bir enerji seviyesi olmadığı için elektrik iletkenliği göstermezler. Metallerde ise birçok izinli durum bulunduğundan metaller elektrik iletkenliği gösterirler. Bir yarıiletkenin bant yapısı yalıtkanın bant yapısıyla aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı (0,15 - 4,7 eV) daha küçüktür. Bu yüzden valans bandından iletkenlik bandına elektron geçişi olabilir. Böylece elektron iletkenlik bandında birçok izinli enerji seviyesine sahip olduğunda yarıiletken elektriksel olarak iletken olur.

Bir kristalin bant yapısı, o malzemenin;

- Elektronik iletkenlik
- Optik özellikler (renkler dahil)
- Elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal distorsiyonlar (bozulmalar)
- Mekanik ve manyetik özellikler
- Katalitik aktiviflik (catalytic activity)

gibi elektronik, optik ve diğer birçok özelliğinin belirlenmesinde önemli rol oynar.

4.4. Durum Yoğunluğu

Basit bir kristal yapıda, birinci Brillouin bölgesinde seçilen $\vec{k}$ dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu durum yoğunluğu eğrisi (DOS) gösterir.

$$g(\omega) = \frac{1}{n\ d\ \Delta\omega} \sum_{j,k} \delta\Delta\omega\big(\omega - \omega(k,j)\big) \tag{4.33}$$

ifadesinden elde edilebilir. Burada,

$$\delta_{\Delta\omega}(\chi) = \begin{cases} 1\,, & \frac{\Delta\omega}{2} < \chi \leq \frac{\Delta\omega}{2} \text{ ise} \\ 0\,, & \text{diğer durumlarda} \end{cases} \tag{4.34}$$

şeklindedir. $\omega(k,j)$; $\vec{k}$ dalga vektörleri için fonon frekansları, j fonon modu, d dinamik matrisin boyutu, n ise dalga vektörlerinin sayısıdır. Toplama işlemi tüm $\vec{k}$ dalga vektörleri üzerinden yapılır. Hesaplamalar sonucunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda pikler meydana gelir. Bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını verir.

4.5. Fonon Dispersiyonu

Kuantumlanmış elemanter örgü titreşimleri dalga-parçacık karakterindedir. Burada parçacık özelliği ile adlandırılan bölüme fonon adı verilir. Fononlar bir kristaldeki titreşimleri termal (ısıl) olarak uyarırlar ve enerjileri $\hbar\omega$ katları şeklinde değişir [38]. Fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklar oldukları için aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda fonon bulunabilir. Kristalin belli bir sıcaklıkta termodinamik, mekanik, dinamik vb. özelliklerini belirlemek için fononların karakteristiklerini çok iyi bilmek gerekir.

Örgü dinamiğinin temel problemi kristaldeki titreşimin normal modlarını bulmaktır. Diğer bir ifadeyle örgü dinamiği fonon enerjilerini veya w frekanslarını $\vec{k}$ dalga vektörlerinin bir fonksiyonu olarak hesaplar. w ve $\vec{k}$ arasındaki bağıntıya dispersiyon (dağınım) bağıntısı denir. Örgü dinamiği dispersiyon bağıntısını iki farklı yolla bulur. Bunlardan birincisi kuantum-mekaniksel yaklaşım diğeri ise yarı-klasik yaklaşımdır [111].

4.5.1. Kuantum-mekaniksel yaklaşım

Kuantum-mekaniksel yaklaşımın kullanılmasıyla fononların dispersiyon bağıntıları doğrudan elde edilebilir. Burada esas problem, örgü titreşimleri için Schrödinger denkleminin çözümünü bulmaktır.

Normal modlar için yaratılma ve yok etme operatörleri fonon hamiltonyeninde kullanılır. Bu operatörlerin isimleri fononları yaratma ve yok etme etkilerinden dolayı gelmiştir. Kısaca kuantum-mekaniksel yaklaşımların bazı sonuçları şunlardır;

- Kristal içindeki atomlar mutlak sıfır sıcaklığında bile hareket ederler.
- Örgü titreşimlerin kuantum enerjisi $\hbar\omega$ ile verilir.
- Titreşimin normal modlarının enerjisi $\hbar\omega$'nın tam katlarıyla değişir.
- Atom titreşimlerinin genlikleri kuantize edilir ve $\hbar\omega$ biriminin katlarıyla değişebilir.

4.5.2. Yarı-klasik yaklaşım

Herhangi bir atomun klasik hareketi Newton kanunlarıyla açıklanabilir. Formal olarak *t* zamanında atomun konumu *r(t)* ise, herhangi bir *t* anında;

$$\frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{m}\nabla\varphi(r,t) \tag{4.35}$$

şeklindedir. Burada *m*, atomik kütle ve $\varphi(r,t)$, atomun ani potansiyel enerjisidir. Bu potansiyel enerji atomun kristal içindeki diğer atomlarla etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Yarı-klasik yaklaşım harmonik yaklaşımla sınırlandırılmıştır. Bu durumda $\varphi(r,t)$ potansiyel enerjisinin Taylor serisine açılımında dördüncü kuvvetler ihmal edilmiştir. Hooke kanununa göre atom üzerine etkiyen kuvvet denge konumundaki yer değiştirmesiyle doğru orantılı olacaktır. Ayrıca yarı-klasik yaklaşım, kuantum mekaniğinin kullandığı örgü titreşimlerinin kuantize olması postülasını da kullanır.

5. MALZEME VE KULLANILAN YÖNTEM

5.1. Giriş

1983 yılında De Groot ve arkadaşları [112] tarafından NiMnSb yarı-Heusler alaşımında yarı-metalik ferro-manyetizmanın bulunmasıyla Heusler ve yarı-Heusler alaşımların önemi daha da artmıştır. NiMnSb gibi Heusler alaşımlar başlangıçta ilgiyi üzerlerinde toplamış olmalarına rağmen son yıllarda bu ilgi tam Heusler alaşımlar olarak bilinen ve temel olarak Co_2MnAl gibi Co ve Mn içeren bileşiklere kaydı. Çünkü bu malzemeler (her biri tek bir kimyasal elementle doldurulan dört fcc alt örgüyü içerir) aynı anda yarıiletkenler üzerinde büyüme ve yüksek Curie sıcaklıklarını bir araya getirirler.

Yarı-Heusler tipi alaşımlar bir spin yönünde bant aralığına sahipken diğer spin yönünde ise metalik özellik gösterirler. Bu özellik spin-kutuplu taşıma için çok ideal bir özelliktir. Spin-kutuplu sistemler, uygulanan manyetik alana çok duyarlı olduğundan bu sistemlerde özdirenç manyetik alanla değişmektedir. Bu tür malzemelerin potansiyel kullanım alanları çok fazladır.

Manyetik sensörler, manyetik hafızalar, spintronik, spin-elektronik uygulama alanlarından bazılarıdır. Son zamanlarda ‘yük’ yerine ‘spin’ esaslı bir elektronik türü olarak birçok gelişme kaydedilen magneto-elektronik alanında da Heusler tipi alaşımlar kullanılmaktadır. Heusler tipi alaşımların yarı-metalik ferromagnet olması spin elektronik cihazların üretilebilmesi için ideal bir malzeme grubu olarak gündeme gelmektedir. Ayrıca Heusler tipi alaşımlar tünelleme manyetik direnç (TMR), polarize ışık yayan LED ve spin enjeksiyon cihazlarının üretiminde de kullanılmaktadır.

Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) alaşımlarının hesaplanan örgü sabitleri, elektronik bant yapıları, elastik sabitleri ve titreşim özellikleri daha önce yapılan teorik ve deneysel çalışmalarda incelenmiştir [6-35, 113-125].

Heusler tipi alaşımların Curie sıcaklıklarına (T_c) basıncın etkisi Cu_2MnAl, Ni_2MnZ (Z=Al, Ga, Sn ve Sb), Au_2MnAl ve Pd_2MnZ (Z=Sn, Sb) alaşımları için çalışılmıştır [126-129]. Bu çalışmalar sonucunda, basıncın artmasıyla Curie sıcaklığının da lineer olarak arttığı tespit edilmiştir.

Birkaç manganez alaşımı için değişim etkileşmesinin inter-atomik mesafelere etkisi Shirakawa [128] tarafından incelenmiştir. Alaşımların geleceğin elektronik cihazlarında ve spintronik alanındaki uygulamaları Zutic [130] tarafından sınıflandırılmış ve bu alaşımların spin-polarize akımlarını nasıl ilettiği incelenmiştir.

Son yıllarda Heusler tipi alaşımların manyetik özelliklerinin incelenmesi konusunda birçok çalışmalar yapılmıştır. Magnetorezistans (MR) ölçümleriyle alaşımların manyetik alandaki davranışı karakterize edilmiştir [131]. Co_2MnGe alaşımının üretimi ve x-ışınları ile karakterizasyonu Geiersbach [113] ve Miyamoto [132] tarafından yapılmıştır. Aynı alaşımın yüzey özellikleri ise Galanakis [124] tarafından incelenmiştir.

5.2. Heusler Tipi Alaşımların Manyetik Özellikleri

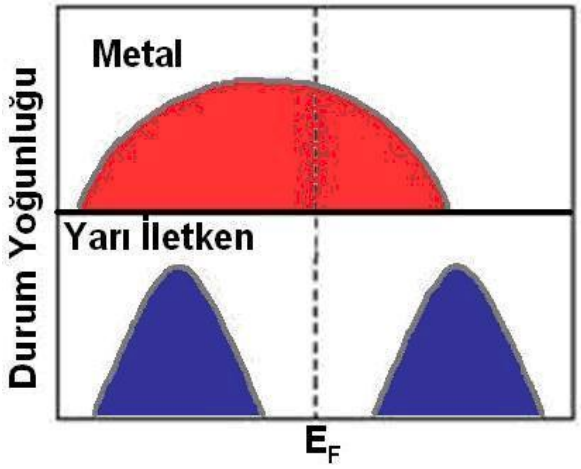
Heusler alaşımların birçoğu 200 K ile 1100 K arasında değişen Curie sıcaklıkları ile ferromanyetik olarak düzenlenen ferromanyetik malzemeler olduğundan uygulanan zayıf manyetik alanlarda doyuma ulaşırlar.

Heusler tipi alaşımların manyetik özellikleri üzerinde 3d (X) ve sp (Z) atomlarının önemini açıklamak için manyetik ve diğer ölçümler dörtlü Heusler alaşımlar üzerinde yaygın bir şekilde uygulandı [133]. sp elektron yoğunluğunun hem manyetik momentin oluşumu hem de manyetik düzen tipi etkisinin, manyetik özelliklerin saptanmasında önemli rol oynadığı tespit edildi.

Yarı-metalik ferromanyetler ifadesinin çıkış noktası bu malzemelerin özel elektronik yapılarından kaynaklanır. Bir yarı-metalik ferromagnet hem metalik hem yalıtkan veya yarıiletken özelliklere sahip olan malzeme olarak ifade edilir.

Bu malzemelerin temel karakteristiği ise iki spin bandının tamamen farklı bir davranışa sahip olmasıdır [3]. Şekil 5.1'e bakıldığında yukarı-spin bandı tipik metalik davranış gösterirken, aşağı spin bandı ise yarıiletkendir. Bu nedenle Fermi seviyesinde spin polarizasyonu %100 dür.

Yarı-metalik ferromanyetler bu özelliğinden dolayı oldukça büyük öneme sahiptir. Çünkü yarı-metalik ferromanyetler spin-elektroniği (spintronik) cihazlarındaki uygulamalar için ideal malzemelerdir [28].



Şekil 5.1. Metal ve yarıiletkenler için durum yoğunluğunun şematik gösterimi

Malzeme B gibi bir dış manyetik alana konulursa M mıknatıslanmasını kazanır. Malzeme içerisindeki $B_{iç}$ manyetik alanı,

$$B_{iç} = M + \mu_0 M \tag{5.1}$$

şeklindedir. Malzeme aşırı iletken ise $B_{iç}$ sıfır olacaktır. Buradaki M manyetizasyonu, manyetik bir malzemenin birim hacimdeki manyetik momenti olarak tanımlanır. Bu tanımdan hareketle birim hacimdeki manyetik duygunluk ise,

$$\chi = \frac{M}{B} \tag{5.2}$$

şeklindedir [134]. Manyetik duygunluk malzemenin türünü tayin etmede belirleyici bir niceliktir.

Aynı boyutlara sahip değişik malzemelerden yapılmış bir takım çekirdeklerin bir bobin içine sırayla yerleştirilmeleri durumunda, çekirdeklerden geçecek manyetik kuvvet çizgilerinin sayıları her bir malzeme için farklı değerde olacaktır. Bundan dolayı manyetik geçirgenlik herhangi bir malzemeden manyetik kuvvet çizgilerinin ne ölçüde kolaylıkla geçtiğini gösteren bir parametredir ve μ ile gösterilir [135]. Manyetik geçirgenlik ferromanyetik bir malzemede sabit değildir. Eğer bir mıknatıslanma eğrisinde manyetik alan şiddeti büyük ise manyetik geçirgenlik küçük, manyetik alan şiddeti küçük ise manyetik geçirgenlik büyük olacaktır.

Ferromanyetik malzemelerin önemli bir özelliği de manyetik alana maruz bırakıldıklarında şekil değişimine uğrayabilmeleridir. James Joule tarafından bu özellik 1842 yılında Ni numunesi üzerinde deneyler yaptığı sırada tespit edilmiştir [136].

Ferromanyetik malzemelerin kristal yapısı domain olarak isimlendirilen bölgelerden oluşmaktadır. Domainlerin her biri homojen manyetik kutuplanmış bölgelerdir. Numuneye bir manyetik alan uygulandığında domainler arasındaki sınırlarda bir kayma olur ve domainler dönerler. Bu kayma ve dönme etkisi malzemenin boyutlarında bir değişiklik meydana getirir ve bu durum manyetik alanla şekil değişimi olarak adlandırılır.

Spinleri S olan ve birim hacimde N sayıda iyonların oluşturduğu bir paramagnet olduğunu varsayalım. Manyetik momentleri birbirine paralel olmaya zorlayan bir etkileşim mümkünse bu durumda bir ferromagnet meydana gelecektir. Böyle bir etkileşmenin varlığı kabul edilsin ve buna değiş-tokuş alanı densin. Bu alana moleküler alan veya Weiss alanı da denir. Isısal etki değiş-tokuş alanının yönlendirme etkisine zıt yönde olur ve yüksek sıcaklıklarda spin düzenini yok eder. Bu alanın büyüklüğü 10^3 T büyüklüğüne kadar çıkabilir.

Manyetik her atomun manyetizasyon ile orantılı bir alan etkisinde olduğu düşünülürse,

$$\vec{B}_E = \lambda \vec{M} \tag{5.3}$$

bağıntısı elde edilir. Burada λ sıcaklıkla değişmeyen bağımsız bir sabittir. İşte böyle bir malzeme için kalıcı manyetizasyonun kaybolduğu sıcaklığa T_c yani Curie sıcaklığı denir [137]. T<T_c olan düzenli ferromanyetik faz ile T>T_c olan düzensiz paramanyetik fazı birbirinden ayırır.

5.3. Quantum-Espresso (Q-E) Programı

S. Baroni ve arkadaşları [138] tarafından geliştirilen Quantum-Espresso programı, kristal yapıdaki metaller ve yalıtkanların, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle YFT içerisinde düzlem-dalga baz setlerini, klasik (Hamann-Schlüter-Chiang) [111] ve Vanderbilt [139] ultrasoft pseudopotansiyelleri kullanarak, elektronik bant yapısını, elektronik durum yoğunluğunu ve toplam enerjiyi hesaplayan bir programdır [56].

Q-E programı, periyodik örgü korları ve diğer valans elektronlarının oluşturduğu potansiyel içindeki bir valans elektron için, öz-uyum'dan K-S denklemlerini çözer. K-S denklemleri, orbitalleri sınırlı bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir ve bu işlem iterasyon tekniğiyle çözülen öz değer problemini kolaylaştırır.

Program, katının nokta grup simetrisini yük yoğunluğu ve toplam enerjiyi hesaplamak için gerekli olan işlem sayısına indirger.

Bu niceliklerin hesabı, yapısal (örgü sabitleri, yığın modülü ve elastik sabitleri) ve dinamiksel (fonon frekansları) özelliklerini, yapısal faz geçişlerini ve katı üzerindeki basınç etkilerini açıklamaya olanak sağlar.

Hesaplamalarda kullanılan GGY, deneysel bir parametreye ihtiyaç duymadan değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini ifade eder. Bu yaklaşım kovalent ve metalik sistemler için oldukça iyi sonuçlar verir. K-S denklemleri ile YFT formülasyonu içinde etkileşen bir elektronik sistemin toplam enerjisi,

$$E_{tot} = -\frac{1}{2}\sum_i \int \psi_i{}^*(\vec{r})\nabla^2\,\psi_i(\vec{r})d\vec{r} + \int n(\vec{r})\,V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2}\int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}'$$
$$+ \int n(\vec{r})\,\varepsilon_{xc}\big(n(\vec{r})\big)d\vec{r} \qquad (5.4)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $n(\vec{r})$ elektronik yük yoğunluğu, $V_{ext}(\vec{r})$ ise dış potansiyeldir. ε_{xc} terimi GGY'nın içinde bulunan değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve yoğunluğun bir fonksiyonudur. Q-E kodları, yük yoğunluğunu ve bunun sonucunda toplam enerjiyi hesaplamak için K-S denklemlerinin $\psi_i(\vec{r})$ ile çarpımı formülü kullanılır.

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2}\int \frac{n(\vec{r}')n(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r})\left[\varepsilon_{xc}\big(n(\vec{r})\big) - \mu_{xc}\big(n(\vec{r})\big)\right]d\vec{r} \qquad (5.5)$$

$\psi_i(\vec{r})$ için K-S denklemleri, tek-elektron için Schrödinger denklemine özdeştir. Burada dış potansiyel, diğer bütün denklemlerin çözümleri üzerinde öz-uyum ifadesine bağlıdır. Bu denklemlerin çözümleri iterasyon ile belirlenir. Keyfi bir $V_{gir}^0(\vec{r})$ iç potansiyel ile iterasyon başlatılarak aşağıdaki yol izlenir.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{gir}^{(n)}(\vec{r})\right]\psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{(n)}\psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \qquad (5.6)$$

$$n^n(\vec{r}) = \sum\left|\psi_i^{(n)}(\vec{r})\right|^2 \qquad (5.7)$$

$$V_{çık}^n(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n^{(n)}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' + \mu_{xc}\left(n^{(n)}(\vec{r})\right) \qquad (5.8)$$

Bu çözümlerden $\left(V_{gir}^{n+1}\right)$ şeklinde yeni bir başlangıç potansiyeli oluşturulur. Öz-uyum potansiyel (V_{SCF}) ifadesine yaklaştırılırsa bu ifade V_{gir} = $V_{çık}$ potansiyeline eşittir. En basit iterasyona ise V_{gir}^{n+1}'in $V_{çık}^{n}$'a eşit olduğu durumda ulaşılır. Bu durumda problem kararsız bir yapıya dönüşür ve öz-uyumlu olmayan çözüme ulaşılır. Bundan dolayı en yaklaşık çözüm,

$$V_{gir}^{(n+1)} = (1-\beta)V_{gir}^{(n)} + \beta V_{çık}^{n} \tag{5.9}$$

şeklinde giriş ve çıkış potansiyellerinin karışımıdır. Burada β, 0 ile 1 arasında bir sayıdır. Bu parametre küçük sistemler için büyük tutulmalıdır ($\cong$ 0,7).

Bu program;

- Taban durum enerjisi ve tek-elektron (K-S) orbitallerinin hesaplanmasında,
- Atomik kuvvetlerin, basınçların, yapısal kararlı durumların belirlenmesinde,
- Taban-durum Born-Oppenheimer yüzeyindeki moleküler dinamik çalışmalarında,
- Kararsız-hücre moleküler dinamik çalışmalarında,
- Metaller için elektron-fonon etkileşme katsayısı hesaplamalarında,
- Gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplamalarında,
- Üçüncü mertebeden harmonik olmayan fonon ömrü hesaplamalarında,
- Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi kullanarak fonon frekansları ve genel bir dalga vektöründeki öz vektörlerin hesaplanmasında,

çok başarılı sonuçlar vermektedir.

5.4. Q-E Programının Çalıştırılması

Her bir hücre başına n tane elektron içeren N hücreli periyodik bir sistem düşünelim. Bu sistem için öz-uyum döngüsünün her bir iterasyonunda, K-S denklemleri sabit bir potansiyelde çözülmelidir. Bu problem sınırlı baz seti üzerindeki öz değer problemine dönüştürülebilir.

Q-E kodları arasında sayılan ntyp: kristal yapı içerisindeki farklı tipteki atomların sayısını, nat: birim hücre içerisindeki atom sayısını, Ω: birim hücre hacmini ve $\vec{R}$: örgü vektörü, periyodik bir kristali tarif eder. Her bir atom bir valans yükü, $Z_{\mu(s)}$ ve PP ile karakterize edilir [56].

Bloch teoremi, Brillouin bölgesi içindeki $\vec{k}$-vektörleri ile elektronik durumların sınıflandırılmasına izin verir. Ayrıca dalga fonksiyonları sonlu bir düzlem dalga baz setiyle genişletilebilir. Npw: düzlem dalgaların sayısını ifade eder. Kesme kinetik enerjisi (E_{cut}) ve kullanılan düzlem dalgalar (PW) arasındaki ilişki,

$$\frac{1}{2}|k+G|^2 \leq E_{cut} \tag{5.10}$$

şeklindedir. Burada E_{cut} dalga fonksiyonunun büyüklüğünü sınırlayan terimdir. Verilen bir $\vec{k}$ için K-S denkleminin çözümü, npw boyutundaki öz değer denkleminin çözümüne eşittir. E_{cut} , $\vec{k}$'dan bağımsız olarak belirlenir ve dolayısıyla npw, $\vec{k}$'nın bir fonksiyonudur. Yerel olmayan dağılımdan, yerel bir terimi PP matris elemanının içindeki en son terim ayırır. Matris elemanların tam olarak ifadesi PP'nin tipine bağlıdır. Her bir iterasyonda yük yoğunluğunu $n(\vec{r})$'yi hesaplamak için, değişik noktalar üzerinden toplam alınır. Bu teknik özel noktalar tekniği olarak bilinir. Birinci Brillouin bölgesi içindeki bütün noktalar,

$$n(\vec{r}) = \sum_{k\epsilon IBZ} \sum_{\mathrm{v}} \omega_{\vec{k}} \left|\psi_{\mathrm{v}}(\vec{r};\vec{k})\right|^2 \tag{5.11}$$

eşitliği ile belirtilen anti simetrik yük yoğunluğudur. Burada $\omega_{\vec{k}}$, Brillouin bölgesi içindeki bütün noktaların sayısına eşittir. Simetrize işlemi yapıldığında,

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{N_s} \sum_{m=1}^{N_s} n\left[(s^m)^{-1}\,\vec{r} - f^m\right] \tag{5.12}$$

denklemi elde edilir. Burada $(\mathrm{s}^{\mathrm{m}}|\mathrm{f}^{\mathrm{m}})$, kristalin örgü grubunun N_s simetrik operatörleridir. Yük yoğunluğunu hesaplamanın etkili bir yolu hızlı fourier geçişini (HFG) kullanmaktır. Bu işlem için $\vec{G}$ uzayında,

$$\vec{G}_{m_1,m_2,m_3} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3 \tag{5.13}$$

şeklinde bir örgü girilir. Burada $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ters örgü vektörleridir ve

$$m_1 = -\frac{N_1}{2}, \dots, \frac{N_1}{2} - 1; m_2 = -\frac{N_2}{2}, \dots, \frac{N_2}{2} - 1; m_3 = -\frac{N_3}{2}, \dots, \frac{N_3}{2} - 1 \tag{5.14}$$

şeklindedir. Birim hücrenin büyüklüğü gerçek uzayda bir örgü noktasını,

$$\vec{\sigma}_{m_1,m_2,m_3} = \frac{m_1 - 1}{N_1}\vec{a}_1 + \frac{m_2 - 1}{N_2}\vec{a}_2 + \frac{m_3 - 1}{N_3}\vec{a}_3 \tag{5.15}$$

şeklinde tanımlar. Burada $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ üç temel öteleme vektörüdür ve

$$m_1 = 1, \dots, N_1; \quad m_2 = 1, \dots, N_2; \quad m_3 = 1, \dots, N_3 \tag{5.16}$$

olarak verilir. N_1, N_2 ve N_3 tam sayıları, gerçek uzayla ters uzay arasında bir ilişki kurar. $\vec{G}$ uzayında verilen bir fonksiyon $f\,(m_1, m_2, m_3) = f\left(\vec{G}_{m_1,m_2,m_3}\right)$ noktaları üzerinde tanımlıdır.

Bu fonksiyonun 3-boyutlu Fourier geçişleri (3D-HFG),

$$f(m_1, m_2, m_3) = \sum_{\ell_1}\sum_{\ell_2}\sum_{\ell_3} f(\ell_1, \ell_2, \ell_3)\, e^{i2\pi\ell_1 m_1/N_1}\, e^{i2\pi\ell_2 m_2/N_2}\, e^{i2\pi\ell_3 m_3/N_3} \tag{5.17}$$

ile elde edilebilir. Bu fourier geçişleri; yük yoğunluğunu hesaplamak için, ters uzaydaki $\psi_{\mathrm{v}}\left(m_1, m_2, m_3, \vec{k}\right)$ örgüleri üzerindeki $\psi_{\vec{\mathrm{k}},\mathrm{v}}(\vec{k})$ K-S orbitallerini hesaplar.

Daha sonra bir HFG fourier geçişi ile birini düz uzaya dönüştürür. Böylece dalga fonksiyonunun karesi ve toplam yük hesaplanır.

Programda giriş parametreleri herhangi bir dosyadan okunur ve başka parametreler hesaplanır. Bu parametreler arasında düz ve ters örgüler, $\vec{k}$ vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan PP olarak sayılabilir. Hamiltonyenden, Hartree değiştokuş potansiyeli küçük bir kesme enerjisinde elde edilir. Bu işlem farz edilen herhangi bir başlangıç dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu ön hazırlıktan sonra öz-uyum döngüsü, potansiyelin yakınsamasına kadar tekrarlanır. Her bir iterasyon yardımıyla toplam enerji hesaplanır. c-bands işlemi iterativi köşegenleştirmek için cegter işlemini kullanır. Bundan sonra Hψ çarpımını hesaplamak için h-psi işlemi çağrılır. Son olarak ise; öz-uyum potansiyeli, K-S dalga fonksiyonları ve bunların öz değerleri ek analizler için disk hafızasına alınır [56].

6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

6.1. Giriş

Bu tez çalışmasında, Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) Heusler tipi alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak hesaplandı [4]. Pseudo-potansiyeller; Co_2MnAl, Co_2MnGa, Co_2MnGe, Co_2MnSi alaşımları için Perdew-Burke-Ernzerhof [5] tarafından önerilen form içinde Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) uygulanarak kullanıldı. Kohn-Sham tek parçacık fonksiyonları bir düzlem dalga seti içinde genişletildi. Hesaplamalar, Kohn-Sham denklemlerinin öz-uyumlu çözümü, indirgenemez Brillouin bölgesinde özel $\vec{k}$-noktaları kullanılarak ve 40 Ryd'lik kesme enerjisi değeri alınarak yapıldı. Örgü sabitlerinin hesaplanması sırasında $\vec{k}$-uzayında integraller alınırken Monkhorst-Pack tipi özel noktalar üzerinde toplama işlemi uygulandı [95]. Bu hesaplama Fermi yüzeyine kadar Smearing Tekniği ile yapıldı. Örgü dinamiği özellikleri, öz-uyumlu yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon kuramı çerçevesinde incelendi. 8 dinamik matris, 12x12x12 $\vec{k}$-noktası takımı kullanılarak hesaplandı. Daha sonra bu matrisler, Fourier-interpolasyon yapılarak fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrilerinin elde edilmesinde kullanıldı. Söz konusu eğrilerden, Co_2MnAl, Co_2MnGa, Co_2MnGe, Co_2MnSi alaşımlarının titreşimsel özellikleri hakkında bilgiler elde edildi. Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) Heusler tipi alaşımlarının fonon dispersiyon, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri hesaplanarak temel simetri yönleri boyunca çizildi.

6.2. Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) Heusler Tipi Alaşımlarının Yapısal Özellikleri

Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) alaşımları $L2_1$ tipi kübik yapıdadır ve birim hücresi, Co atomu için (0, 0, 0) ve (1/2, 1/2, 1/2), Mn atomu için (1/4, 1/4, 1/4) ve X atomu için (3/4, 3/4, 3/4) noktalarında bulunan dört tane iç-içe girmiş fcc alt örgüsü şeklindedir. Alaşımların denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, farklı örgü sabiti değerlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplandı.

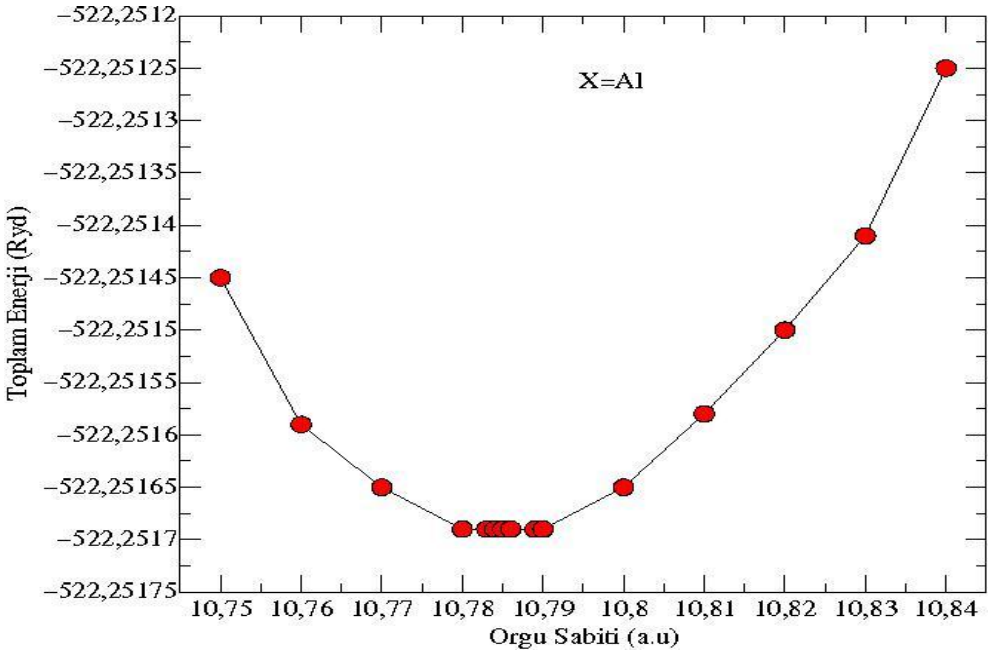
Murnaghan denkleminden [101] yararlanılarak malzemelerin örgü sabitleri elde edildi. Ayrıca Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'te dört kristalin $L2_1$ fazında iken 40 Ryd kesme enerjisinde örgü sabitlerine karşılık toplam enerji grafikleri çizilerek gösterildi. Hesaplanan örgü sabitleri (α_0), toplam manyetik momentleri (μ_B), yığın modülleri (B) ve yığın modüllerinin basınca göre birinci türevleri (B') Çizelge 6.1'de diğer teorik ve deneysel çalışmalarla birlikte karşılaştırmalı olarak sunuldu.

Örgü sabiti değerleri, Co_2MnAl için 5,707 Å, Co_2MnGa için 5,724 Å, Co_2MnGe için 5,753 Å ve Co_2MnSi için 5,633 Å olarak hesaplandı. Hesaplanan örgü sabiti değerleri, Co_2MnAl için % 0,73, Co_2MnGa için % 0,72, Co_2MnGe için % 0,06 ve Co_2MnSi için % 0,10 hata ile deneysel değerlerden sapma göstermektedir.

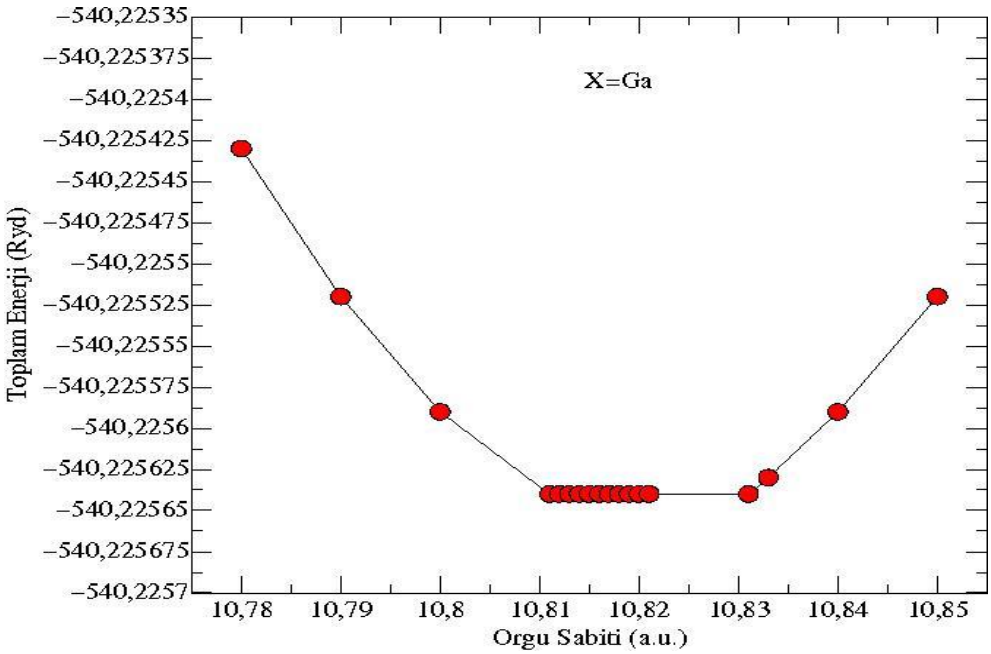
Ayrıca Bulk modülü değerleri, Co_2MnAl için 181,3 GPa, Co_2MnGa için 186,7 GPa, Co_2MnGe için 191,4 GPa, Co_2MnSi için 212,8 GPa olarak hesaplandı. Hesaplanan Bulk modülleri, Co_2MnGe için % 1,80 ve Co_2MnSi için % 0,56 hata ile deneysel değerlerden, Co_2MnGa için ise % 6,18 hata ile teorik değerden sapma göstermektedir. Co_2MnAl için daha önce deneysel veya teorik bir çalışma yapılmadığından kıyaslama yapılamamıştır.

Çizelge 6.1. Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) alaşımları için örgü sabitleri(α_0), toplam manyetik momentleri (μ_B), yığın modülleri (B) ve yığın modüllerinin basınca göre birinci türevleri (B'); hesaplanan, teorik ve deneysel değerleri

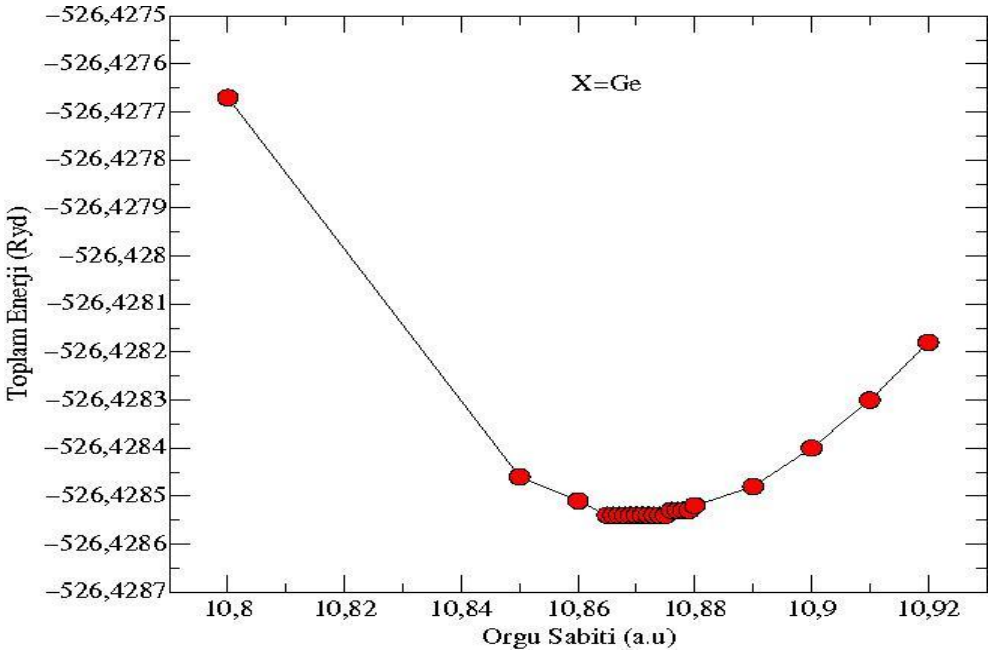
Malzeme	**Referans**	**α_0 (Å)**	**M_t (μ_B)**	**B (GPa)**	**B'**
Co_2MnAl	Bu çalışma	5,707	4,06	181,3	4,43
	Deneysel [9]	5,756	4,01	-	-
	Deneysel [13]	5,749	4,04	-	-
	Deneysel [19]	5,756	4,04	-	-
	Teorik [19]	5,586	-	-	-
	Teorik [27]	5.726	-	-	-
Co_2MnGa	Bu çalışma	5,724	4,16	186,7	4,35
	Deneysel [9]	5,770	4,05	-	-
	Deneysel [11]	5,766	4,05	-	-
	Deneysel [13]	5,767	4,05	-	-
	Deneysel [19]	5,771	4,08	-	-
	Teorik [11]	5,724	4,08	199	-
	Teorik [19]	5,586	-	-	-
	Teorik [35]	5,710	4,09	-	-
Co_2MnGe	Bu çalışma	5,753	5,01	191,4	4,54
	Deneysel [9]	5,743	5,11	-	-
	Deneysel [13]	5,749	4,93	-	-
	Deneysel [19]	5,745	5,07	-	-
	Deneysel [28]	5,740	5,11	188	-
	Teorik [19]	5,618	-	-	-
	Teorik [35]	5,729	4,99	-	-
Co_2MnSi	Bu çalışma	5,633	5,00	212,8	4,680
	Deneysel [9]	5,654	5,07	-	-
	Deneysel [13]	5,645	4,90	-	-
	Deneysel [19]	5,655	5,06	-	-
	Deneysel [23]	5,639	5,00	214	4,674
	Deneysel [28]	5,650	5,01	226	-
	Teorik [19]	5,523	-	-	-



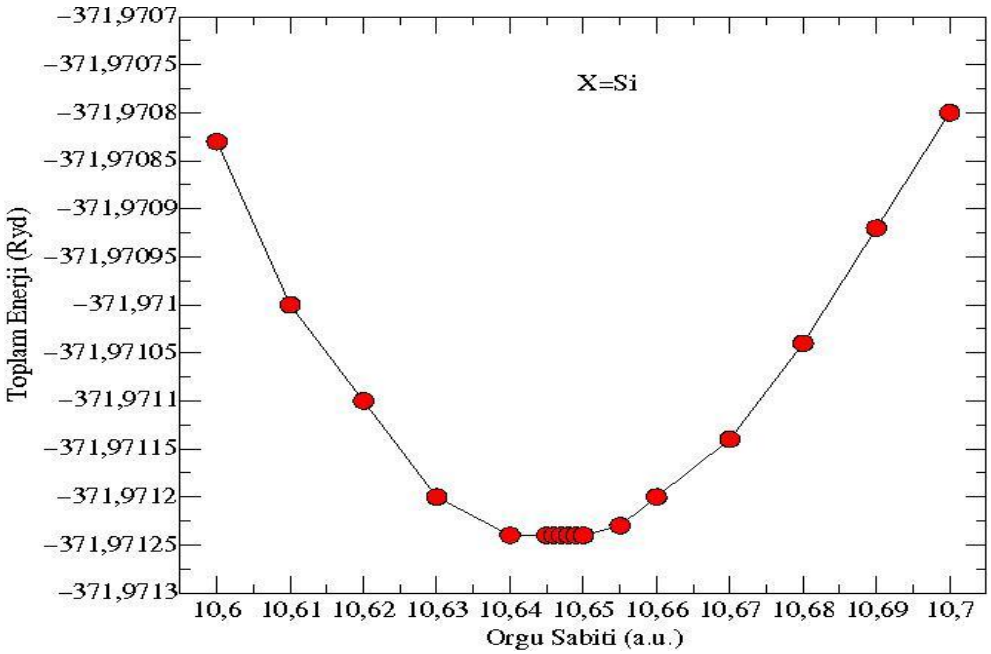
Şekil 6.1. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnAl alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi



Şekil 6.2. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGa alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi



Şekil 6.3. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGe alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi



Şekil 6.4. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnSi alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi

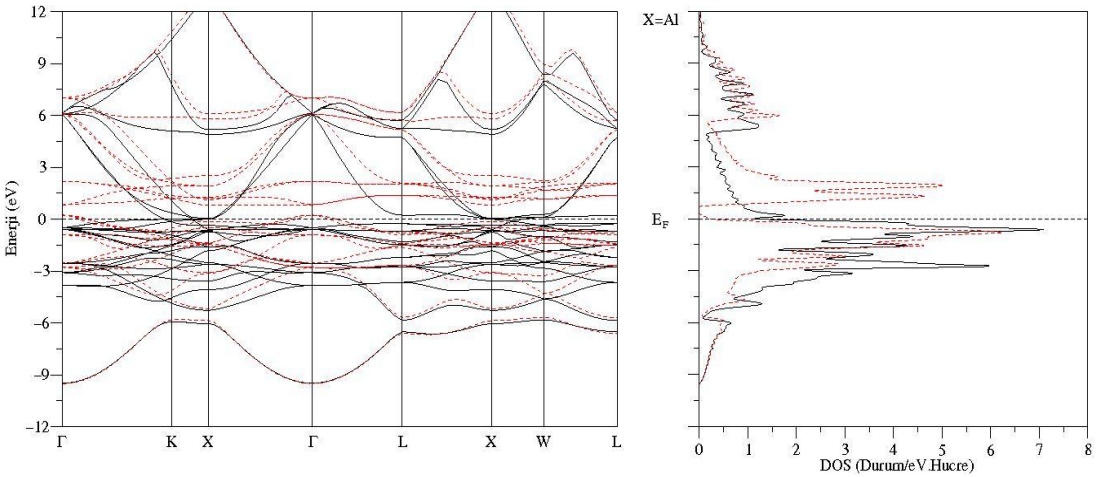
6.3. Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) Heusler Alaşımlarının Elektronik Bant Yapısı

Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) alaşımları için denge konumunda elde edilen örgü sabitleri kullanılarak yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunluğu eğrileri 40 Ryd'lik kesme enerjisinde elde edildi. Elde edilen bu eğriler Co_2MnAl, Co_2MnGa, Co_2MnGe ve Co_2MnSi alaşımlarının $L2_1$ kristal yapısında spin-yukarı ve spin-aşağı yöneliminde sırası ile Şekil 6.5, Şekil 6.7, Şekil 6.9, Şekil 6.11'de gösterildi. Ayrıca bu Heusler alaşımlarının $L2_1$ kristal yapısında spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrileri de Şekil 6.6, Şekil 6.8, Şekil 6.10, Şekil 6.12'de sırası ile gösterildi.

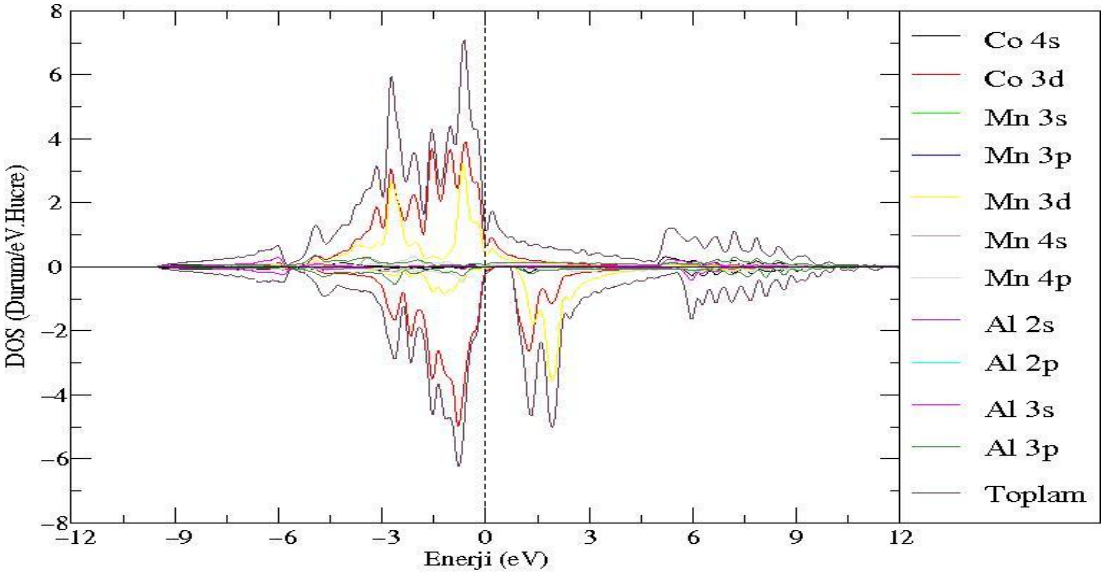
Fermi enerji değerleri, Co_2MnAl alaşımı için 14,3605 eV, Co_2MnGa alaşımı için 15,0200 eV, Co_2MnGe alaşımı için 14,4676 eV ve Co_2MnSi alaşımı için 15,3917 eV olarak hesaplandı. Fermi enerjileri tüm simetri yönleri boyunca hesaplanan bant enerjilerinden çıkarıldı ve $E_F = 0$ olarak alındı. Hem spin-aşağı hem de spin-yukarı durumlar için -8 ile -12 eV arası en düşük enerjili bantları Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) alaşımlarının X elementlerinin s ve p orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. Kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden spin aşağı durumunda Co_2MnAl, Co_2MnGa, Co_2MnGe ve Co_2MnSi alaşımlarının sırasıyla -0,76 eV, -0,72 eV, -1,07 eV ve -1,28 eV civarında, spin yukarı durumunda ise -0,6 eV, -0,72 eV, -1,07 eV ve -1,13 eV civarındaki keskin tepelerin Co ve Mn atomlarının 3d orbitallerindeki elektronların sağladığı açıkça görülmektedir. Spin aşağı durumlarda Fermi enerjisinin üzerinde yaklaşık 1 eV ve 1,9 eV bölgesinde tüm alaşımlar için iki keskin tepe bulunmaktadır. Bunlar Co ve Mn atomlarının 3d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır.

İncelenen Heusler alaşımlarından Co_2MnGe ve Co_2MnSi alaşımlarının spin aşağı yöneliminde yasak enerji aralığı bulunmaktadır. Bu yasak enerji aralığı Co_2MnGe için 0,50 eV, Co_2MnSi alaşımı için ise 0,75 eV olarak hesaplandı. Bu değerler Picozzi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Co_2MnGe için 0,54 eV, Co_2MnSi alaşımı için ise 0,81 eV olarak bulunmuştur [28].

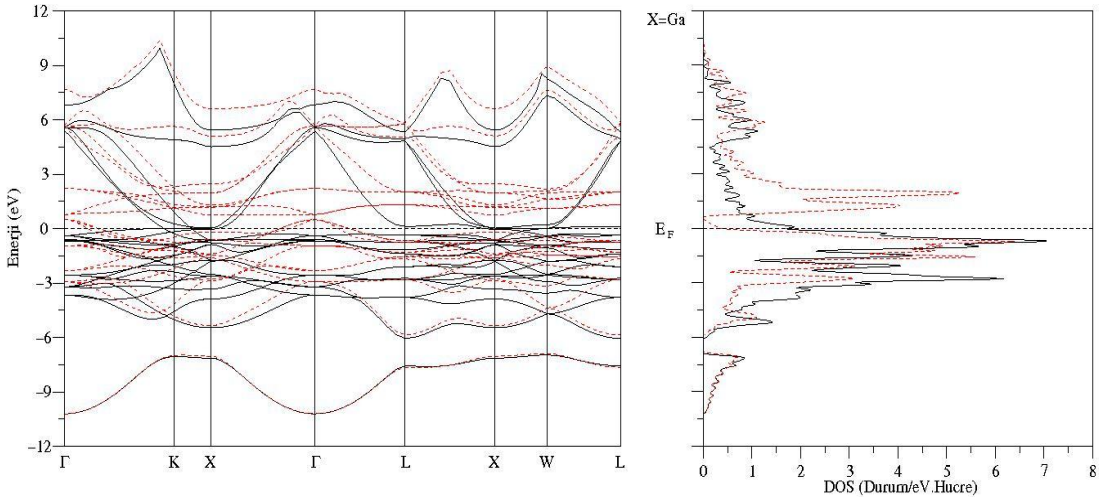
Elektronik bant yapılarının spin yukarı durumlar için metalik spin aşağı durumlar için yarıiletken davranış göstermesinden dolayı Co_2MnGe ve Co_2MnSi alaşımlarının yarı metalik özellik gösterdiği söylenebilir. Ancak Co_2MnAl ve Co_2MnGa alaşımlarının toplam durum yoğunluğu eğrilerinde, Fermi düzeyinin sonlu bir enerjiye sahip olmasından dolayı metalik özellik gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu alaşımların tümünün elektronik özellikleri literatürdeki diğer çalışmalarla oldukça uyum içerisindedir [7, 8, 13, 15, 17, 19, 22, 23, 25, 27-29, 31-34, 124, 125].



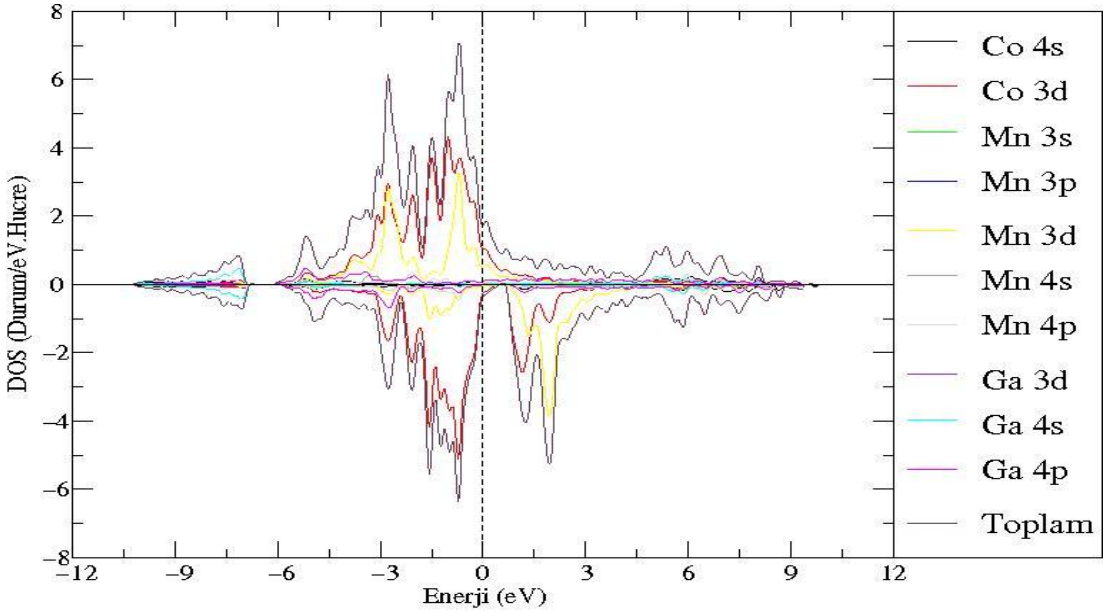
Şekil 6.5. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı)



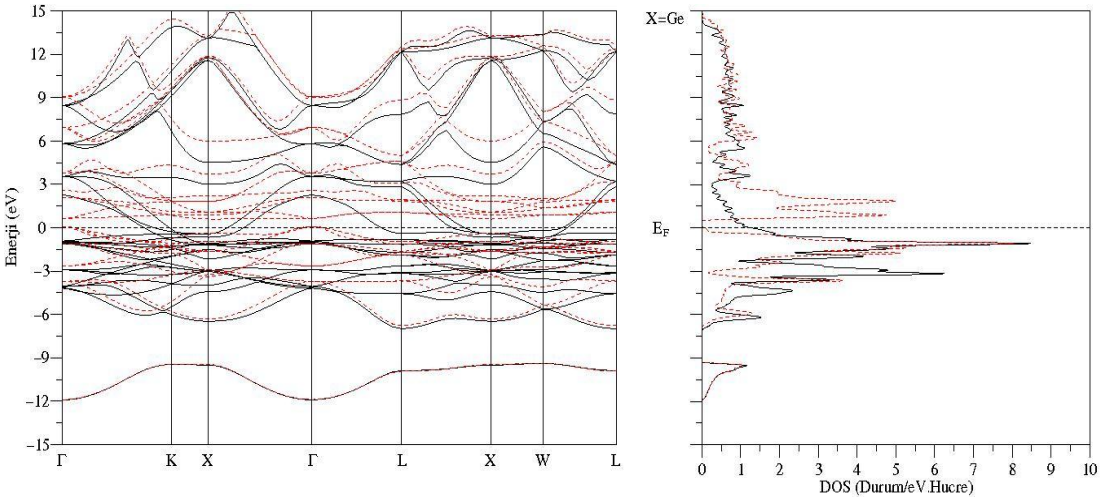
Şekil 6.6. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnAl alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi



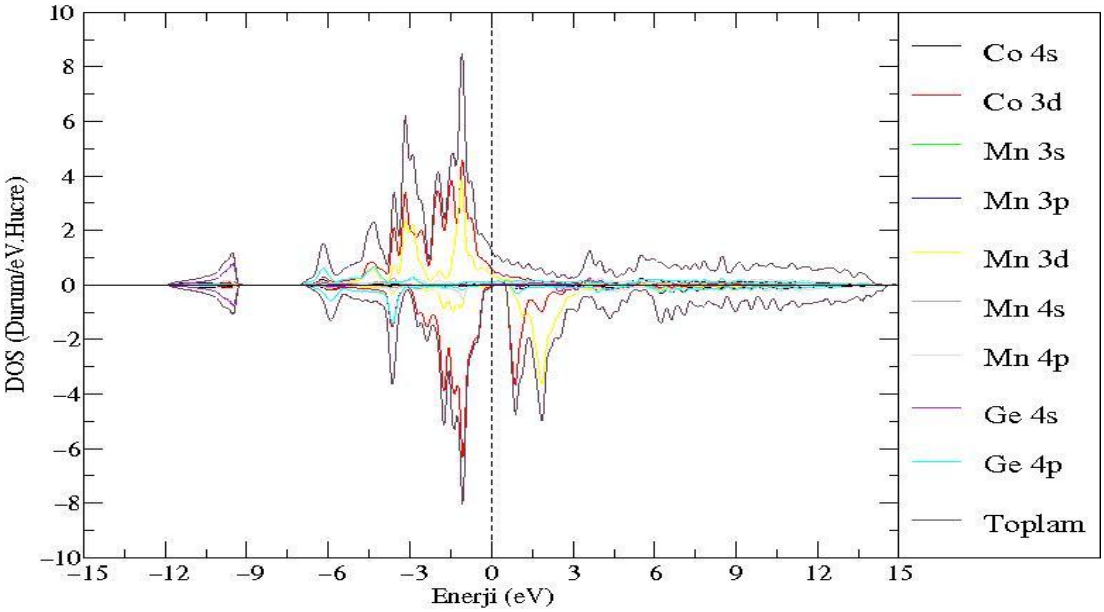
Şekil 6.7. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGa alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı)



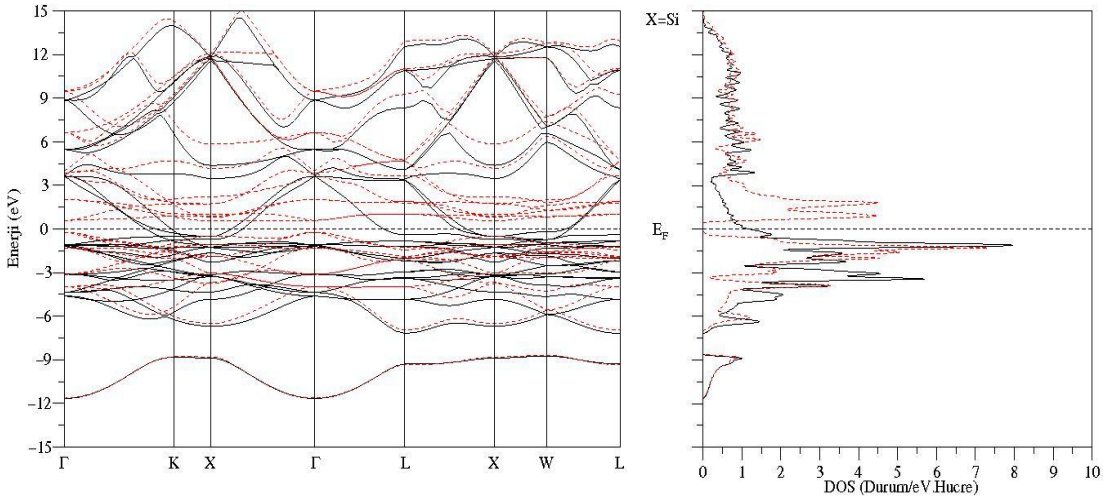
Şekil 6.8. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGa alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi



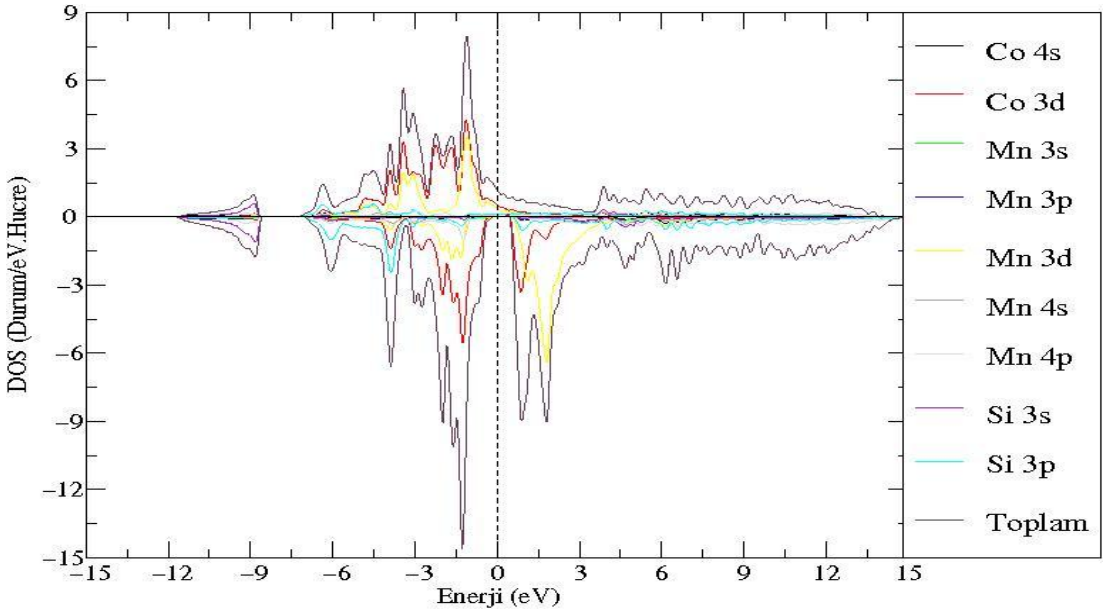
Şekil 6.9. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGe alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı)



Şekil 6.10. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGe alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 6.11. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnSi alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı)



Şekil 6.12. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnSi alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi

6.4. Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) Heusler Alaşımlarının Elastik Sabitleri

Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) Heusler alaşımları için ikinci dereceden elastik sabitleri ve yığın modülü Bölüm 4.2'de anlatılan yöntem ve Eş. 4.26, Eş. 4.27, Eş. 4.28, Eş. 4.29 ve Eş. 4.30 kullanılarak hesaplandı ve değerleri Çizelge 6.2'de verildi. Kübik kristallerde elastik sabitler için mekanik kararlılık koşulları;

$$C_{11} > 0 \qquad C_{44} > 0 \qquad C_{11} + 2C_{12} > 0 \qquad C_{11} - C_{12} > 0 \tag{6.1}$$

olarak bilinir. Çizelge 6.2'deki hesapladığımız elastik sabitlerde bu kararlılık koşullarına uymaktadır. Murnaghan denklemi kullanılarak hesaplanan ve Çizelge 6.1'de verilen yığın modülleri ile Eş. 4.30 kullanılarak hesaplanan ve Çizelge 6.2'de verilen yığın modülü değerleri birbiri ile oldukça uyumludur. Co_2MnGa ve Co_2MnSi için elde edilen değerler daha önceki çalışmalarla oldukça uyumludur. Co_2MnAl ve Co_2MnGe alaşımları için ise literatürde bir çalışmaya rastlanamadığından karşılaştırılamamıştır.

Co_2MnGa için hesaplanan C_{44} değeri % 0,24, Co_2MnSi için hesaplanan B, C_{11}, C_{12}, C_{44} değerleri ise sırasıyla % 3,37, % 1,53, % 5,31 ve % 7,17 hata ile teorik değerlerden sapma göstermektedir.

Çizelge 6.2. Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) Heusler alaşımlarının yığın modülü (B) ve elastik sabitleri (C_{11}, C_{12} ve C_{44})

Malzemeler	**Referans**	**B (GPa)**	**C_{11} (GPa)**	**C_{12} (GPa)**	**C_{44} (GPa)**
Co_2MnAl	Bu çalışma	184,02	264,03	144,02	155,91
Co_2MnGa	Bu çalışma	184,21	241,44	155,60	132,80
	Teorik [11]	-	-	-	175
Co_2MnGe	Bu çalışma	192,69	270,53	153,77	126,55
Co_2MnSi	Bu çalışma	213,55	311,16	164,75	153,26
	Teorik [15]	221	316	174	143

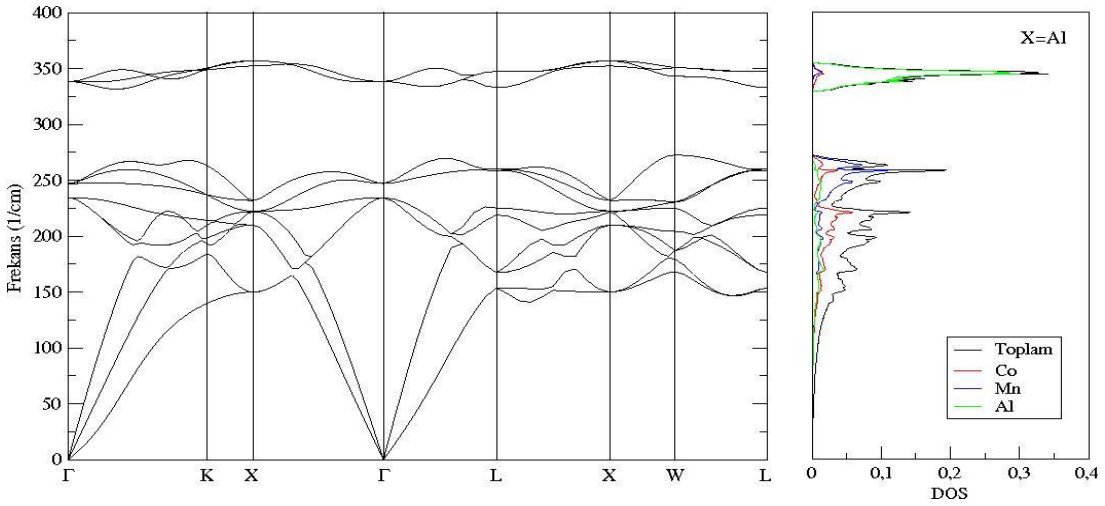
6.5. Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) Heusler Alaşımlarının Titreşimsel Özellikleri

Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) Heusler alaşımlarının ilkel hücresinde dört tane atom mevcuttur. Her atomun üç tane serbestlik derecesi olduğundan herhangi bir dalga vektörü için on iki tane fonon modu bulunur. Bu fonon modlarından üç tanesi akustik, dokuz tanesi ise optik moddur. Ancak X-Γ ve Γ-L yüksek simetri yönlerinde TA ve TO fonon modlarının ikili çakışık olmasından dolayı sekize düştüğü görülmektedir. Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) alaşımlarının hesaplanan fonon dispersiyon, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca Şekil 6.13, Şekil 6.14, Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da çizildi.

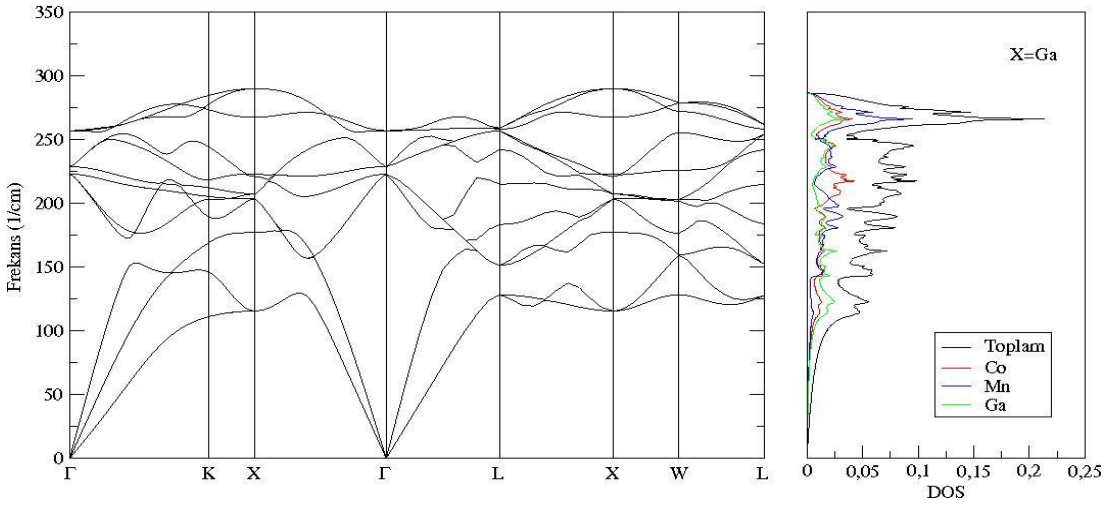
$L2_1$ kristal yapısında Co_2MnAl ve Co_2MnSi alaşımlarının Şekil 6.13 ve Şekil 6.16'daki fonon dispersiyon, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrilerinde görüldüğü üzere optik-optik fonon modları arasında bir boşluk bulunmaktadır. Bu boşluk Co, Mn ve Al, Si atomları arasındaki kütle farkından kaynaklanmaktadır. Şekil 6.13'deki toplam fonon durum yoğunluğu eğrisinden Co_2MnAl alaşımı için bu boşluk 59,08 cm^{-1}, Şekil 6.16'da görülen Co_2MnSi alaşımı için 0,82 cm^{-1} olarak ölçüldü. Bölge merkezindeki optik fonon frekanslarının değeri Co_2MnAl, Co_2MnGa, Co_2MnGe, Co_2MnSi için sırasıyla 234, 246, 338 cm^{-1}, 223, 228, 257 cm^{-1}, 212, 229, 256 cm^{-1} ve 248-275-307 cm^{-1}'dir.

Kısmi durum yoğunluğu eğrilerine bakıldığında akustik bölgede Co_2MnAl ve Co_2MnSi için daha çok Co ve Mn atomları titreşirken, Co_2MnGa ve Co_2MnGe için üç atomunda titreştikleri görülmektedir.

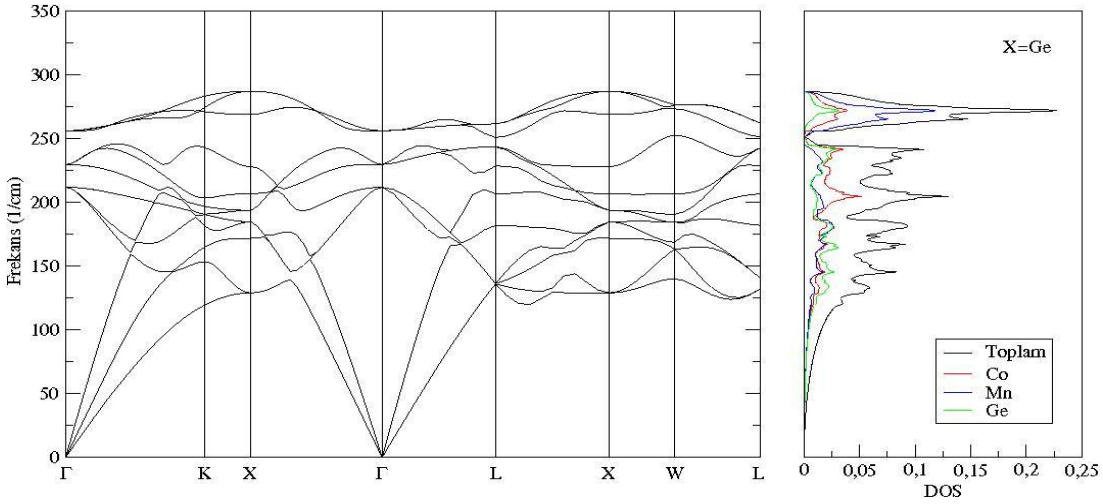
Co_2MnGa [35] ve Co_2MnGe [34, 35] alaşımları için daha önceki teorik çalışmalarda fonon dispersiyon eğrileri sadece Γ-X simetri ekseni boyunca hesaplanmıştır. Bu çalışmalarda Co_2MnGa ve Co_2MnGe alaşımları için bölge merkezindeki optik fonon frekans değerleri sırasıyla 221, 221, 254 cm^{-1}, 210, 230, 257 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu tezde elde edilen sonuçlarla önceki çalışmalarda elde edilen sonuçların çok iyi bir uyum gösterdiği görülmüştür.



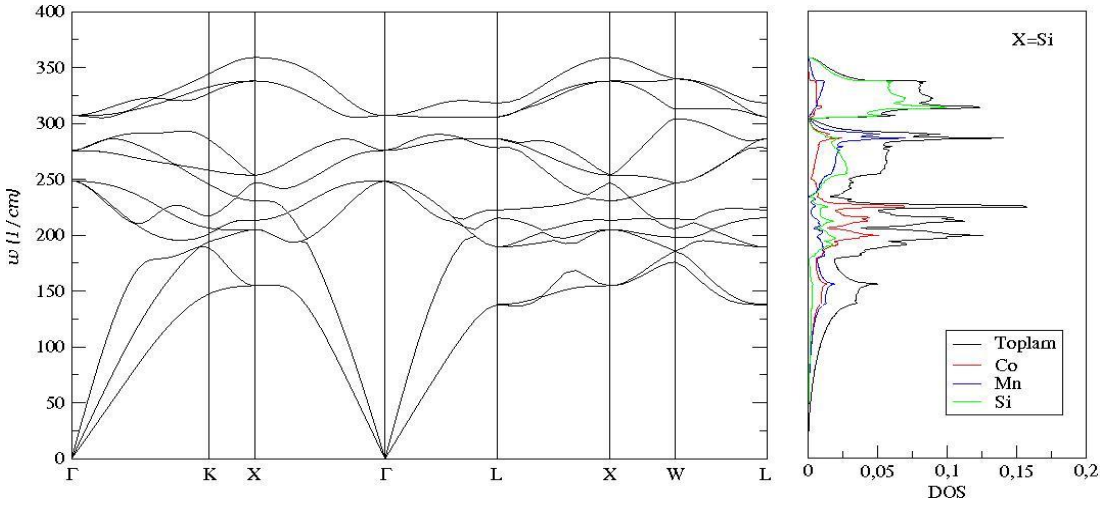
Şekil 6.13. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 6.14. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGa alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 6.15. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnGe alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 6.16. $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnSi alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tezde, $L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) Heusler tipi alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özellikleri Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) kullanılarak, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine dayalı *ab-initio* metotlarla çalışıldı. Bu alaşımların örgü sabitleri, Co_2MnAl için 5,707 Å, Co_2MnGa için 5,724 Å, Co_2MnGe için 5,753 Å ve Co_2MnSi için 5,633 Å olarak bulundu. Bu değerler ile deneysel değerler arasında Co_2MnAl için % 0,73, Co_2MnGa için % 0,72, Co_2MnGe için % 0,06 ve Co_2MnSi için % 0,10'luk bir hata payı gözlendi. Ayrıca alaşımların, Murnaghan denkleminden yararlanılarak yığın modülleri ve yığın modüllerinin basınca göre I. türevleri ile toplam spin manyetik momentleri hesaplandı ve literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılarak uyumlu oldukları görüldü.

Yapısal özelliklerin yanı sıra Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) alaşımlarının $L2_1$ yapısında elektronik bant yapısı eğrileri yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanarak ilgili şekillerde çizdirildi. Diğer taraftan elektronik katkının daha iyi bir biçimde analiz edilebilmesi için kısmi durum yoğunluğu eğrileri de ayrıca gösterildi. Bu eğrilerden tüm alaşımların Fermi enerjisi altında kalan bölgedeki en keskin tepeleri Co ve Mn atomunun 3d orbitallerindeki elektronların sağladığı görüldü. İncelenen alaşımlardan spin aşağı yönelimlerde Co_2MnGe için 0,50 eV ve Co_2MnSi alaşımı için 0,75 eV'luk yasak enerji aralığı gözlendi ve bu değerlerin diğer çalışmalarda bulunan değerlerle uyumlu olduğu görüldü. Bu özelliğinden dolayı Co_2MnGe ve Co_2MnSi alaşımlarının yarı metalik olduğu söylenebilir. Ayrıca hesaplanan elektronik özelliklerin literatürdeki diğer çalışmalarla uyumlu olduğu görüldü.

$L2_1$ kristal yapısındaki Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) alaşımları için yığın modülleri ve elastik sabitleri zor-enerji bağıntısından hesaplandı. Hesaplanan değerler literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldı.

Son olarak $L2_1$ kristal yapısında Co_2MnX (X= Al, Ga, Ge, Si) alaşımlarının fonon dispersiyon, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri yüksek simetri yönleri boyunca çizildi. Γ-X simetri ekseni boyunca Co_2MnGa ve Co_2MnGe alaşımlarının fonon frekansları, bu çalışmada bulunan değerlerle uyumlu olduğu görüldü. Diğer iki alaşım için ise bir karşılaştırma yapılamadı.

Yapılan çalışmalar 17. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı'nda poster olarak sunuldu [140].

KAYNAKLAR

1. Heusler, F., ***Verhandlugen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft***, 5:219 (1903).

2. Şerefoğlu, H., "Heusler tipi alaşımların manyetik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, 2-4 (2006).

3. Özdoğan, K., "Katkı ve düzensizliğin yarı-metalik ferromanyetik Heusler alaşımlarının manyetik özelliklerine etkisinin teorik incelenmesi", Doktora Tezi, ***Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü***, 1-3 (2009).

4. Baroni, S., de Gironcoli, S., Corsa, A. Dal, Giannozzi, P., "Phonos and related crystal properties from density-functional perturbation theory", ***Rew. Mod. Phys.***, 73:421-562 (2001).

5. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., "Generalized Gradient Approximation Made Simple", ***Phys. Rev. Lett.***, 77:3865-3868 (1996).

6. MacKay, G.R., Blaauw, C., Judah J., Leiper, W., "Hyperfine fields of Fe impurities in the Heusler alloys Co_2MnX (X=Ga, Ge, Si, Sn)", ***J. Phys. F: Metal Phys.***, 8:2 (1978).

7. Fuji, S., Sugimurat, S., Ishida S., Asano, S., "Hyperfine fields and electronic structures of the Heusler alloys Co_2MnX (X=Al, Ga, Si, Ge, Sn)", ***J. Phys.: Condens. Matter***, 2:8583-8589 (1990).

8. Kota, Y., Tsuchiura H., Sakuma, A., "First principles study for the electronic structure and residual resistivity of Co_2MnZ (Z=Al, Si)", ***Journal of Physics: Conference Series***, 200 (2010).

9. Webster, P.J., "Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese", ***Journal of Physics and Chemistry of Solids***, 32:1221-1231 (1971).

10. Entel, P., Buchelnikov, V.D., Khovailo, V.V., Zayak, A.T., Adeagbo, W.A., Gruner, M.E., Herper, H.C., Wassermann, E.F., "Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys", ***J. Phys. D: Appl. Phys.***, 39:865–889 (2006).

11. Ayuela, A., Enkovaara, J. K., Ullakko, K., Nieminen, R.M., "Structural properties of magnetic Heusler alloys", ***J. Phys.: Condens. Matter***, 11:2017–2026 (1999).

12. Zayak, A.T., Adeagbo, W.A., Entel, P., Rabe, K.M., "e/a dependence of the lattice instability of cubic Heusler alloys from first principles", ***Appl. Phys. Letters***, 88 (2006).

13. Kandpal, H.C., Fecher, G.H., Felser, C., "Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds", ***J. Phys. D: Appl. Phys.***, 40:1507–1523 (2007).

14. Campbell, C.C.M., "Hyperfine field systematics in Heusler alloys", ***J. Phys. F: Metal Phys.***, 5 (1975).

15. Chen, X.-Q., Podloucky, R., Rogl, P., "Ab initio prediction of half-metallic properties for the ferromagnetic Heusler alloys Co_2MSi (M=Ti, V, Cr)", ***J. Appl. Phys.***, 113901-113904 (2006).

16. Worgull, J., Petti, E., Trivisonno, J., "Behavior of the elastic properties near an intermediate phase transition in Ni_2MnGa", ***Phys. Rev. B***, 54:22 (1996).

17. Özdoğan, K., Şaşıoğlu, E., Aktaş, B., Galanakis, I., "Doping and disorder in the Co_2MnAl and Co_2MnGa half-metallic Heusler alloys", ***Phys. Rev. B***, 74 (2006).

18. Umetsu, R.Y., Endo, N., Fujita, A., Kainuma, R., Sakuma, A., Fukamichi, K., Ishida, K., "Electronic specific heat coefficient and magnetic properties of $L2_1$ phase in Co_2YGa (Y=Cr, Mn and Fe) Heusler alloys", ***Journal of Physics: Conference Series***, 200 (2010).

19. Sargolzaei, M., Richter, M., Koepernik, K., Opahle, I., Eschrig, H., Chaplygin, I., "Spin and orbital magnetism in full Heusler alloys: A density functional theory study of Co_2YZ (Y=Mn, Fe; Z=Al, Si, Ga, Ge)", ***Phys. Rev. B***, 74 (2006).

20. Valerio, E., Grigorescu, C., Manea, S.A., Guinneton, F., Branford, W.R., Autric, M., "Pulsed laser deposition of thin films of various full Heusler alloys Co_2MnX (X=Si, Ga, Ge, Sn, SbSn) at moderate temperature", ***Applied Surface Science***, 247:151–156 (2005).

21. Kogachi, M., Fujiwara, T., Kikuchi, S., "Atomic disorder and magnetic property in Co-based Heusler alloys Co_2MnZ (Z=Si, Ge, Sn)", ***Journal of Alloys and Compounds***, 475:723–729 (2009).

22. Yablonskikh, M.V., Yarmoshenko, Y.M., Solovyev, I.V., Kurmaev, E.Z., Duda, L.C., Schmitt, T., Magnuson, M., Nordgren, J., Moewes, A., "Resonant $L_{\alpha,\beta}$ X-ray emission and $L_{3,2}$ X-ray absorption spectra of 3d metals in Co_2MnZ (Z =Al, Ga, Sn, Sb) Heusler alloys as an element-selective probe of spin character of valence band", ***Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena***, 144–147:765–769 (2005).

23. Gökoğlu, G., Gülseren, O., "Electronic structure of half-metallic ferromagnet Co_2MnSi at high-pressure", ***Eur. Phys. J. B***, 76:321–326 (2010).

24. Geiersbach, U., Bergmann, A., Westerholt, K., "Structural, magnetic and magnetotransport properties of thin films of the Heusler alloys Cu_2MnAl, Co_2MnSi, Co_2MnGe and Co_2MnSn", ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 240:546–549 (2002).

25. Chadov, S., Fecher, G.H., Felser, C., Minar, J., Braun, J., Ebert, H., "Electron correlations in $Co_2Mn_{1-x}Fe_xSi$ Heusler compounds", ***J. Phys. D: Appl. Phys.***, 42 (2009).

26. Fecher, G.H., Balke, B., Ouardi, S., Felser, C., Schönhense, G., Ikenaga, E., Kim, J., Ueda, S., Kobayashi, K., "High energy, high resolution photoelectron spectroscopy of $Co_2 Mn_{1-x} Fe_xSi$", ***J. Phys. D: Appl. Phys.***, 40:1576–1581 (2007).

27. Rai, D.P., Hashemifar, J., Jamal, M., Lalmuanpuia, Ghimire, M.P., Sandeep, Khathing, D.T., Patra, P.K., Sharma, B.I., Rosangliana, Thapa, R.K., "Study of Co_2MnAl Heusler alloy as half metallic ferromagnet", ***Indian J. Phys.***, 84:717-721 (2010).

28. Picozzi, S., Continenza, A., Freeman, A.J., "Co_2MnX (X=Si, Ge, Sn) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure", ***Phys. Rev. B***, 66 (2002).

29. Kurtuluş, Y., Dronskowski, R., Samolyuk, G., Antropov, V., "Electronic structure and magnetic exchange coupling in ferromagnetic full Heusler alloys", ***Phys. Rev. B***, 71 (2005).

30. Kandpal, H.C., "Computational studies on the structure and stabilities of magnetic inter-metallic compounds", Ph. D. Thesis, ***Gutenberg-University of Johannes***, Mainz, Germany, 21 (2007).

31. Nourmohammadi, A., Abolhasani, M.R., "First-principle study of full Heusler Co_2YSi using PBE0 hybrid functional", ***Solid State Communications***, 150:1501-1504 (2010).

32. Dubowik, J., Gościańska, I., Szlaferek, A., Kudryavtsev, Y.V., "Films of Heusler alloys", ***Materials Science-Poland***, 25:2 (2007).

33. Özdoğan, K., Aktaş, B., Galanakis, I., Şaşıoğlu, E., "Influence of mixing the low-valent transition metal atoms (Y,Y^*=Cr, Mn, Fe) on the properties of the quaternary $Co_2[Y_{1-x}Y^*_x]Z$ (Z=Al, Ga, Si, Ge, Sn) Heusler compounds", ***Journal of Applied Physics***, 101 (2008).

34. Zayak, A.T., Entel, P., "A critical discussion of calculated modulated structures, Fermi surface nesting and phonon softening in magnetic shape memory alloys Ni_2Mn(Ga, Ge, Al) and Co_2Mn(Ga, Ge)", ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 290–291:874–877 (2005).

35. Zayak, A.T., Entel, P., Rabe, K.M., Adeagbo, W.A., Acet, M., "Anomalous vibrational effects in nonmagnetic and magnetic Heusler alloys", ***Phys. Rev. B***, 72 (2005).

36. Wei, S., Chou, M.Y., "Ab initio calculation of force constants and full phonon dispersions", ***Phys. Rev. Lett.***, 69:2799-2802 (1992).

37. Hsueh, H.C., Warren, M.C., Ackland, G.J., Clark, S.J., Crain, J., "Vibrational properties of the layered semiconductor germanium sulfide under hydrostatic pressure: Theory and experiment", ***Phys. Rev. B***, 53:14806-14817 (1996).

38. Durlu, T.N., "Katıhal Fiziğine Giriş", Üçüncü baskı, ***Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları***, Ankara, 1-65 (1992).

39. Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics", ***John Wiley and Sons***, New York 1-19 (1996).

40. İnternet: Wikipedia Ansiklopedisi "Bravais Örgüsü" http://en.wikipedia.org/wiki/Bravais_lattice (2009).

41. Hook, J.R., Hall, H.E., "Solid State Physics 2nd Edition", Köksal, F., Dinçer, M., Altubaş, M., Başaran, E., ***John Wiley and Sons***, 13 (1999).

42. Tilley, R.J.D., "Crystals and crystal structures", ***John Wiley and Sons***, England, 1-38 (2006).

43. Martin, R.M., "Electronic Structure", ***Cambridge Univercity Press***, Cambridge, 73-81 (2004).

44. Itoh, H., Nakamichi, T., Yamaguchi, Y., Kazama, N., "Neutron diffraction study of Heusler type alloy $Mn_{0.47}V_{0.28}Al_{0.25}$", ***Trans. Jpn. Inst. Met.***, 24:265 (1983).

45. Buschow, K.H.J., Van Engen, P.G., "Magnetic and magneto-optical properties of amorphous $Mg_{1-x}Co_x$ alloys", ***Solid State Communications***, 39:1-3 (1981).

46. Sarıkurt, S., "Üçlü alaşım wurtzite $In_xGa_{1-x}N$ malzemenin band yapı hesabı", Yüksek Lisans Tezi, ***Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, 14-16 (2007).

47. İnternet : GoVASP dökümanları "(2009) brillouin zone" http://docu.govasp.com/pdf-files/brillouin.pdf (2009).

48. Fermi, E., "A statistical method for the determination of some properties of atoms. Application to the periodic system of the elements", ***Z. Phys.***, 48:73-79 (1928).

49. Fermi, E., "A statistical method for determining some properties of the atom", ***Rend. Accad.***, 6:602-7 (1927).

50. Hohenberg, P., Kohn, W., "Inhomogeneous Electron Gas", ***Phys. Rev. B***, 136:864-871 (1964).

51. Kohn, W., Sham, L.J., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", ***Phys. Rev.***, 140:1133-1138 (1965).

52. Soyalp, F., "Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile bazı bileşiklerin elektronik yapılarının ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, 3-4 (2006).

53. Born, M., Oppenheimer, J.R., "Zur Quantentheorie der Molekeln", ***Ann. Physic***, 84:457-484 (1927).

54. Chabal, Y.J., Hamann, D.R., Rowe, J.E., Schlüter, M., "Photoemission and band-structure results for $NiSi_2$", ***Phys. Rev. B***, 25:7598-7602 (1982).

55. Szabo, A., Ostlund, N.S., "Modern Quantum Chemistry 1rd ed.", ***McGraw Hill***, New York, 231-258 (1989).

56. Erkişi, A., "Bazı bileşiklerin elektronik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, 63-65 (2007).

57. Srivastava, G.P., "Theoretical modelling of semiconductor surfaces: microscopic studies of electrons and phonons", ***World Scientific Publishing***, 17-34 (1999).

58. Haug, A., "Theoretical Solid State Physics", ***Pergamon Press***, Oxford, 2:24-65 (1972).

59. Hartree, D.R., "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods", ***Proc. Cambridge Philos. Soc.***, 24:89-110 (1928).

60. İnternet: Dokuz Eylül Üniversitesi "Yoğunluk fonksiyoneli teorisi" http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node1.html (2007).

61. Fock V., "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkorperproblems", ***Z. Phys.***, 61:126-148 (1930).

62. Slater, J.C., "Note on Hartree's Method", ***Phys. Rev.***, 35:210-211 (1930).

63. Jones, R.O., Gunnarsson, O., "The density functional formalism, its applications and prospects", ***Rev. Mod. Phys.***, 61:689-746 (1989).

64. Dreizler, R.M., da Providencia, J., "Density Functional Methods In Physics", ***Plenum***, New York, 50-60 (1985).

65. Kryachko, E.S., Ludena, E.V., "Energy Density Functional Theory of Many Electron Systems", ***Kluwer Academic***, Boston, 110-120 (1990).

66. Von Barth, U., "Many Body Phenomena At Surfaces", ***Academic New York***, 90-100 (1984).

67. Harrison, W.A., "Electronic Structure and the Properties of Solids", ***W.H. Freeman and company***, San Francisco, 359-360 (1980).

68. Koch, W., Holthausen, M.C., "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", ***Wiley-VCH***, 1-89 (2000).

69. Thomas, L.H., "The calculation of atomic fields", ***Proc. Cam. Phil. Soc***., 23:542-550 (1927).

70. Jones, R.G., Gunnarson, O., "The Density-Functional Formalism, its Applications and Prospects", ***Rev. Mod. Phys.***, 61:689-746 (1989).

71. Lieb, E.H., "Thomas-Fermi and Related Theories of Atoms and Molecules", ***Rev. Mod. Phys.***, 53:603-641 (1981).

72. Kohn, W., "Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals", ***Rev. Mod. Phys.***, 71:1253 (1999).

73. Feng, D., Jin, G., "Introduction to Condensed Matter Physics", ***World Scientific Publishing***, 301-317 (2005).

74. Kohano, J., Gidopoulos, N., "The Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry "Density Functional Theory: Basics, New Trends and Applications", ***John Wiley and Sons***, 2 5 (26):532-568 (2003).

75. Perdew, J.P., Zunger, A., "Self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems", ***Phys. Rev. B***, 23:5048–5079 (1981).

76. Becke, A.D., "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", ***Phys. Rev.***, A38:3098-3100 (1988).

77. Ceperley, D.M., Alder, B.J., "Ground state of the electron gas by a stochastic method", ***Phys. Rev. Lett.***, 45:566-569 (1980).

78. Perdew, J.P., "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas", ***Phys. Rev. B***, 33:8822-8824 (1986).

79. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", ***Phys. Rev. B***, 37:785-789 (1988).

80. Perdew, J.P., Wang, Y., "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", ***Phys. Rev. B***, 45:13244-13249 (1992).

81. Perdew, J.P., Shevay, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J., Fiolhais, C., "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", ***Phys. Rev. B***, 46:6671-6687 (1992).

82. Zhang, Y., Yang, W., "Comment on: Generalized Gradient Approximation Made Simple", ***Phys. Rev. Lett.***, 80:890 (1998).

83. Asada, T., Terakura, K., "Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn", ***Phys. Rev. B***, 47:15992 (1993).

84. Eder, M., Moroni, E.G., Hafner, J., "Structural, electronic, and magnetic properties of thin Mn/Cu(100) films", ***Phys. Rev. B***, 17:1492 (2000).

85. Eder, M., Moroni, E.G., Hafner, J., "Structure and magnetic properties of thin Mn/Cu(001) and CuMn/Cu(100) films", ***Surf. Sci. Lett.***, 243:244 (1999).

86. Kumar, V., Andersen, O.K., Mookerjee, A., "Lectures on methods of electronic structure calculations", ***World Scientific***, 63 (1994).

87. Fritsche, L., Gu, Y.M., "Binding properties of 3d transition metals in a generalized density-functional theory", ***Phys. Rev. B***, 48:4259-4264 (1993).

88. Khein, A., Singh, D.J., Umrigar, C.J., "All electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems", ***Phys. Rev. B***, 51:4105-4109 (1995).

89. Skriver, H.L., "Crystal structure from one-electron theory", ***Phys. Rev. B***, 31:1909-1923 (1985).

90. Sigalas, M., Bacalis, N.C., Papaconstantopoulos, D.A., Mehl, M.J., Switendick, A.C., "Total energy calculations of solid H, Li, Na, K, Rb and Cs", ***Phys. Rev. B***, 42:11637-11643 (1990).

91. Kubo, Y., "Self-consistent relativistic band structures of Sr and Yb under normal and high pressure", ***J. Phys. F: Met. Phys.***, 17:383-396 (1987).

92. Melsen, J., Wills, J.M., Johansson, B., Eriksson, O., "Calculations of valence stabilities for the lanthanide metals", ***J. Alloys and Compounds***, 209:15-24 (1994).

93. Ashcroft, N.W., Mermin, N.D., "Solid State Physics", ***Harcourt College Publishers***, 826 (1976).

94. Chadi, D.J., Cohen, M.L., "Special Points in the Brillouin Zone", ***Phys. Rev. B***, 8:5747-5753 (1973).

95. Monkhorst, H.J., Pack, J.D., "Special Points for Brillouin-zone Integrations", ***Phys. Rev. B***, 13:5188-5192 (1976).

96. Hafner, J., "*Ab-Initio* Simulations of Materials Using VASP: Density-Functional Theory and Beyond", ***J. Comput Chem.***, 29:2044–2078 (2008).

97. Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A., Joannapoulos, J.D., "Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients", ***Rev. Mod. Phys.***, 64:1045 (1992).

98. Phillips, J.C., Kleinman, L., "New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules", ***Phys. Rev. B***, 116:287-294 (1959).

99. Cohen, M.L., Heine, V., "Solid State Physics", H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, ***Academic Press***, New York, 24:37 (1970).

100. Yin, M.T., Cohen, M.L., "Theory of ab initio pseudopotential calculations", ***Phys. Rev. B***, 25:7403–7412 (1982).

101. Murnaghan, F.D., "The compressibility of media under extreme pressures", ***Proc. Nat. Acad. Sci.***, USA, 50:244-247 (1944).

102. Deligöz, E., "Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF_2, AlBi, BBi) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özeliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Ensitüsü***, 20-22 (2007).

103. Grimvall, G., "Thermophysical Properties of Materials", ***North-Holland***, Amsterdam, 28-29 (1986).

104. Nguyen Manh, D., Pettifor, D.G., "Electronic structure, phase stability and elastic moduli of AB transition metal aluminides", ***Intermetallics***, 7:1095–1106 (1999).

105. Cowin, S.C., Yang, G., Mehrabadi, M.M., "Bounds on the Effective Anisotropic Elastic Constants", ***Journal of Elasticity***, 57:1–24 (1999).

106. Wang, J., Yip, S., Phillpot, S.R., Wolf, D., "Crystal instabilities at finite strain", ***Phys. Rev. Lett.***, 71:4182-4185 (1993).

107. Mehl, M.J., "Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds", ***Phys. Rev. B***, 47:2493 (1993).

108. Wang, S.Q., Ye, H.Q., "First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds", ***Phys. Status Solidi B***, 240:45-54 (2003).

109. Gülseren, O., Cohen, R.E., "High-pressure thermoelasticity of body-centered-cubic tantalum", ***Phys. Rev. B***, 65:064103-064108 (2002).

110. Louail, L., Maouche, D., Roumili, A., Sahraoi, F.A., "Calculation of elastic constants of 4d transition metals", ***Materials Letters***, 58:2975 (2004).

111. Hamann, D.R., Schlüter, M., Chiang, C., "Norm-conserving pseudopotentials", ***Phys. Rev. Lett.***, 43:1494 (1979).

112. De Groot, R., Van Engen, P., "New class of materials: Half-metallic ferromagnets", ***Phys. Rev. Lett.***, 50:25 (1983).

113. Geiersbach, U., Bergmann, A., Westerholt, K., "Preparation and structural properties of thin films and multilayers of the Heusler compounds Cu_2MnAl, Co_2MnSn, Co_2MnSi and Co_2MnGe", ***Thin Solid Films***, 425:225-232 (2003).

114. Yamasaki, A., İmada, S., Arai, R., Utsunomiya, H., Suga, S., Muro, T., Saitoh, Y., Kanomata, T., Ishida, S., "Orbital angular momentum and interpretation of core-absorption magnetic circular dichroism on the band picture in Co-based Heusler alloys Co_2YSn (Y=Ti, Zr and Nb)", ***Phys. Rev. B***, 65 (2002).

115. Auth, N., Jakob, G., Block, T., Fesler, C., "N Spin polarization of magnetoresistive materials by point contact spectroscopy", ***Phys. Rev. B***, 68 (2003).

116. Elmers, H.J., Fecher, G.H., Valdaitsev, D., Nepijko, S.A., Gloskovskii, A., Jakob, G., Schönhense, G., Wurmehl, S., Block, T., Fesler, C., Hsu, P.C., Tsai, W.L., Cramm, S., "Element-specific magnetic moments from core-absorption magnetic circular dichroism of the doped Heusler alloy $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al$", ***Phys. Rev. B***, 67 (2003).

117. Bach, H., Westerholt, K., Geiersbach, U., "Thin-film epitaxial growth of the Heusler alloy Cu_2AlMn", ***Journal of Crystal Growth***, 237–239 (2002).

118. Raphael, M.P., Ravel, B., Willard, M.A., Cheng, S.F., Das, B.N., Stroud, R.M., Bussmann, K.M., Claassen, J.H., Harris, V.G., "Magnetic, structural, and transport properties of thin film and single crystal Co_2MnSi", ***Appl. Phys. Lett.***, 79 (2001).

119. Singh, L.J., Baeber, Z.H., Miyoshi, Y., Bugoslavsky, Y., Brandford, W.R., Cohen, L.F., "Structural, magnetic, and transport properties of thin films of the Heusler alloy Co_2MnSi", ***Appl. Phys. Lett.***, 84 (2004).

120. Ambrose, T., Krebs, J.J., Prinz, A., "Magnetotransport properties of single crystal Co_2MnGe/NM/Co_2MnGe trilayers epitaxially grown on GaAs(001)", ***J. Appl. Phys.***, 87 (2002).

121. Ravel, B., Cross, J.O., Raphael, M.P., Haris, V.G., Ramesh, R., Saraf, V., "Atomic disorder in Heusler Co_2MnGe measured by anomalous x-ray diffraction", ***Appl. Phys. Lett.***, 81 (2002).

122. Block, T., Fesler, C., Jacob, G., Ensling, J., Mühling, B., Gütlich, P., Cava, R.J., "Large negative magnetoresistance effects in $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al$", ***Solid State Chem.***, 176 (2003).

123. Ishada, S., Fuji, S., Kashiwagi, S., Asano, S., "Search for Half-Metallic Compounds in Co_2MnZ (Z=IIIb, IVb, Vb Element)", ***J. Phys. Soc. Japan***, 64 (1995).

124. Galanakis, I., "Surface properties of the half- and full-Heusler alloys", ***J. Phys.: Condens. Matter***, 14 (2002).

125. Galanakis, I., Dederichs, P.H., Papanikolaou, N., "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys", ***Phys. Rev. B***, 66 (2002).

126. Hirone, T., Kaneko, T., Kondo, K., "The Change of Curie Temperature of Ordered Au_4Mn and of Indium Heusler Alloy by Hydrostatic Pressure", ***J. Phys. Soc. Jpn.***, 18 (1963).

127. Kaneko, T., Yoshida, H., Abe, S., Kamigaki, K., "Pressure effect on the Curie point of the Heusler alloys Ni_2MnSn and Ni_2MnSb", ***J. Appl. Phys.***, 52 (1981).

128. Kanomata, T., Shirakawa, K., Kaneko, T., "Effect of hydrostatic pressure on the Curie temperature of the Heusler alloys Ni_2MnZ(Z = Al, Ga, In, Sn and Sb)", ***J. Magn. Mater.***, 65 (1987).

129. Kanomata, T., Shirakawa, K., Kaneko, T., "Effect of hydrostatic pressure on the Curie temperature of the Heusler alloys Au_2MnAl and Pd_2MnZ (Z = Sn and Sb)", ***J. Magn. Mater.***, 70 (1987).

130. Zutic, I., Fabian, J., Das Sarma, S., "Spintronics:Fundamentals and applications", ***Rev. Mod. Phys.***, 76 (2004).

131. Inomata, K., Okamura, S., Tezuka, N., "Tunnel magnetoresistance using full-Heusler alloys", ***J. Magn. Mater.***, 282 (2004).

132. Miyamoto, K., Iori, K., Kimura, A., Xie, T., Taniguchi, M., Qiao, S., Tsuchiya, K., "Soft X-ray magnetic circular dichroism of Heusler-type alloy Co2MnGe", ***Solid State Communications***, 128 (2003).

133. Webster, P.J., Ziebeck, K.R.A., "in Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements", Part 2, ***Landolt-Börnstein New Series Group III***, Springer, Berlin, 19/c:75-184 (1988).

134. Raymond, A. S., "Physics for scientists and engineers with modern physics 8^{th} Edition", ***Cengage Wadsworth***, 855 (2008).

135. Bayrak, M., "Temel Elektrik ve Mağnetizma", ***Atlas Yayınları***, İstanbul, 21 (2002).

136. İnternet: Wikipedia Ansiklopedisi "Mıknatıslanma" http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetostriction (2009).

137. Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics", ***John Wiley and Sons***, 338 (1986).

138. Baroni, S., Giannozzi, P., Testa, A., "Green's-function approach to linear response in solids", ***Phys. Rev. Lett.***, 58:1861-1864 (1987).

139. Vanderbilt, D., "Soft Self Consistent Pseudopotentials In A Generalized Eigenvalue Formalism", ***Phys. Rev. B***, 41:7892-7895 (1990).

140. Candan, A., Uğur, Ş., Uğur, G., Ellialtıoğlu, R., "Kübik Co_2MnX (X=Al, Ga, Si, Ge) Heusler Alaşımlarının Yapısal, Manyetik, Elektronik, Elastik ve Fonon Özelliklerinin Hesaplanması", ***17. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı***, Ankara (2010).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı Adı	: CANDAN Abdullah
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 01.05.1987 Bolu
e-mail	: cndn14@gmail.com
	: abdullahcandan@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	**Eğitim Birimi**	**Mezuniyet tarihi**
Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2008
Lise	İnönü Lisesi	2004

Yabancı Dil

İngilizce