



**BAZI XYZ, X₂YZ VE XX'YZ (X, X', Y: GEÇİŞ METALLERİ, Z: III-V A
GRUBU ELEMENTLERİ) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK,
YARI METALİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Evren Görkem ÖZDEMİR

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Evren Görkem ÖZDEMİR

24/06/2021

BAZI XYZ, X_2YZ VE $XX'YZ$ (X, X', Y: GEÇİŞ METALLERİ, Z: III-V A GRUBU
ELEMENTLERİ) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, YARI METALİK VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Evren Gökem ÖZDEMİR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2021

ÖZET

Bu çalışmada CoZrGe, VZrAs, VZrSb yarı Heusler; Ir₂MnSi, Mn₂IrAl, Mn₂ReSb, Ti₂ReSi tam Heusler; dörtlü CoMoMnSb, CoTcMnSb Heusler bileşikleri ile bu bileşiklerin 4d geçiş metallerine x= 0.25, 0.50 ve 0.75 oranlarında Cr_x katkılanmasıyla elde edilen bileşiklerin yapısal, elektronik, yarı metalik ve manyetik hesaplamaları Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) ve Tran Blaha modified Becke Johnson (TB_mBJ) yöntemleri ile Yoğunluk Fonksiyonel Teori (YFT) tabanlı WIEN2k programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin taban durum değerleri, enerji-hacim optimizasyon eğrilerinin ferromanyetik (FM) ve manyetik olmayan (MO) fazlar için Murnaghan durum eşitliği ile fit edilerek elde edilmişlerdir. Çizilen eğrilere göre ferromanyetik fazlar her bir bileşik için manyetik olmayan fazlara göre enerji olarak daha karardır. Kübik bileşiklerin denge örgü parametreleri sırasıyla CoZrGe, VZrAs, VZrSb yarı Heusler bileşikleri için 5,91; 6,22; 6,50 Å; Ir₂MnSi, Mn₂IrAl, Mn₂ReSb ve Ti₂ReSi tam Heusler bileşikleri için 6,03; 5,93; 6,17; 6,19 Å; Cr_x (x= 0, 0.25, 0.50 ve 0.75) katkılı CoMo_{1-x}MnSb bileşikleri için 6,21; 6,19; 6,16; 6,16 Å ve Cr_x (x= 0, 0.25, 0.50 ve 0.75) katkılı CoTc_{1-x}MnSb bileşikleri için 6,16; 6,14; 6,13 ve 6,10 Å olarak elde edilmişlerdir. CoZrGe ve VZrAs yarı Heusler bileşiklerinde yarı metalik bant boşlukları TB_mBJ yönteminde elde edilirken, VZrSb bileşiğinde bu boşluklar her iki yöntemde de elde edilmiştir. Mn₂ReSb bileşiğinde TB_mBJ yönteminde yarı metalik bant boşluğuna sahipken geri kalan tüm tam Heusler bileşiklerinde her iki yöntemde de bant boşlukları mevcuttur. Cr_x (x= 0, 0.25, 0.50 ve 0.75) katkılı dörtlü Co(Mo,Tc)_{1-x}MnSb bileşiklerinin x=0 ve 0.25 oranlarında GGY yönteminde bant boşlukları elde edilemezken, TB_mBJ yöntemi kullanıldığında yarı metalik bant boşlukları x= 0.25, 0.50 ve 0.75 oranlarında elde edilmişlerdir. Her bir bileşiğin elde edilen toplam manyetik moment değerleri Slater-Pauling (SP) kuralı ile uyumlu çıkmıştır.

Bilim Kodu : 20206

Anahtar Kelimeler : WIEN2k, YFT, Heusler, GGY, TB_mBJ

Sayfa Adedi : 104

Danışman : Prof. Dr. Ziya MERDAN

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC, HALF METALLIC AND
MAGNETIC PROPERTIES OF SOME XYZ, X₂YZ AND XX'YZ (X, X', Y:
TRANSITION METALS, Z: III-V A GROUP ELEMENTS) COMPOUNDS

(Ph. D. Thesis)

Evren Görkem ÖZDEMİR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2021

ABSTRACT

In this study, the structural, electronic, half metallic and magnetic calculations of CoZrGe, VZrAs, VZrSb half-Heusler; Ir₂MnSi, Mn₂IrAl, Mn₂ReSb, Ti₂ReSi full Heusler; quaternary CoMoMnSb, CoTcMnSb Heusler and compounds obtained by doping Cr to 4d transition metals of these quaternary compounds in the ratios of 0.25, 0.50 and 0.75 were performed by using Generalized Gradient Approximation (GGA) and Tran Blaha modified Becke Johnson (TB_mBJ) methods with Density Functional Theory (DFT) based WIEN2k program. The ground state values of the compounds were obtained by fitting the energy-volume optimization curves for ferromagnetic (FM) and non-magnetic (NM) phases with the Murnaghan's equation of state. According to the curves drawn, ferromagnetic phases are more stable energetically for each compound than non-magnetic phases. The equilibrium lattice parameters of cubic compounds were obtained as 5,91; 6,22; 6,50 Å for CoZrGe, VZrAs, VZrSb half-Heusler compounds; 6,03; 5,93; 6,17; 6,19 Å for Ir₂MnSi, Mn₂IrAl, Mn₂ReSb, Ti₂ReSi full Heusler compounds; 6,21; 6,19; 6,16; 6,16 Å for Cr_x (x = 0, 0.25, 0.50 and 0.75) doped CoMnMo_{1-x}Sb compounds, and 6,16; 6,14; 6,13 and 6,10 Å for Cr_x (x = 0, 0.25, 0.50 and 0.75) doped CoTc_{1-x}MnSb compounds, respectively. While half-metallic band gaps in CoZrGe and VZrAs half-Heusler compounds were obtained in TB_mBJ method, these gaps in VZrSb compound were obtained in both methods. While Mn₂ReSb compound has half-metallic band gap in TB_mBJ method, all remaining full Heusler compounds have band gaps in both methods. The band gaps of Cr_x (x = 0, 0.25, 0.50 and 0.75) doped quaternary Co(Mo, Tc)_{1-x}MnSb compounds at the ratios of x = 0 and 0.25 can not be obtained in the GGA method, while the half-metallic band gaps were obtained at the ratios of x = 0.25, 0.50 and 0.75 in the TB_mBJ method. The total magnetic moment values obtained for each compound were found to be compatible with the Slater-Pauling (SP) rule.

Science Code : 20206

Key Words : WIEN2k, DFT, Heusler, GGA, TB_mBJ

Page Number : 104

Supervisor : Prof. Dr. Ziya MERDAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı gerçekleştirdiğim tüm zaman içerisinde gerek bilgisi ve tecrübesi gerekse her türlü desteğini esirgemeyen, her zaman her konuda yol gösterici olan danışmanım Sayın Prof. Dr. Ziya MERDAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında bilgi alış verişinde bulunduğum, eksik yönlerimi kapatmada ve verdikleri tavsiyeler ile kendimi geliştirmemde yardımcı olan Gazi Üniversitesi Fizik bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK ve Kırıkkale Üniversitesi Fizik bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN'e çok teşekkür ederim.

Ankara Hacı Bayram Veli Üniversitesi Polatlı Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Nalan Oya SAN KESKİN'e ve Tarih bölümü araştırma görevlisi Fatih ÖZEN'e her daim desteklerini gösterdiklerinden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca WIEN2k programını elde ederken içten bir şekilde yardım eden, programın geliştiricilerinden Prof. Peter BLAHA'ya çok teşekkür ederim.

Tüm bu zaman diliminde, iyi günde kötü günde her anımda yanımda olan ve destekleriyle güç veren sevgili aileme, eşim Nazlı ÖZDEMİR'e ve biricik kızım Deniz ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	9
2.1. Heusler Bileşikleri	9
2.1.1. Yarı Heusler (YH) bileşikleri	10
2.1.2. Tam Heusler (TH) bileşikleri.....	10
2.1.3. Dörtlü Heusler (DH) bileşikleri	11
2.2. Malzemelerin Manyetik Özellikleri.....	12
2.2.1. Diyamanyetizma.....	13
2.2.2. Paramanyetizma	15
2.2.3. Ferro-, ferri- ve antiferromanyetizma	16
3. HESAPLAMA METODU.....	21
3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT).....	21
3.1.1. Hartree-Fock (HF) metodu	21
3.1.2. Hartree-Fock-Slater (HFS) metodu.....	23
3.1.3. Hohenberg-Kohn (HK) metodu	24

	Sayfa
3.1.4. Kohn-Sham (KS) metodu	25
3.1.5. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)	27
3.1.6. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY)	27
3.1.7. Tran Blaha modified Becke Johnson (TB_mBJ) metodu	28
3.2. WIEN2k Programının Çalışma Aşamaları ve Kullanılan Giriş Parametreleri ..	29
3.2.1. WIEN2k	29
3.2.2. WIEN2k programının kurulumu	30
3.2.3. İlk oturumun oluşturulması	30
3.2.4. WIEN2k programının ana ekranı	31
3.2.5. Yapıların oluşturulması, başlangıç hesaplamaları, hacim - enerji optimizasyonu ve SCF döngüsü	32
3.2.6. Analizler	35
3.2.7. Toplam ve kısmi durum yoğunlukları ile çoğunluk ve azınlık bant yapıları	36
3.2.8. Tran Blaha Modified Becke Johnson (TB_mBJ) potansiyeli	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. CoZrGe, VZrAs ve VZrSb Yarı Heusler Bileşiklerinin İncelenmesi	41
4.1.1. Taban durum özellikleri	41
4.1.2. Toplam ve kısmi durum yoğunlukları	43
4.1.3. Çoğunluk (spin yukarı) ve azınlık (spin aşağı) durumların bant yapıları	47
4.1.4. Toplam ve kısmi manyetik momentler	52
4.2. Ir ₂ MnSi, Mn ₂ IrAl, Mn ₂ ReSb ve Ti ₂ ReSi Tam Heusler Bileşiklerinin İncelenmesi	54
4.2.1. Taban durum özellikleri	54
4.2.2. Toplam ve kısmi durum yoğunlukları	56

Sayfa

4.2.3. Çoğunluk (spin yukarı) ve azınlık (spin aşağı) durumların bant yapıları.....	61
4.2.4. Toplam ve kısmi manyetik momentler.....	67
4.3. Cr_x ($x= 0, 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılanmış $\text{CoMn}(\text{Mo}, \text{Tc})_{1-x}\text{Sb}$ Bileşiklerinin İncelenmesi	69
4.3.1. Taban durum özellikleri.....	69
4.3.2. Toplam ve kısmi durum yoğunlukları	71
4.3.3. Çoğunluk (spin yukarı) ve azınlık (spin aşağı) durumların bant yapıları.....	74
4.3.4. Toplam ve kısmi manyetik momentler.....	85
5. SONUÇ	89
KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ	101

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. α , β ve γ - fazlarını içeren yarı Heusler bileşiklerinde X, Y ve Z elementlerinin atomik koordinatları	10
Çizelge 2.2. Tip I, Tip II ve Tip III fazlarını içeren yarı Heusler bileşiklerinde X, Y ve Z elementlerinin atomik koordinatları	10
Çizelge 2.3. Hg ₂ CuTi yapısı, 216 uzay numarası, F-43m simetri grubunda ve Cu ₂ MnAl yapısı, 225 uzay numarası ve Fm-3m simetri grubunda bulunan tam Heusler bileşiklerinin X(1), X(2), Y ve Z elementlerinin atomik koordinatları	11
Çizelge 2.4. LiMgPdSb prototipinde oluşturulan dördü Heusler bileşiklerinin Y I, Y II ve Y III tipleri için sahip oldukları atomik koordinatları.....	11
Çizelge 2.5. CoYCrZ (Z= Si, Ge, Ga, Al) dördü Heusler bileşiklerinin Tip I, Tip II ve Tip III yapıları için belirlenen atomik koordinatları.....	12
Çizelge 4.1. CoZrGe, VZrSb ve VZrAs yarı Heusler bileşikleri için örgü parametreleri, balk modülleri ve basıncın birinci türevleri, denge hacim ve enerji değerleri.	42
Çizelge 4.2. CoZrGe, VZrAs ve VZrSb yarı Heusler bileşiklerinin GGY ve TB_mBJ yöntemlerinde elde edilen valans bant maksimum, iletim bant minimum ve toplam bant boşlukları değerleri.....	51
Çizelge 4.3. CoZrGe, VZrAs ve VZrSb bileşikleri için toplam ve kısmi manyetik momentlerin değerleri.....	53
Çizelge 4.4. Ir ₂ MnSi, Mn ₂ IrAl, Mn ₂ ReSb ve Ti ₂ ReSi tam Heusler bileşiklerinin örgü parametreleri, balk modülleri ve birinci türevleri, denge hacim ve enerji değerleri.....	55
Çizelge 4.5. GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen Ir ₂ MnSi, Mn ₂ IrAl, Mn ₂ ReSb ve Ti ₂ ReSi tam Heusler bileşikleri için valans bant maksimum, iletim bant minimum ve toplam bant boşlukları değerleri	66
Çizelge 4.6. Ir ₂ MnSi, Mn ₂ IrAl, Mn ₂ ReSb ve Ti ₂ ReSi tam Heusler bileşiklerinin toplam ve kısmi manyetik momentlerinin değerleri.....	68
Çizelge 4.7. Cr _x (x= 0, 0.25, 0.50 ve 0.75) katkılanmış CoMn(Mo, Tc) _{1-x} Sb bileşiklerinin denge örgü parametreleri, balk modülleri ve basınç türevleri ile denge hacim ve enerji taban durum değerleri.....	71
Çizelge 4.8. GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak Cr _x (x= 0, 0.25, 0.50 ve 0.75) katkılanmaları için elde edilen valans bant maksimum, iletim bant minimum ve bant boşlukları değerleri	75

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.9. Cr_x ($x= 0, 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılanmış $\text{CoMn}(\text{Mo}, \text{Tc})_{1-x}\text{Sb}$ bileşiklerinin toplam ve kısmi manyetik momentlerinin değerleri.....	88

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Yarı metalik bileşikler için spin yukarı ve spin aşağı durumlarının Fermi enerji seviyesi etrafındaki elektron durum yoğunluklarının gösterilmesi ve %100 spin polarize olması	2
Şekil 1.2. Spintronik uygulamalarında kullanılan (a) ferromanyetik, (b) yarı metalik, (c) bant boşluğu olmayan yarı metalik ve (d) spin boşluğu olmayan yarı iletken malzemelerin bant yapıları.....	2
Şekil 2.1. Cu_2MnAl (225 no) ve Hg_2CuTi (216 no) yapılarındaki tam Heusler bileşikleri ile yarı ve dörtlü Heusler bileşiklerinin atomik yapılarının şematik gösterimleri.....	9
Şekil 2.2. Diyamanyetik bir malzemenin (a) manyetik alan yokken ve (b) dış manyetik alan uygulandığında manyetik dipol momentlerinin yönelimleri...	15
Şekil 2.3. Paramanyetik bir malzemenin (a) manyetik alan yokken ve (b) dış manyetik alan uygulandığında manyetik momentlerinin yönelimleri	16
Şekil 2.4. Ferromanyetik bir malzemenin domainlere ayrılması.....	17
Şekil 2.5. Domain duvarı	18
Şekil 2.6. (a) manyetik alan dışındaki bir numunenin domain yapısı, (b) dış manyetik alandaki uygun domainin büyümesi, (c) tek domainli kristal, (d) dış manyetik alan boyunca tüm domainlerin dönüşü, (e) manyetik doyumluk...	18
Şekil 2.7. Histerezis döngüsü.....	19
Şekil 2.8. (a) ferromanyetik, (b) antiferromanyetik ve (c) ferrimanyetik malzemelerin komşu manyetik dipol momentlerinin yönelimleri.....	20
Şekil 4.1. CoZrGe , VZrAs ve VZrSb yarı Heusler bileşiklerinin ferromanyetik ve manyetik olmayan fazlar için enerji-hacim optimizasyon eğrileri	41
Şekil 4.2. CoZrGe , VZrAs ve VZrSb yarı Heusler bileşiklerinin 216 uzay numarası ve F-43m simetri grubunda elde edilen denge örgü parametreleri ile oluşturulan şematik gösterimleri.....	43
Şekil 4.3. CoZrGe , VZrAs ve VZrSb yarı Heusler bileşikleri için GGY ve TmBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen toplam durum yoğunlukları grafikleri. Dikey noktalı çizgi Fermi enerjisi seviyesini temsil etmektedir	44
Şekil 4.4a. CoZrGe yarı Heusler bileşiğinin atomik ve s, p ve d orbitallerinin toplam durum yoğunluk grafikleri	45

Şekil	Sayfa
Şekil 4.4b. VZrAs yarı Heusler bileşiğinin atomik ve s, p ve d orbitallerinin toplam durum yoğunluk grafikleri	46
Şekil 4.4c. VZrSb yarı Heusler bileşiğinin atomik ve s, p ve d orbitallerinin toplam durum yoğunluk grafikleri	46
Şekil 4.5a. CoZrGe yarı Heusler bileşiğinin çoğunluk ve azınlık spin durumları için GGY ve TB_mBJ yöntemlerinde elde edilmiş bant yapıları. Yatay noktalı olan çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir	48
Şekil 4.5b. VZrAs yarı Heusler bileşiğinin çoğunluk ve azınlık spin durumları için GGY ve TB_mBJ yöntemlerinde elde edilmiş bant yapıları. Yatay noktalı olan çizgiler Fermi enerji seviyesini temsil etmektedir	49
Şekil 4.5c. VZrSb yarı Heusler bileşiğinin çoğunluk ve azınlık spin durumları için GGY ve TB_mBJ yöntemlerinde elde edilmiş bant yapıları. Yatay noktalı olan çizgiler Fermi enerji seviyesini temsil etmektedir	50
Şekil 4.6. CoZrGe, VZrAs ve VZrSb bileşiklerinin örgü parametresinin fonksiyonu olarak manyetik moment değerleri	52
Şekil 4.7. Ir ₂ MnSi, Mn ₂ IrAl, Mn ₂ ReSb ve Ti ₂ ReSi tam Heusler bileşiklerinin ferromanyetik (FM) ve manyetik olmayan (MO) fazları için enerji-hacim optimizasyon eğrileri	54
Şekil 4.8. Ir ₂ MnSi, Mn ₂ IrAl, Mn ₂ ReSb ve Ti ₂ ReSi tam Heusler bileşiklerinin şematik gösterimleri	56
Şekil 4.9. Ir ₂ MnSi, Mn ₂ IrAl, Mn ₂ ReSb ve Ti ₂ ReSi bileşiklerinin GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen toplam durum yoğunlukları. Dikey noktalı enerji bölgesi Fermi enerji seviyesini temsil etmektedir	57
Şekil 4.10. Ir ₂ MnSi tam Heusler bileşiği için atomik ve kısmi elektron durum yoğunlukları. Dikey noktalı çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedirler	59
Şekil 4.11. Mn ₂ IrAl tam Heusler bileşiği için atomik ve kısmi elektron durum yoğunlukları. Dikey noktalı çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedirler	59
Şekil 4.12. Mn ₂ ReSb tam Heusler bileşiği için atomik ve kısmi elektron durum yoğunlukları. Dikey noktalı çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedirler	60
Şekil 4.13. Ti ₂ ReSi tam Heusler bileşiği için atomik ve kısmi elektron durum yoğunlukları. Dikey noktalı çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedirler	60

Şekil	Sayfa
Şekil 4.14a. Ir_2MnSi tam Heusler bileşiğinin çoğunluk ve azınlık durumlarının GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları	62
Şekil 4.14b. Mn_2IrAl tam Heusler bileşiğinin çoğunluk ve azınlık durumlarının GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları	63
Şekil 4.14c. Mn_2ReSb tam Heusler bileşiğinin çoğunluk ve azınlık durumlarının GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları	64
Şekil 4.14d. Ti_2ReSi tam Heusler bileşiğinin çoğunluk ve azınlık durumlarının GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları	65
Şekil 4.15. Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi tam Heusler bileşikleri için örgü parametrelerinin fonksiyonları olarak toplam ve kısmi manyetik moment değerleri	67
Şekil 4.16a. CoMnMoSb , $\text{CoMnCr}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{Sb}$, $\text{CoMnCr}_{0.50}\text{Mo}_{0.50}\text{Sb}$, $\text{CoMnCr}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{Sb}$ bileşikleri için enerji-hacim optimizasyon eğrileri	70
Şekil 4.16b. CoMnTcSb , $\text{CoMnCr}_{0.25}\text{Tc}_{0.75}\text{Sb}$, $\text{CoMnCr}_{0.50}\text{Tc}_{0.50}\text{Sb}$, $\text{CoMnCr}_{0.75}\text{Tc}_{0.25}\text{Sb}$ bileşikleri için enerji-hacim optimizasyon eğrileri	70
Şekil 4.17a. Cr_x ($x= 0, 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılı $\text{CoMnMo}_{1-x}\text{Sb}$ bileşiğinin hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen toplam durum yoğunlukları. Dikey noktalı çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedirler	72
Şekil 4.17b. Cr_x ($x= 0, 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılı $\text{CoMnTc}_{1-x}\text{Sb}$ bileşiğinin hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen toplam durum yoğunlukları. Dikey noktalı çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedirler	73
Şekil 4.18a. CoMnMoSb bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyesini temsil etmektedir.....	76
Şekil 4.18b. $\text{CoMnCr}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{Sb}$ bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyesini temsil etmektedir.....	77
Şekil 4.18c. $\text{CoMnCr}_{0.50}\text{Mo}_{0.50}\text{Sb}$ bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyesini temsil etmektedir.....	78
Şekil 4.18d. $\text{CoMnCr}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{Sb}$ bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyesini temsil etmektedir.....	79

Şekil	Sayfa
Şekil 4.19a. CoMnTcSb bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir	81
Şekil 4.19b. CoMnCr _{0.25} Tc _{0.75} Sb bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir	82
Şekil 4.19c. CoMnCr _{0.50} Tc _{0.50} Sb bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir	83
Şekil 4.19d. CoMnCr _{0.75} Tc _{0.20} Sb bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir	84
Şekil 4.20a. Cr _x (x= 0, 0.25, 0.50 ve 0.75) katkılanmış CoMnMo _{1-x} Sb bileşiğinin örgü parametrelerinin fonksiyonu olarak toplam ve kısmi manyetik momentlerinin değerleri.....	87
Şekil 4.20b. Cr _x (x= 0, 0.25, 0.50 ve 0.75) katkılanmış CoMnTc _{1-x} Sb bileşiğinin örgü parametrelerinin fonksiyonu olarak toplam ve kısmi manyetik momentlerinin değerleri.....	87

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. WIEN2k ara yüz programı kullanılarak ilk oturum oluşturulması.....	31
Resim 3.2. WIEN2k programının ana ekranı.....	31
Resim 3.3. Enerji-hacim optimizasyon eğrilerinin hesaplanması amacıyla bileşiğin 225 uzay numarasında ve Fm-3m simetri grubunda oluşturulan yapısı	32
Resim 3.4. Yapısal özellikleri belirlenen bileşiğin istenen hesaplamaları gerçekleştirmek üzere kullanılacak başlangıç parametlerinin belirlenmesi..	33
Resim 3.5. Enerji-hacim optimizasyon eğrilerinin elde edilmesi.....	34
Resim 3.6. SCF döngüsünün gerçekleştirilmesi için belirlenen kriterler.....	35
Resim 3.7. SCF döngüsü tamamlanan bileşiğin sonuçlarının analiz edilmesi.....	36
Resim 3.8. Toplam ve kısmi durum yoğunluklarının elde edilmesi	37
Resim 3.9. Spin yukarı ve spin aşağı durumlar için bant yapılarının elde edilmesi.....	37
Resim 3.10. <i>init_mbj_lapw</i> komutunun uygulanması.....	38
Resim 3.11. <i>run_lapw -i NI</i> komutu uygulanarak ilk iterasyonun gerçekleştirilmesi.....	39
Resim 3.12. Oluşturulan XC_MBJ fonksiyonu sonrasında gerçekleştirilen son iterasyon.....	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

$(a.b.)^{-1}$

Atomik birimin eksi birinci kuvveti

$(a.b.)^3$

Atomik birimin kübü

Å

Angstrom

eV

Elektrovolt

$\mu_B/b.f.$

Bohr magnetonu/birim formül

GPa

Giga Pascal

Ry

Raydberg

Kısaltmalar

Açıklamalar

a_0

Örgü parametresi

BB

Bant boşluğu

DH

Dörtlü Heusler

E_{ee}

Elektron-elektron itmesi

E_F

Fermi enerjisi

E_{Ne}

Nükleon-elektron çekimi

E_{NN}

İtici Coulomb enerjisi

E_{top}

Toplam enerji

E_{xc}

Değiş-tokuş korelasyon enerjisi

FC

Field cooling

FP_LAPW

Full potential linearized augmented plane wave

FM

Ferromanyetik

HF

Hartree-Fock

HFS

Hartree-Fock-Slater

HK

Hohenberg-Khon

GGY

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı

Kısaltmalar**Açıklamalar**

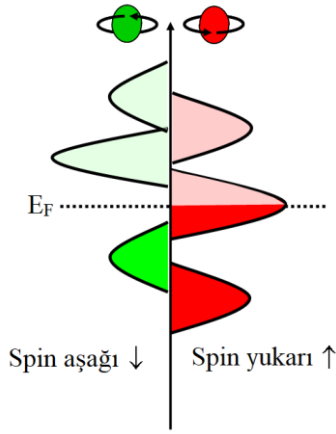
İBM	İletim bant minimum
KS	Kohn-Sham
LAPW	Linearized augmented plane wave
MO	Manyetik olmayan
MS	Manyetik sensör
MTJ	Manyetik tunnel junctions
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PPMS	Fiziksel özellikleri ölçme sistemi
SP	Slater-Pauling
TB_mBJ	Tran Blaha modified Becke Johnson
T_s	Kinetik enerji
TEG	Tek elektron gazı
TFD	Thomas-Fermi-Dirac
TH	Tam Heusler
VBM	Valans bant maksimum
VESTA	Visualization for electronic and structural analysis
XRD	X-ışını kırınım
YFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
YH	Yarı Heusler
YMF	Yarı metalik ferromanyet
YSYY	Yerel spin yoğunluğu yaklaşımı
ZFC	Zero field cooling

1. GİRİŞ

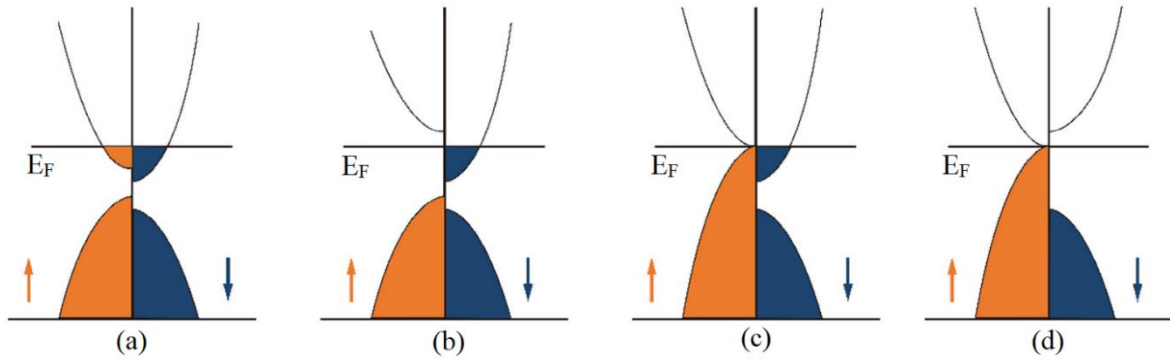
Spintronik, nano boyutlardaki elektronik cihazların üretim aşamalarından sonra sistemdeki güç tüketimlerini azaltmak ve hem bellek hem de işletim yeteneklerini artırmak için ortaya çıkan bilim alanlarından birisidir. Bu tür cihazlar sistemlerindeki çoğunluk taşıyıcıları olan elektronlar ya da deşiklerin dönme serbestlik derecelerini kullanırlar. Spinleri polarize edilmiş ferromanyetler, yarı metalik ferromanyetler ve hatta spin enjeksiyon metoduyla spinleri polarize edilen manyetik olmayan malzemeler spintronik alanında kullanılan en yaygın malzemelerin temelini oluştururlar [1]. Manyetik olmayan bir malzemeye spin enjeksiyon yöntemi uygulamanın en yaygın yöntemlerinden bir tanesi ferromanyet ya da yarı metalik ferromanyet malzemelerden bir omik kontak ya da tünel bariyer eklenmesidir [2]. Konum, açı ve manyetik alanları belirlemek amacıyla kullanılan manyetik sensörleri (MS) [3-11], manyetik rastgele erişim bellekleri (MRAM) [12-17] ve manyetik tünel bağlantıları (MTJ) [18-22] spintronik uygulamaları sonucunda elde edilen en yaygın aygıtlardır.

Horikawat ve diğerleri (1982) CuCr_2S_4 spinel yapısal manyet bileşiğinin hesaplamalarını gerçekleştirdiğinde yarı metalik özellikler hakkında ilk önerilerde bulunmuşlardır [23]. Daha sonra Groot ve diğerleri (1983) tarafından NiMnSb yarı Heusler bileşiğinin yarı metalik ferromanyet olarak elde edilmesiyle bu bileşiklere olan ilgiler oldukça artmıştır [24]. Yarı metalik malzemelerin çoğunluk ya da azınlık elektron spinlerinden bir tanesi Fermi enerji seviyesi etrafında metalik karakter gösterirken, diğer spinler Fermi enerji seviyesi etrafında yarı iletken doğaya sahiptirler [25,26]. Bant yapılarının bu özelliklerine ek olarak Fermi enerji seviyesi etrafında %100 polarizasyon göstermeleri yarı metalik malzemelerin en karakteristik özelliklerindendir. Bu iki özellik Şekil 1.1’de gösterilmiştir.

Spintronik uygulamalarında yarı metalik ferromanyet malzemelerin son yıllarda hem deneysel hem de teorik olarak birçok çalışmaları gerçekleştirilmiştir. CrO_2 ve Fe_3O_4 [27,28] gibi oksit yapıları bileşikler, $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ gibi perovskite malzemeler [29], Mn katkılı GaN, $\text{Zn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Te}$ (M= Fe, Co, Ni), $\text{Al}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Sb}$ [30-32] gibi seyreltilmiş manyetik yarı iletken malzemeler de son yıllarda çalışmaları gerçekleştirilen malzemelerdendir. Spintronik uygulamalarında kullanılan bazı malzemelerin bant yapıları Şekil 1.2’de verilmiştir.



Şekil 1.1. Yarı metalik bileşikler için spin yukarı ve spin aşağı durumlarının Fermi enerji seviyesi etrafındaki elektron durum yoğunluklarının gösterilmesi ve %100 spin polarize olması



Şekil 1.2. Spintronik uygulamalarında kullanılan (a) ferromanyetik, (b) yarı metalik, (c) bant boşluğu olmayan yarı metalik ve (d) spin boşluğu olmayan yarı iletken malzemelerin bant yapıları [25]

Tüm bu malzemelere ek olarak, spintronik uygulamalarında kullanılmak üzere yapısal oluşturulmaları hem teorik hem de deneysel olarak oldukça kolay olan ve 1901 yılında keşfedilen Heusler bileşikler bu alanda en yaygın kullanılan malzemelerdendir [33,34]. Son yıllarda Heusler bileşiklerinin gerek deneysel gerek teorik olarak birçok çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ahmadian ve Galeghirian (2015) Ti_2VZ ($Z = Al, Ga, ve In$) tam Heusler bileşiklerinin yarı metalik özelliklerini incelemiştir [35]. Taban durum değerlerini elde edebilmek amacıyla tüm bileşiklerin ferromanyetik ve manyetik olmayan fazları için gerek Cu_2MnAl gerekse Hg_2CuTi yapılarında hacim-enerji optimizasyon eğrilerini gerçekleştirmişlerdir. Ti_2VAl , Ti_2VGa ve Ti_2VIn bileşiklerinin Cu_2MnAl yapılarının ferromanyetik fazları manyetik olmayan fazlarına göre enerji olarak daha kararlı çıkmasına rağmen, yarı metalik bant boşlukları her bir bileşik için sırasıyla 0,09 eV, 0,16 eV ve 0,10

eV olarak Hg_2CuTi yapılarında ortaya çıkmıştır. Bu yapılarda tüm bileşiklerin toplam manyetik momentleri $2,00 \mu_B$ olarak elde edilerek spintronik uygulamalarında kullanılabilecek malzemeler olduğunu göstermişlerdir. Dahmane ve diğerleri (2018) $\text{Mn}_2\text{CoAs}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x= 0, 0,25, 0,50, 0,75$) bileşiklerinin elektronik, yapısal ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir [36]. Gerçekleştirilen çalışmaların tamamı gösteriyor ki malzemelerin spin yukarı durumları Fermi enerji seviyelerini kestiğinden metalik karakter gösterirken, spin aşağı durumlarda bant boşlukları elde edilmiştir. $X=0$ durumu olan Mn_2CoAs bileşiğinde bu boşluk değeri $0,48 \text{ eV}$ iken, Al katkılama oranları arttıkça yarı metalik bant boşluklarında da azalmalar gözlenmiştir. $\text{Mn}_2\text{CoAs}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$, $\text{Mn}_2\text{CoAs}_{0,50}\text{Al}_{0,50}$ ve $\text{Mn}_2\text{CoAs}_{0,25}\text{Al}_{0,75}$ bileşikleri için bu bant boşlukları sırasıyla $0,627 \text{ eV}$, $0,22 \text{ eV}$ ve $0,188 \text{ eV}$ olarak elde edilmiştir. Mn_2CoAs bileşiğinin toplam manyetik momenti $4,00 \mu_B$ olarak elde edilmiştir ve bu değer yarı metalik bileşiklerin manyetik momentlerinin hesaplanması yönteminin bir göstergesi olan Slater – Pauling (SP) kuralı ile tam olarak uyumludur [37,38]. V-Co-Sb üçlü bileşiğinin deneysel ve yoğunluk fonksiyonel teorisi çalışmaları Romaka ve diğerleri (2018) tarafından elektriksel iletim özellikleri ve Seebeck kat sayıları sonuçlarını elde edilmek üzere çalışılmıştır ve deneysel olarak elde edilen değerler yoğunluk fonksiyonel teorisi ile elde edilen sonuçlar ile uyumlu çıktığı gözlemlenmiştir [39]. ZrFeSi yarı Heusler bileşiğinin manyetik, polarizasyon ve termoelektrik kat sayıları Yousuf ve Gupta (2018) tarafından çalışılırken [40], LiXGe ($X= \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) yarı Heusler bileşiğinin yapısal, elektronik ve elastik özellikleri Zhao ve diğerleri (2017) tarafından araştırılmıştır [41]. ZrFeSi yarı Heusler bileşiği ferromanyetik fazda enerji olarak daha kararlı ve toplam manyetik moment değeri $2,0 \mu_B$ olan yarı metalik bir malzeme olarak elde edilirken LiXGe ($X= \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) yarı Heusler bileşiklerinin yarı metalik bant boşlukları sırasıyla $0,096 \text{ eV}$, $0,327 \text{ eV}$ ve $0,044 \text{ eV}$ olarak elde edilen yarı metalik ferromanyetlerdir. Dörtlü Heusler bileşiklerinde ise CoMn tabanlı CoRuMnSb bileşiği Rani ve diğerleri (2020) tarafından atomik pozisyonları farklı olacak şekilde üç tip oluşturulan yapılar altında yarı metalik özellikleri incelenmiştir [42]. Kullandıkları Tip I yapısında bileşiğin toplam manyetik momenti $5,0 \mu_B$ olarak elde edilmiştir ve bu değer hem deneysel olarak elde edilen hem de SP kuralı ile tam olarak uyumludur. $\text{Co}_{2-x}\text{Rh}_x\text{MnZ}$ ($Z= \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Sb}$) bileşikleri Alijani ve diğerleri (2012) tarafından incelenirken, CoMnCrSb dörtlü Heusler bileşiği üzerine yarı metalik çalışmalar Berri (2016) tarafından gerçekleştirilmiştir [43,44]. Ark eritme yöntemi ile sentezlenen $\text{Co}_{2-x}\text{Rh}_x\text{MnZ}$ ($Z= \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Sb}$) bileşiklerinin ab-initio yöntemleri ile de elde edilen teorik çalışmalarının elektronik yapıları bu bileşiklerin yarı metalik karakterlerde olduğunu göstermiştir. CoRhMnGa , CoRhMnSb ve $\text{Co}_{0,5}\text{Rh}_{1,5}\text{MnSb}$ bileşiklerinin manyetik

moment değerleri SP kuralı ile uyumlu olarak elde edilmemiştir ve bu uyumsuzluk Fermi enerji seviyesi etrafında beklenen %100 spin polarizasyonunu bozduğu görülmüştür. CoMnCrSb yarı metalik özellikleri teorik olarak elde edilirken, bileşik ferromanyetik (FM) fazda enerji olarak en kararlı faz olarak elde edilmiştir. Bu durumda kübik yapının örgü parametresi 6,067 Å, toplam manyetik moment değeri SP kuralı ile uyumlu olarak $3,0 \mu_B$ ve azınlık (spin aşağı) bant durumlarında Fermi enerji seviyesi etrafında elde edilen 0,50 eV'luk enerji boşluğu ile yarı metalik ferromanyet bir malzeme olarak elde edilmiştir. ZrTiRhGa dörütlü Heusler bileşiminin Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) ve GGY + U yaklaşımları Belkharroubi ve diğeri (2019) tarafından araştırılmıştır [45]. Bileşimin toplam manyetik moment değeri, Fermi enerji seviyesi etrafında %100 polarizasyon gösterdikleri durumlarda $2,0 \mu_B$ olarak elde edilmiştir. Yarı metalik olarak elde edilen bu sonuçlar GGY, GGY + U (Zr, T, Rh = 0,5 eV) ve GGY + U (Zr, T, Rh = 1,0 eV) yaklaşımları altında olmuştur. Burada, valans bant maksimum (VBM) değeri eksi enerji bölgesinde, iletim bant minimum (İBM) değeri artı enerji bölgesinde kaldığı açıkça gözlemlenmiştir. Her bir yaklaşımda yarı metalik bant boşluk değeri 0,48 eV, 0,40 eV ve 0,31 eV olarak elde edilmiştir. GGY + U (Zr, T, Rh = 1,5, 2,0, 2,5 ve 3,0 eV) yaklaşımlarında spin polarizasyon değeri %100 olmasına rağmen yarı metalik özelliklerde azalmalar meydana gelmiştir. GGY + U (Zr, T, Rh = 3,5 ve 4,0 eV) yaklaşımında ise VBM değerlerinin artık iletim bandına geçiş yaptıkları sırasıyla sahip oldukları 0,12 eV ve 0,14 eV pozitif enerji miktarlarından anlaşılmaktadır. Bu yaklaşımda spin polarizasyon miktarları %94 ve %87 değerlerine düşerken bileşik artık metalik karakter göstermeye başlamıştır.

Ferromanyetik çalışmalara ek olarak Heusler bileşiklerinin diyamanyetik, paramanyetik, ferrimanyetik ve anferromanyetik özellikleri de incelenmiştir. Negatif manyetik yönelimlere sahip olan ve diyamanyetik özellik gösteren Co₂CrAl Heusler bileşiminin Kim ve diğeri (2009) tarafından çalışmaları gerçekleştirilmiştir [46]. Burada, yüksek saflıktaki elementler vakum ortamında 1273 °K sıcaklıkta 10 saat süreyle 5 kez eritilerek oluşturulan Co₂CrAl bileşiği Alan Soğutma (Field Cooling-FC) manyetizasyon ölçümleri altında tipik ferromanyetik karakter göstermiştir. Fakat Sıfır Alan Soğutma (Zero Field Cooling-ZFC) manyetizasyonunda Giant negatif manyetizasyon yaratmaktadır. Sıcaklığa bağlı manyetizasyon eğrisine göre Curie sıcaklığı $T_c=334$ °K olarak elde edilen bileşik uygulanan dış manyetik alan 100 Oe iken FC ve ZFC eğrileri tipik ferromanyet karakterleri gösterirken, dış manyetik alan 100 Oe altına indiğinde ZFC eğrileri belirgin bir şekilde diyamanyetik davranışlar göstermiştir. Alves ve diğeri (2020) NiMnIn Heusler bileşiminin değış tokuş

sapmasında negatiften pozitive geçişini ve yarı-diyamanyetik özelliklerini incelemişlerdir [47]. Gerçekleştirilen bu deneysel çalışmada %99,9 saflıktaki numuneler ile oluşturulan bu bileşik argon atmosferinde 1173 ⁰K sıcaklığında 2 saat tavlandıktan sonra elde edilen bu bileşik uygulanan manyetik alana zıt olarak numune içerisindeki manyetik momentler 150 ⁰K'nin altındaki sıcaklıklarda sabitlenmişlerdir. Bu yarı-diyamanyetik yaklaşım, uygulanan manyetik alanın artmasıyla ortadan kaybolmaktadır.

Son yıllarda gerçekleştirilen paramanyetik Heusler bileşiklerine örnek olarak Candan ve Kushwaha (2021), Liu ve diğerleri (2020) örnek olarak verilebilir [48,49]. Candan ve Kuswaha, TiIrBi yarı Heusler bileşiğinin yapısal, elektronik, optik ve titreşim özelliklerini üç farklı atomik dizilim olan α , β ve γ yapılarında optimize ederek enerji olarak en kararlı yapıyı γ fazında elde etmiştir. GGY ve GGY + mBJ yöntemleri kullanıldığında γ fazında hem spin yukarı hem de spin aşağı durumları yarı iletken olarak elde ederken, bant boşlukları sırasıyla 0,56 eV ve 0,87 eV olarak elde edilmiştir. Liu ve diğerleri ise Co_{0.50}Fe_{2.5}V_{31.5}Ga₁₆ dörtlü Heusler bileşiğinin paramanyetik martensitik dönüşümlerini deneysel olarak gerçekleştirmişlerdir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen yapısal hesaplamalarda bileşik kübik L₂₁ yapıda ve örgü parametresi değeri 5,8 Å olarak elde edilmiştir. Daha sonra sıcaklığa bağlı manyetik moment hesaplamalarında ise küçük bir manyetizasyon değişikliği ile bariz bir termal histerezis oda sıcaklığı yakınında açıkça ayırtedilebilirdir. Bu da soğutma ve ısıtma sırasında birinci dereceden doğrudan martensitik dönüşümlerin gerçekleştirdiğini gösterir. Ayrıca ters uzay manyetik alınganlık Curie-Weiss yasası üzerinden uygulandığında paramanyetik Curie sıcaklığı 122 ⁰K olarak elde edilmiştir. Bu durum, Co_{0.50}Fe_{2.5}V_{31.5}Ga₁₆ dörtlü Heusler bileşiğinin martensitik dönüşümlerinin ortaya çıkmasında manyetik momentlerinin yeniden düzenlenmesinin eşlik etmediği anlamına gelir. Manyetizasyonun sıcaklık değişikçe dönüşüm noktası dışında yaklaşık olarak doğrusal bir varyasyon sunmasıyla sonuçlanır.

Ferrimanyetik Heusler bileşiklerinden Mn₂NiSn, Duan ve diğerleri (2015) tarafından çalışılırken [50], Mn₂CoSn bileşiği Seredina ve diğerleri (2019) tarafından çalışılmıştır [51]. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) yöntemi kullanılarak ferrimanyetik dörtlü MnXM₂Al (X= Co ve Ti) bileşiğinin hesaplamaları Mustaq ve diğerleri (2020) tarafından gerçekleştirilmiştir [52]. Mn₂NiSn bileşiğinin yapısal ve manyetik hesaplamaları Hg₂CuTi tipte first-principles hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bileşik, kübik austenik yapıdan tetragonal martensitik yapıya bir faz dönüşümü gerçekleştirmiştir, fakat bu dönüşüm

sırasında toplam enerjide azalma görülmüştür. Dolayısıyla tetragonal martensitik faz enerji olarak daha kararlı durumdadır. Bu bileşikteki manyetik momentlerdeki değişimler söz konusu olduğunda ise hem faz dönüşümü gerçekleşmeden önceki kübik austenitik hem de tetragonal martensitik fazların ferrimanyetik karakterde olduğunu göstermektedir. Deneysel hesaplamalarının gerçekleştirildiği Mn_2CoSn ferrimanyetik bileşiği, XRD sonuçlarına göre örgü parametresi 6,08 Å olan 216 uzay numarasında ve F-43m simetri grubunda elde edilmiştir. Bileşiğin sıcaklığa bağlı elektriksel direnci ρ ölçülen tüm sıcaklık aralıklarında yarı iletken davranışa sahiptir. Mn_2CoSn bileşiğinin sahip olduğu yüksek elektrik direnci, yarı metal özelliklerinin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Numunenin, M-T grafiğinin bir sonucu olarak Curie sıcaklığı $T_c = 602 \text{ } ^\circ\text{K}$, manyetik moment değeri de $2,76 \mu_B/\text{b.f.}$ olan ferrimanyetik bir malzeme olduğu söylenebilir. MnCoMoAl ve MnTiMoAl ferrimanyetik dörtlü Heusler bileşiklerinin yarı metalik karakterleri YFT tabanlı WIEN2k programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektronik bant yapıları ve manyetik karakterleri Brillouin bölgelerinde 2000 k-noktaları seçilerek hesaplanırken, durum yoğunlukları hesaplamaları 2500 k-noktaları seçilerek gerçekleştirilmiştir. Üç farklı atomik pozisyonlarında gerçekleştirilen hesaplamalarda MnCoMoAl bileşiği Y_1 yapıda (Mn: 0,75, 0,75, 0,75; Co: 0,25, 0,25, 0,25; Mo: 0,50, 0,50, 0,50 ve Al: 0, 0, 0) en kararlı durumdayken, MoTiMoAl bileşiği Y_2 yapıda (Mn: 0,75, 0,75, 0,75; Ti: 0,50, 0,50, 0,50; Mo: 0,25, 0,25, 0,25 ve Al: 0, 0, 0) enerji olarak en kararlıdır. Bu durumlarda toplam manyetik momentleri MnCoMoAl ve MnTiMoAl bileşikleri için sırasıyla 0,928 ve 2,052 $\mu_B/\text{b.f.}$ olarak elde edilmiştir. MnCoMoAl bileşiği hem spin yukarı hem de spin aşağı durumlarda Fermi enerji seviyelerini keserken, MnTiMoAl bileşiğinin spin aşağı durumlarında Fermi enerji seviyesi etrafında 0,20 eV'luk bant boşluğu mevcuttur. MnCoMoAl ferrimanyetik bileşiğinin durum yoğunluklarına göre %88,28 spin polarize durumu söz konusu iken, MnTiMoAl bileşiğinde spin aşağı durumlardaki bant boşluğundan dolayı %100'lük polarizasyon söz konusudur. Dolayısıyla, bu iki bileşik de sahip oldukları özelliklerinden dolayı spintronik uygulamaları için elverişli malzemelerdir.

Antiferromanyetik Heusler bileşiklere ise Mizusaki ve diğerleri (2012) tarafından çalışılan Fe-katkılı Ru_2MnGe ile Li ve diğerleri (2017) tarafından çalışılan Ti_2CrSn bileşikleri örnek olarak verilebilir [53,54]. Deneysel olarak hesaplamaları gerçekleştirilen $\text{Ru}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ bileşiği argon atmosferinde ark eritme yöntemi ile üretilmiştir. Polikristal numune içine konduğu ampulde 1173 $^\circ\text{K}$ sıcaklıkta ısıtılmıştır ve bu sıcaklıkta 72 saat bekletilmiştir. Daha sonra su içine daldırılarak soğutma gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bileşiğin XRD

sonuçlarına göre numune oda sıcaklığında $Fm3m$ simetri yapısındadır. Gerçekleştirilen bu deneysel aşamalarda numune üzerinde herhangi bir faz dönüşümü gerçekleşmemiştir. Sıcaklığa bağlı manyetizasyon hesaplamalarında ise $Ru_2Mn_{1-x}Fe_xGe$ bileşiğinde ölçüm sonuçları $x=0-0,4$ ile $x=0,5-1$ aralığı olmak koşuluyla ayrı ayrı incelenebilir. $X=0, 0,2$ ve $0,3$ oranları tipik antiferromanyetik sıcaklığa bağlılığı gösterirken $x=0,5-1$ aralığında ferromanyetik karakterler ortaya çıkmıştır. Fe oranlarının daha zengin olduğu $x=0,8$ ve 1 oranında ferromanyetik düzen görülür. $X=0,5$ ve $0,6$ oranında ZFC ie FC eğrileri arasında geniş termal histerezis görülür. $X=0,4-0,6$ oranında hem antiferromanyetik hem de ferromanyetik katkıları gözlemlemek mümkündür. Kısacası, elde edilen histerezis eğrilerinden yola çıkıldığında $Ru_2Mn_{1-x}Fe_xGe$ bileşiği, farklı katkılama oranlarında farklı manyetik özellikleri ile spintronik uygulamalarında kullanılmaya adaydır. Teorik hesaplamalarının gerçekleştirildiği Ti_2CrSn bileşiği ise $L2_1$ fazında $0,2$ eV indirekt bant boşluğu ile antiferromanyetik yarı iletken olarak elde edilmiştir. Denge örgü parametresi $6,48 \text{ \AA}$ olarak elde edilen bileşik, elastik stabilite koşullarını da sağlamaktadır. Örgü parametrelerinin $\% -6$ ile $\% 6$ aralığında $\% 2$ 'lik germe adımları ile hesaplanan bant yapılarına göre bant boşlukları $\% 2$, $\% 4$ ve $\% 6$ gerilmelerinde net bir değişkenlik göstermezken, $\% -2$, $\% -4$ ve $\% -6$ sıkıştırma gerilmelerinin artmasıyla biraz daha küçülmeler meydana gelmiştir. Genel olarak ise tüm bu aralıklarda yarı iletken faz kararlı olarak karakterize olmuştur. Gerilmeye bağlı toplam ve kısmi manyetik momentler incelendiğinde toplam manyetik momenti sıfır olan antiferromanyetik bir malzeme olarak elde edilmiştir. Yapılan tüm araştırmalar açıkça gösteriyor ki tam Heusler, yarı Heusler ve dörtlü Heusler bileşiklerinin spintronik alanında kullanılmak üzere incelemeleri gerek deneysel gerekse teorik olarak oldukça fazla miktarda gerçekleşmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, bazı yarı, tam, dörtlü ve $4d$ geçiş metallerine $x=0,25, 0,50$ ve $0,75$ oranlarında Cr katkılanarak oluşturulan dörtlü Heusler bileşiklerinin farklı yaklaşımlar altında bant karakterlerini ve manyetik özelliklerini teorik olarak incelemektir. Taban durum değerleri elde edilen malzemelerin elektron yoğunluklarını gösteren toplam ve kısmi durum yoğunlukları, metalik, yarı iletken ya da yarı metalik karakterlerini gösteren bant hesaplamalarından sonra toplam manyetik moment değerlerinin büyüklükleri malzemeleri deneysel üretmek isteyenlere yol göstermesi planlanmıştır. Ferromanyetler (FM), yarı metalik ferromanyetler (YMF) ve hatta spin enjeksiyon yöntemi ile spinleri polarize edilen manyetik olmayan (MO) malzemelerin spintronik uygulamalarında kullanıldıkları göz önünde bulundurulduğunda, bu tezde kullanılan bileşikler gerek metalik ferromanyet

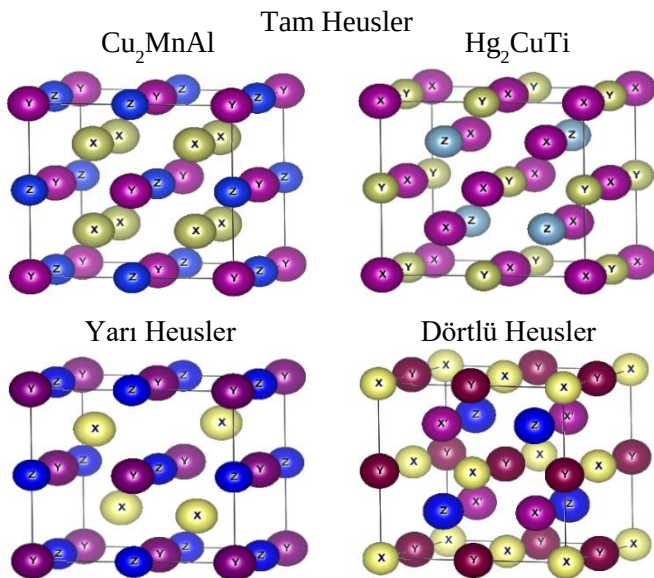
(MFM) gerekse yarı metal ferromanyet olarak literatürde yerini alacaktır ve deneysel çalışmak isteyenlere yol gösterecektir.

Teknolojik açıdan sahip olunan bazı kısıtlamalar hesaplamaların gerçekleştirilmesi sırasında zorluklar yaşanmasına sebep olmuştur. Örneğin, yüksek çekirdek ve işletim sayısına sahip olunan bir ya da birkaç bilgisayar “iş istasyonu” olarak kullanılabilse idi, hesaplamaları gerçekleştirme süresi oldukça kısalabilirdi. Çünkü daha fazla çekirdek daha fazla “iş” demektir ve çalışmalar daha kısa sürede tamamlanabilir, daha fazla bileşik kombinasyonu incelenebilir ve böylelikle çalışma miktarı artırılabilirdi. Fakat son yıllarda en çok karşılaşılan ve uluslararası camiada genellikle gerçekleştirilen teorik çalışmaya ek olarak istenen deneysel çalışabilme kısıtlılığıdır. Gerçekleştirilen teorik çalışmaları, kullanılan bileşiklerin yüksek saflıkta elde edilip, ark eritme yöntemi ile oluşturulup, belli sıcaklıklarda fırınlama işlemleri gerçekleştirilip, X-Işını Kırınım (XRD) cihazı kullanılarak yapısal sonuçları tayin edilip, manyetik özelliklerini incelemek amacıyla Fiziksel Özellikleri Ölçme Sistemi (PPMS) cihazı kullanılıp deneysel olarak da desteklemek mümkündür.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Heusler Bileşikleri

Heusler (1903) tarafından keşfedilen [33,34] ve kendi adını aldıkları ilk bileşikler olan CuMnSb , Cu_2MnAl ve Cu_2MnSn bileşikler Cu , Sb , Al ve Sn gibi manyetik olmayan elementler içermesine rağmen göstermiş oldukları ferromanyetik karakterlerden dolayı oldukça ilgi çekmiştir. Fakat ferromanyetik karakterin ortaya çıkmasında benzersiz bir rol üstlenen Mn elementini içermektedirler. Heusler bileşikleri, binden daha fazla bileşik kombinasyonuna sahip, deneysel ve teorik olarak kolay elde edilebilir ve Fermi enerji seviyesi etrafında yüksek oranda polarize olmalarından dolayı spintronik uygulamalarının en geniş bileşikler kapsamını oluşturur. Ayrıca Heusler bileşikleri, kimyasal formülizasyonu X_2YZ olarak gösterilen 2:1:1 atomik dizilimlerine sahip Tam Heusler (TH) [55-58], XYZ kimyasal formülizasyonu ve 1:1:1 atomik dizilimlerine sahip Yarı Heusler (YH) [59,60] ile XX'YZ kimyasal formülizasyonu ve 1:1:1:1 atomik dizilimlerine sahip Dörtlü Heusler (DH) [61-63] bileşikler olarak da sınıflandırılabilir. Cu_2MnAl (225 uzay no) ve Hg_2CuTi (216 uzay no) yapılarına sahip tam Heusler, yarı Heusler ve dörtlü Heusler bileşiklerinin atomik gösterimleri VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [64] programı kullanılarak Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Cu_2MnAl (225 no) ve Hg_2CuTi (216 no) yapılarındaki tam Heusler bileşikler ile yarı ve dörtlü Heusler bileşiklerinin atomik yapılarının şematik gösterimleri

2.1.1. Yarı Heusler (YH) bileşikleri

XYZ kimyasal formülizasyona ve 1:1:1 atomik dizilimlerine sahip olan YH bileşikleri, en yaygın olarak sırasıyla X ve Y elementleri geçiş metalleri, Z ise s-p grubu elementleri olarak kullanılır. YH bileşiklerinin α , β , γ ve Tip I, Tip II, Tip III gibi farklı atomik koordinatlarında sentezlenebilmelerinin gerçekleştirilen çalışmalarla birlikte mümkün olduğu gösterilmiştir [65-67]. Bu çalışmalarda YH bileşiklerini oluşturan X, Y ve Z elementlerinin atomik koordinatlarını belirleyen α , β ve γ - fazlarını içerenler Çizelge 2.1’de, Tip I, Tip II ve Tip III fazlarını içerenler de Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. α , β ve γ - fazlarını içeren yarı Heusler bileşiklerinde X, Y ve Z elementlerinin atomik koordinatları

Elementler	α	β	γ
X	0,50 / 0,50 / 0,50	0,50 / 0,50 / 0,50	0,25 / 0,25 / 0,25
Y	0,25 / 0,25 / 0,25	0 / 0 / 0	0,50 / 0,50 / 0,50
Z	0 / 0 / 0	0,25 / 0,25 / 0,25	0 / 0 / 0

Çizelge 2.2. Tip I, Tip II ve Tip III fazlarını içeren yarı Heusler bileşiklerinde X, Y ve Z elementlerinin atomik koordinatları

Elementler	Tip I	Tip II	Tip III
X	0 / 0 / 0	0,50 / 0,50 / 0,50	0,25 / 0,25 / 0,25
Y	0,50 / 0,50 / 0,50	0,25 / 0,25 / 0,25	0 / 0 / 0
Z	0,25 / 0,25 / 0,25	0 / 0 / 0	0,50 / 0,50 / 0,50

Çizelge 2.1. ve Çizelge 2.2 kıyaslandığında α ve Tip II fazlarına karşılık gelen atomik pozisyonların aynı olduğu görülebilir. Bu pozisyonlar, YH bileşiklerde en sık rastlanan atomik pozisyonlardır.

2.1.2. Tam Heusler (TH) bileşikleri

X_2YZ kimyasal formülizasyona ve 2:1:1 atomik dizilimlerine sahip TH bileşikleri Hg_2CuTi yapısında 216 uzay numarası ve F-43m simetri grubu ile Cu_2MnAl yapısında 225 uzay numarası ve Fm-3m simetri grubunda sentezlenebilmeleri mümkündür [68,69]. Bu yapılarda elementlerin atomik koordinatlarını belirleyen pozisyonlar Çizelge 2.3’te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Hg_2CuTi yapısı, 216 uzay numarası, F-43m simetri grubunda ve Cu_2MnAl yapısı, 225 uzay numarası ve Fm-3m simetri grubunda bulunan tam Heusler bileşiklerinin X(1), X(2), Y ve Z elementlerinin atomik koordinatları

Elementler	Hg_2CuTi	Cu_2MnAl
X(1)	0 / 0 / 0	0,25 / 0,25 / 0,25
X(2)	0,25 / 0,25 / 0,25	0,75 / 0,75 / 0,75
Y	0,50 / 0,50 / 0,50	0 / 0 / 0
Z	0,75 / 0,75 / 0,75	0,50 / 0,50 / 0,50

Hem yarı Heusler ve tam Heusler bileşiklerinin atomik koordinatları karşılaştırıldığında hem de Şekil 2.1’de verilen yarı Heusler ve tam Heusler bileşiklerinin atomik yapıları incelendiğinde, yarı Heusler bileşiklerde atomik boşluklar mevcutken, bu boşluklar tam Heusler bileşiklerinde bulunmadığı açıkça görülmektedir.

2.1.3. Dörtlü Heusler (DH) bileşikleri

XX'YZ kimyasal formülizasyona ve 1:1:1:1 atomik dizilimlerine sahip dörtlü Heusler bileşikleri, daha önceki açıklanan Heusler bileşikleri gibi çoğunlukla X, X' ve Y elementleri geçiş metalleri ya da toprak elementleri olarak seçilirken, Z elementi s-p grubu elementi olarak seçilir. Dörtlü Heusler bileşikleri, tam Heusler bileşiklerindeki geçiş metallerinden birinin yerine başka bir geçiş metalinin gelmesi gibi de düşünülebilir. DH bileşiklerinin yapıları oluşturulurken seçilen atomik koordinatlarının en yaygın kullanılanları LiMgPdSb prototipinde olan [70-72] ve Çizelge 2.4’te verilen koordinatlardır. Bu çalışmalarda elementlerin dizilimleri gerçekleştirilirken valans elektron sayılarının çoktan aza doğru ($X > X' > Y$) sıralanışı söz konusudur.

Çizelge 2.4. LiMgPdSb prototipinde oluşturulan dörtlü Heusler bileşiklerinin Y I, Y II ve Y III tipleri için sahip oldukları atomik koordinatları

Tip	X	X'	Y	Z
Y I	0,75 / 0,75 / 0,75	0,25 / 0,25 / 0,25	0,50 / 0,50 / 0,50	0 / 0 / 0
Y II	0,75 / 0,75 / 0,75	0,50 / 0,50 / 0,50	0,25 / 0,25 / 0,25	0 / 0 / 0
Y III	0,75 / 0,75 / 0,75	0 / 0 / 0	0,50 / 0,50 / 0,50	0,25 / 0,25 / 0,25

Sahip oldukları yapısal, manyetik, elektronik ve yarı metalik özellikleri üzerine oldukça fazla çalışmalar gerçekleştirilen dörtlü Heusler bileşiklerinin, Çizelge 2.4’ten farklı atomik pozisyonlarına sahip oluşturulan yapılarında da incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Khan ve diğerleri (2020) CoYCrZ (Z= Si, Ge, Ga, Al) yarı metalik ferromanyetik dörtlü Heusler

bileşiklerini incelerken, bileşiklerin atomik pozisyonlarını Çizelge 2.5'teki gibi belirtmişlerdir [73].

Çizelge 2.5. CoYCrZ (Z= Si, Ge, Ga, Al) dördü Heusler bileşiklerinin Tip I, Tip II ve Tip III yapıları için belirlenen atomik koordinatları

Tip	Co	Y	Cr	Z
Tip I	0,75 / 0,75 / 0,75	0 / 0 / 0	0,50 / 0,50 / 0,50	0,25 / 0,25 / 0,25
Tip II	0,75 / 0,75 / 0,75	0,50 / 0,50 / 0,50	0,25 / 0,25 / 0,25	0 / 0 / 0
Tip III	0 / 0 / 0	0,50 / 0,50 / 0,50	0,25 / 0,25 / 0,25	0,75 / 0,75 / 0,75

Burada, en yaygın olarak kullanılan atomik pozisyonlarının belirtildiği Çizelge 2.4 ile Khan ve diğerlerinin çalışmalarını gerçekleştirdiği atomik pozisyonlar olan Çizelge 2.5 kıyaslandığında Y II ile Tip II yapılarının ortak olduğu görülebilir (Valans elektronları sayısı: Co > Cr > Y). Yukarıda verilen bilgiler doğrultusunda görülüyor ki, Heusler bileşikleri sahip oldukları yapısal, elektronik ve manyetik özellikleri ile spintronik uygulamalarında oldukça fazla kullanılan bileşik gruplarından bir tanesidir.

2.2. Malzemelerin Manyetik Özellikleri

Elektronların yörüngesel ve spin hareketleri ile birbirleriyle olan etkileşimleri manyetizmanın temelini oluşturur. Tüm bu hareketler ve etkileşimler arasındaki güçlülükler ya da zayıflıklar, malzemelerin manyetik özelliklerini belirlemekte kullanılan en temel taşlardır. Dolayısıyla, malzemelerin manyetik karakterleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için onların bir dış manyetik alana verdikleri tepkiler incelenebilir. En genel ifadeyle malzemeler manyetik özellikleri bakımından diyamanyetik, paramanyetik ve manyetik sıralı maddeler olarak adlandırılan ferromanyetik, ferrimanyetik ve antiferromanyetik olarak beş temel gruba ayrılabilir. Diyamanyetik malzemelerin elektron spinleri dış manyetik alan altında itilirken, paramanyetik malzemelerin elektron spinleri dış manyetik alana çekilirler. Kendilerine ait yani içsel manyetik dipol momente sahip olmayan diyamanyetik malzemelerin spinlerinin yönelimleri manyetik alana zıt yöndeyken, paramanyetik malzemelerin spinlerinin yönelimleri manyetik alan ile aynı doğrultudadır. Bu durum diyamanyetik malzemelerde negatif, paramanyetik malzemelerde pozitif manyetik alınganlığa sebep olur. Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemeler dış manyetik alana yüksek tepki verirken, antiferromanyetik malzemeler dış manyetik alana zayıf tepki gösterirler [74,75].

2.2.1. Diyamanyetizma

Bir atom için sıfır toplam manyetik moment durumunda bile, örneğin tüm elektronik kabukların doldurulduğu He, Ne ve Ar gibi inert gazlarda olduğu gibi, diyamanyetizmaya karşılık gelen uygulanan dış manyetik alanla bir etkileşim kalır. Herhangi bir malzemedeki her yörünge elektronu, uygulanan dış manyetik alanla aynı şekilde etkileştiği için, her malzemedeki manyetik duyarlılığa bir diyamanyetik bileşen vardır.

Diyamanyetik etkinin doğası, en basit şekilde yörünge düzlemine dik bir manyetik alan empoze etmenin yörünge elektronu üzerindeki etkileri dikkate alındığında görülebilir. Manyetik alan nedeniyle yörünge yarıçapındaki değişiklikler büyüklük olarak ikinci derecedir ve bu hesaplama için ihmal edilebilir. Manyetik alanın birincil etkisi yörünge elektronunun klasik hızını artırmaktır. Manyetik alandan kaynaklanan kuvveti merkezkaç kuvvetindeki değişime yörünge hareketine eşitleyebiliriz:

$$\frac{q}{c} \mathbf{H} v = \frac{q}{c} \mathbf{H} \omega r = \Delta \left(\frac{mv^2}{r} \right) = \Delta(m\omega^2 r) \quad (2.1)$$

$\Delta(m\omega^2 r) = 2mr\omega\Delta\omega$ olduğundan manyetik alana bağlı olarak açısal hızdaki değişiklik aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\Delta\omega = \omega_L = \frac{qH}{2mc} \quad (2.2)$$

$$\Delta\omega = \omega_L = \frac{q\mu_0 H}{2m} \quad (2.3)$$

Eş. 2.3, frekansın yörünge elektronu için manyetik momentin açısal momentuma oranının H katına eşit olduğunu göstermektedir. Sorunun daha genel bir kuantum mekaniksel muamelesi durumunda, yörünge düzlemi ile manyetik alan arasında yalnızca ayrı açılara izin verilir ve normal bir yönelim bunlardan biri değildir. Yörünge düzlemi θ ile H açıdaysa, bu durum dikkate alındığında, yörünge eşitlik tarafından verilen ω_L hızıyla H etrafında hareket ettiğini gösterir. Eş. 2.3, tıpkı mekanik durumda olduğu gibi, bir tepe veya jiroskop, dönüş ekseninin yönünü değiştirme eğiliminde olan bir tork tarafından uygulandığında kendi dönme eksenini etrafında hareket edecektir. ω_L frekansı atomik

özellikler için önemlidir ve Larmor presesyon frekansı olarak adlandırılır. ω_L frekansından kaynaklanan ek akım akışı bir manyetik momente karşılık gelir.

Verilen Eş. 2.3 aşağıdaki yaklaşımlar kullanılarak manyetik moment değerlerinin hesaplanması açısından oldukça önemlidir.

$$I_L = -Zq \left(\frac{\omega_L}{2\pi} \right) = -\left(\frac{Zq}{2\pi} \right) \left(\frac{qH}{2mc} \right) \quad (2.4)$$

Burada Z atom numarasıdır. Manyetik momenti veren eşitlik ise;

$$|\mu| = \frac{I_L A}{c} = \frac{I_L \pi \langle \rho^2 \rangle}{c} = -\frac{Zq^2 \langle \rho^2 \rangle H}{4mc^2} \quad (2.5)$$

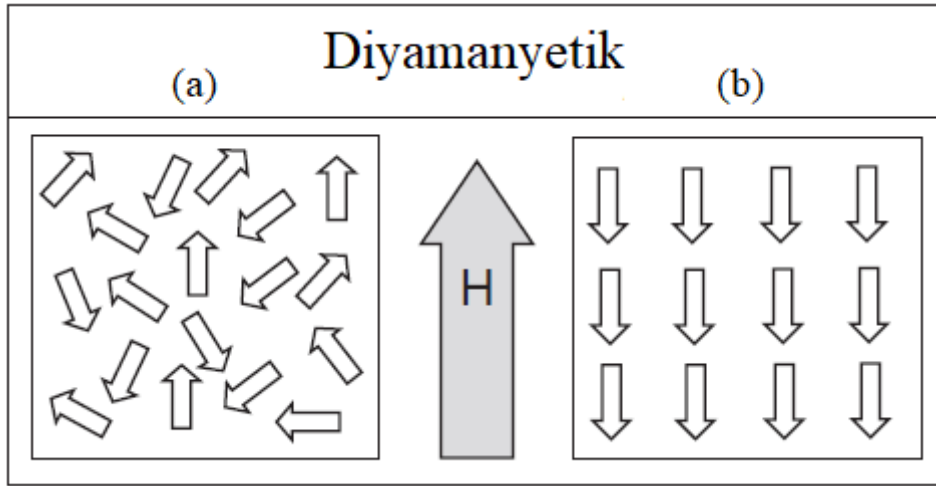
Burada $\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = 2\langle x^2 \rangle$ olan ortalama elektronik yörünge yarıçapıdır ve $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle$ olduğundan $\langle \rho^2 \rangle = 2\langle r^2 \rangle/3$ olur. Sonuç olarak toplam manyetizma;

$$M = -\frac{NZq^2 \langle r^2 \rangle}{6mc^2} H \quad (2.6)$$

olarak elde edilir. Diyamanyetik alınganlık ise böylece;

$$\chi_{\text{diyamanyetik}} = -\frac{NZq^2 \mu_0^2 \langle r^2 \rangle}{6m} \quad (2.7)$$

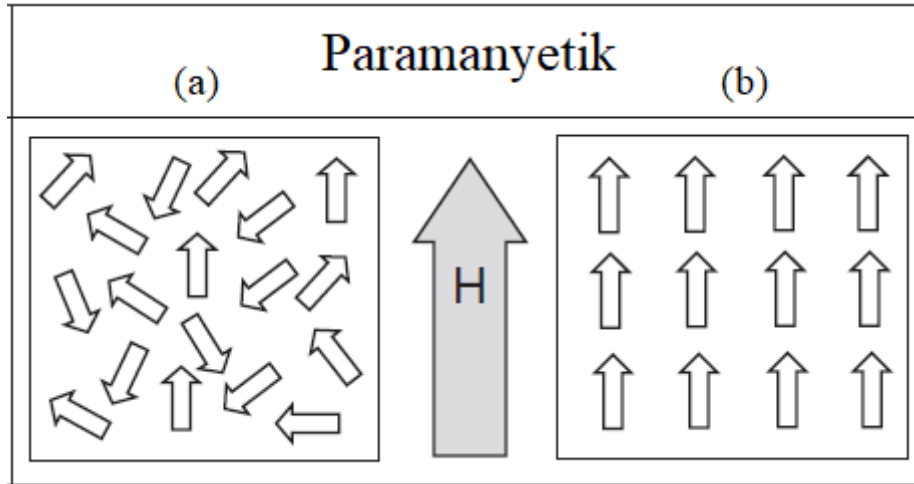
olarak elde edilir. Bu sonuçta, birim hacimdeki atom sayısı N ve atom numarası Z değerlerinin negatif duyarlılığı sağlaması için yeterince büyük olduklarından bahsedilebilir. Atomun yarıçapı yaklaşık olarak $\sim 10^{-10}$ m olarak kabul edildiğinde diyamanyetik malzemeler için ortaya çıkan manyetik duyarlılık yaklaşık olarak -10^{-11} m³/mol mertebelerine denk gelmektedir. Sonuç olarak diyamanyetik malzemeler, dış manyetik alan ile zayıf bir şekilde etkileşime girerler, mevcut manyetik alanı zayıflatırlar ve elektron spinleri dış manyetik alan altında itildiklerinden χ_m negatif manyetik duygunluğa sahiptirler [76].



Şekil 2.2. Diyamanyetik bir malzemenin (a) manyetik alan yokken ve (b) dış manyetik alan uygulandığında manyetik dipol momentlerinin yönelimleri

2.2.2. Paramanyetizma

Paramanyetizma durumu, alüminyum ve sodyum atomları gibi, her atomdaki elektronların hareketine bağlı dipol momentleri sıfır olmadığında gözlenir. Genel olarak, tek sayıda elektrona sahip herhangi bir atomun manyetik bir momenti vardır. Örneğin, sodyum atomunda, doldurulmamış kabuğunda bir elektron vardır ve bu elektron açısal momentumu ve manyetik momentleri sağlar. Fakat moleküller oluştuğunda, farklı atomların değerlik elektronları birbirleriyle etkileşime girerler. Genellikle manyetik momentleri büyüklük olarak eşittir ancak zıt yönlerde sahiptir. Bu zıtlık manyetik momentlerin birbirlerini iptal etmesini sağlar ve moleküllerde kimi istisnalar hariç manyetik momentini sıfır olmasının bir nedenidir. Atomların iç elektron kabuğunun dolu olmadığı ve dolayısıyla açısal momentum ve manyetik momentin olduğu bu tür maddelerde paramanyetik özellikler gözlenir. Ortam manyetik alanı B'nin yokluğunda, bu atomik manyetik dipoller rastgele yönlendirilir. Buna uygun olarak, bir oda sıcaklığında her bir temel hacmin sonuçta ortaya çıkan manyetik momentleri sıfırdır. Dış manyetik alan ortaya çıktığında, bu momentler H alanı boyunca hizalanma eğilimindedir ve bir ortamın mıknatıslanması gerçekleşir. Dış manyetik alan ile zayıf etkileşmeye girerler, mevcut manyetik alanı güçlendirirler ve dış manyetik alan tarafından manyetik dipol momentleri çekildiğinden pozitif manyetik duyarlılığa sahiptirler.



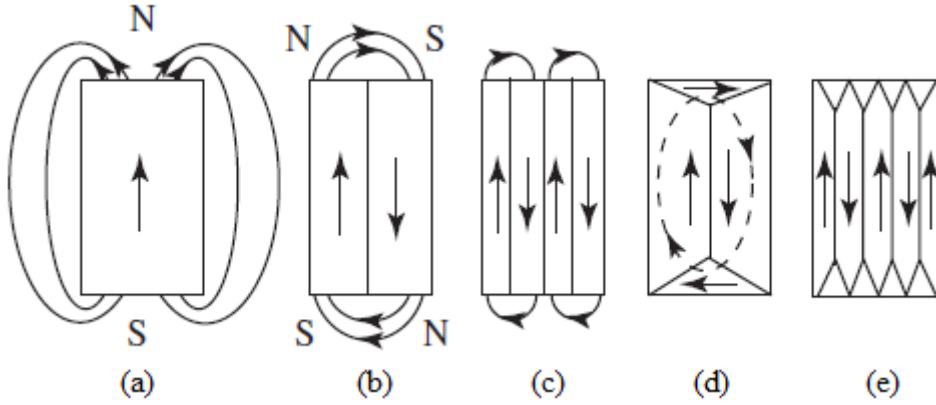
Şekil 2.3. Paramanyetik bir malzemenin (a) dış manyetik alan yokken ve (b) dış manyetik alan uygulandığında manyetik dipol momentlerinin yönelimleri

Diyamanyetik ve paramanyetik malzemelerde manyetik momentlerin dizilimlerinin dış manyetik alana göre yer aldığı açıktır. Bunun sebebi ise bu malzemelerin iç manyetik alanları oldukça küçük olduğundan iç manyetik momentlerin de etkileşimleri oldukça küçüktür. Ek olarak dış manyetik alan kaldırıldığında her iki durumda da manyetizasyon etkilerinin kaybolduğu açıkça görülmektedir.

2.2.3. Ferro-, ferri- ve antiferromanyetizma

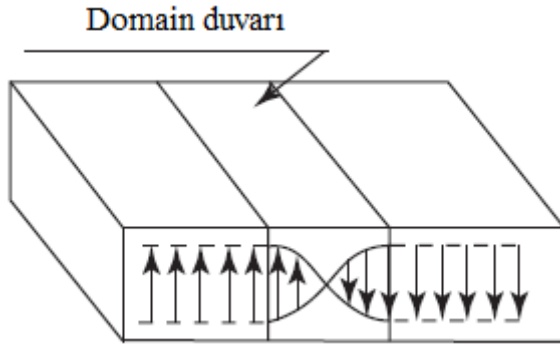
Manyetik sıralı maddeler olarak bilinen ferromanyetik, ferrimanyetik ve antiferromanyetik malzemeler paramanyetik malzemelere kıyasla çok daha büyük pozitif manyetik duygunluğa sahiptirler. Ferromanyetik malzemeler, etki alanları olarak adlandırılan makroskopik hacimlerde kendiliğinden manyetizasyonun varlığı; manyetik histerezis, yani manyetizasyonun dış bir manyetik alanın gücüne belirsiz bağımlılığı; ferromanyetik duyarlılığın sıcaklığa ve dış bir manyetik alanın yoğunluğuna belirgin bağımlılığı; ferromanyetik özelliklerini kaybettiği ve paramanyetik duruma dönüştüğü bir Curie sıcaklığının (T_c) varlığı gibi durumlarıyla da karakterize edilebilir. Curie noktasından (T_c) daha düşük sıcaklıklarda bir ferromanyetiğin manyetik momentleri sıralanır, yani birbirlerine paralel olarak oluşurlar. Numunenin tamamında böyle bir sıralama belirlenirse, dış bir manyetik alanın yokluğunda bile doymuş olacaktır. Fakat T_c 'nin altında malzemelerin manyetik davranışları “manyetik domain” olarak adlandırılan ve uygulanan dış manyetik alan olmamasına rağmen manyetik dipol momentlerin mükemmele yakın hizalanmasına

sahip olduğu manyetik hacim elementleri aracılığı ile karakterize edilir. Her domainde neredeyse mükemmel manyetik sıralama vardır, ancak hepsi düzensiz olarak yönlendirilmiştir, eğer dış bir manyetik alan yoksa manyetik moment göstermez. Domainlere bölünen bir ferromanyetik malzemenin şeması Şekil 2.4a-d’de gösterilirken, son bölünme ise Şekil 2.3e’de gösterilmiştir [77,78].



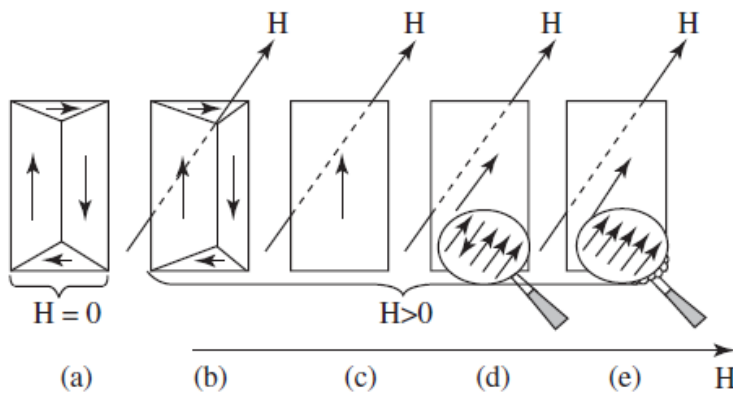
Şekil 2.4. Ferromanyetik bir malzemenin domainlere ayrılması

Şekil 2.4a’daki domainlere bölünen malzeme, tek domainli bir malzemenin benzer kutupların kenarlarındaki bir malzeme üzerindeki varlığı nedeniyle çok büyük enerjiye sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 2.4b-d’de olduğu gibi zıt moment yönlerine sahip domainlere bölünen malzeme, enerjinin azalmasına yol açar. Örnek malzemenin domainlere bölünmesi, harcanan enerji kadar çok sayıda domain duvarının oluşturulmasıyla gerçekleştirilir. Domainlere bölünmenin bir sonucu olarak elde edilen kazanç, domain duvarlarının üretim giderine eşit olduğunda bölünme sona erer. Şekil 2.5’te iki komşu domain arasındaki bu tür domain duvarının şeması gösterilmektedir.



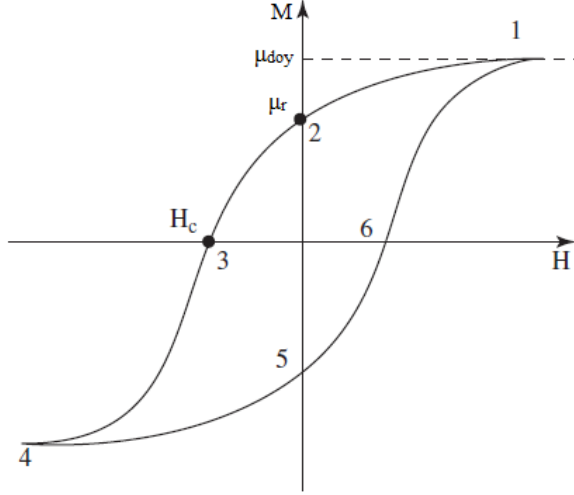
Şekil 2.5. Domain duvarı

Mıknatıslanma süreci şartlı olarak bazı aşamalara ayrılabilir. Başlangıçta (düşük H 'de) enerjisel olarak daha elverişli olan (manyetik alandaki yönelimleri açısından) bu domainlerin hacmi artar. Bu artış, domain duvarlarının yer değiştirmesiyle sağlanır. Elverişsiz domainin hacmi, toplam miktarında azalır ve bunun tersi de geçerlidir. Domain duvarları oluşumu süreci sona erdiğinde, zaten tek olan bir domainin dış alanın yönüne ek bir dönüşü gerçekleşir. Sonuç olarak, tüm malzemenin neredeyse tüm atomik manyetik momentleri, dış alan yönüne gelerek malzeme neredeyse doyumluğa ulaşır. Artık yalnızca az miktarda termal titreşim nedeniyle yönü değişen momentler vardır. Son olarak, tüm manyetik momentler hizalanarak manyetik doyumluk elde edilir. Tüm bu mıknatıslanma sırasında bir ferromanyetik domain yapısının değişmesi Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. (a) manyetik alan dışındaki bir numunenin domain yapısı, (b) dış manyetik alandaki uygun domainin büyümesi, (c) tek domainli kristal, (d) dış manyetik alan boyunca tüm domainlerin dönüşü, (e) manyetik doyumluk

Ferromanyetik bir malzemenin dış alana bağlı olarak manyetizasyonun kapalı eğrisine manyetik histerezis döngüsü denir.

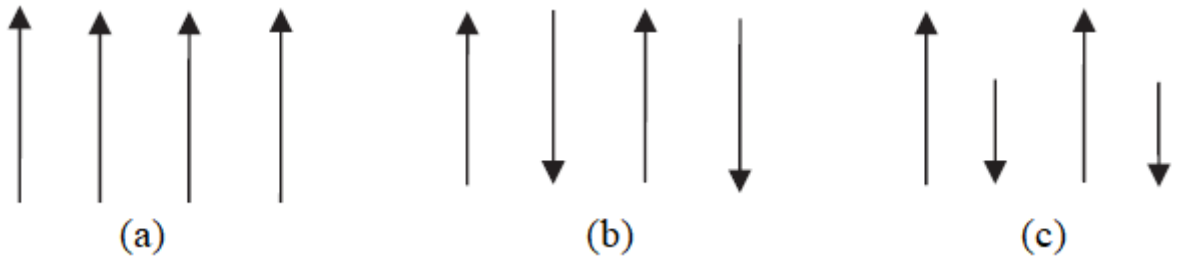


Şekil 2.7. Histerezis döngüsü

Manyetik alanın etkisiyle doygunluğa ulaşan ferromanyetik malzemede, manyetik alan şiddetinin daha sonra azalması ile mıknatıslanmadaki azalma 1–2 eğrisini takip eder. Dış alan kaybolduğunda, manyetizasyon, “artık mıknatıslanma” olarak adlandırılan sıfır olmayan bir μ_r seviyesinde tutulur. Aslında, kalıcı mıknatıslarla çalışırken karşılaşılan manyetizasyon budur. Numunenin manyetikliğinin giderilmesi için 2-3 eğrisi yönünde ters bir alan uygulanmalıdır. Numunenin demanyetizasyonuna (H_c) karşılık gelen alan kuvvet zorlayıcı kuvvet olarak adlandırılır. Zıt alanı artırmaya devam etmek için, numune mıknatıslanması 3–4 eğrisi boyunca devam edecektir; daha sonra alan yönünü değiştirmek için mıknatıslanma işlemi 4–5–6–1 eğrisini takip edecektir.

Antiferromanyetiklerin manyetik yapısı, birbirine zıt moment yönleriyle yerleştirilmiş iki özdeş ferromanyetik alt örgü olarak düşünülebilir (Şekil 2.8b). Doğal olarak, bu tür kristaller ferromanyetik özellikler göstermezler, yani tüm manyetik momentleri karşılıklı olarak yok edilir. Bununla birlikte, antiferromanyetik malzemelerin karakterleri, yalnızca manyetik malzemelerdeki manyetik etkileşimler teorisi açısından ilgi çekicidir. Ayrıca, antiferromanyetizma sınırlı bir sıcaklık aralığında mevcuttur. Bir antiferromanyetiğin bir paramanyetik duruma geçişi, Neel noktaları olarak adlandırılan belirli sıcaklık noktalarında meydana gelir.

Ferrimanyetiklere bilimsel alanda teknik ilgi vardır. Ferrimanyetik malzemelerin çoğunun yapısı manyetik momentleri farklı olan iki ve ya daha fazla iyon içeren antiferromanyetiklerdir ve bu nedenle alt örgülerde kristalin manyetik momentleri birbirlerini tamamen yok edemezler (Şekil 2.8c). Ortaya mikroskobik büyüklükte manyetik momentler çıkar. Ferrimanyetik kristallerin birçok özelliği ferromanyetik kristallerinkine benzer davranışlar gösterir. Domain yapısı ve dolayısıyla bir histerezis döngüsü de ferrimanyetik kristallerde görülür.



Şekil 2.8. (a) ferromanyetik, (b) antiferromanyetik ve (c) ferrimanyetik malzemelerin komşu manyetik dipol momentlerinin yönelimleri

3. HESAPLAMA METODU

3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)

Çok elektronlu bir sistemdeki tüm karmaşık hareketlerin ve çift korelasyonlarının bir şekilde tek başına toplam elektron yoğunluğunun içinde yer alması Schrödinger ve ya Dirac eşitlikleri gibi sistemlerin çözümlerini gerçekleştirmek açısından oldukça zordur. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) bu zorlukları sahip oldukları yaklaşımlar açısından oldukça ince ve en doğru sonuçlara yakın olacak şekilde gerçekleştirmektedir [79].

Yoğunluk fonksiyonel teorinin ilk tahminleri ve temelini oluşturan kökenleri Hohenberg ve Kohn (1964) ile Kohn ve Sham (1965) araştırmalarından öncesine dayanır [80,81]. Thomas (1927), Fermi (1927) ve Dirac (1930) [82-84], çok elektronlu sistemlerinin kinetik ve değiş tokuş enerjilerinin, tek elektron gaz (TEG) enerji yoğunluklarıyla yerel olarak modellenebileceğini hayal ettiler. Sonuç olarak yalnızca toplam elektronik yoğunluğa $\rho(r)$ bağlı olan yaklaşık bir elektronik yapı teorisidir. Çok basit bir yaklaşıklık olmasına rağmen, TFD atomik kabuk yapısını kendi kendine tutarlı bir şekilde yeniden üretemediği için niteliksel olarak başarısız oldu. Diğer kaynaklardan doğru giriş yoğunluklarında bile, elde edilen TFD enerjilerinin hesaplamalar sonucunda ortaya çıkması beklenen değerlere oranla %10'luk hatalı sonuçların ortaya çıktığı gözlemlendi. Daha sonra Thomas-Fermi teorisinin molekülleri bağlayamayacağı Teller (1962) tarafından ortaya konmuştur [85]. YFT'nin geliştirilmesi ve tüm sistemlere uygulanabilir olması açısından gerçekleştirilen yaklaşımlar Becke (2014) tarafından "Fifty years of density-functional theory in chemical physics" adlı çalışmasında detaylıca bahsedilmiştir [79]. Bu yaklaşımlara örnek olarak Hartree-Fock [86,87], Hartree-Fock-Slater [88], Hohenberg-Kohn [80] ve Kohn-Sham [81] metodları verilebilir.

3.1.1. Hartree-Fock (HF) metodu

Kabuk yapısı Pauli dışlama ilkesinin bir sonucudur ve bu nedenle Slater determinantlarında düzenlenmiş ortonormal orbitallerdeki elektron çiftlerinden kaynaklanır. Hartree-Fock (HF) teorisi en basit yaklaşımlardan bir tanesidir [86]. Bir dış potansiyel $v_{dış}$ 'deki N elektronları için Hamilton operatörü (H) verildiğinde:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{dış}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_i \frac{1}{|r_j - r_i|} \quad (3.1)$$

Dolu olan $\psi_{i\sigma}$ spin orbitallerinde Slater determinantının enerjisi minimize edilir.

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{i\sigma}(1) + v_{dış}(1) \psi_{i\sigma}(1) + v_{el}(1) \psi_{i\sigma}(1) - \sum_j \left[\int \frac{\psi_{j\sigma}^*(2) \psi_{i\sigma}(2)}{r_{12}} d2 \right] \psi_{j\sigma}(1) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(1) \quad (3.2)$$

$$v_{el}(1) = \int \frac{\rho(2)}{r_{12}} d2, \quad \rho = \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}, \quad \rho_{\sigma} = \sum_i |\psi_{i\sigma}|^2$$

Bu sonuç, sadece paralel spin yörüngeleri başına değiş tokuş terimindeki j başına toplamı veren HF yörünge eşitliğidir. Toplam HF enerjisi şu şekilde verilir:

$$E_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i \int \psi_{i\sigma}^* \nabla^2 \psi_{i\sigma} + \int v_{dış} \rho + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(1) \rho(2)}{r_{12}} d1 d2 + E_x \quad (3.3)$$

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \iint \frac{|\sum_i \psi_{i\sigma}^*(1) \psi_{i\sigma}(2)|^2}{r_{12}} d1 d2$$

Burada E_x , Hartree-Fock değiş tokuş enerjisidir. İlk üç terim, sırasıyla toplam kinetik enerji, dış potansiyel ile etkileşim enerjisi ve klasik Coulomb öz-etkileşim enerjisidir.

HF teorisi, TFD'den çok daha yararlı olsa da, kimyadaki enerji tahminleri için yeterince doğru değildir. Bu teoride bağ enerjileri önemli ölçüde hafife alınmıştır. Örneğin F_2 gibi moleküller, Hartree-Fock seviyesinde bile bağlı değildir. Bu nedenle, Hartree-Fock'a uyarılmış orbitalleri içeren çok sayıda başka belirleyici ekleyen HF sonrası yöntemler, genellikle uygulanabilir kimyasal hesaplamalar için gereklidir. HF yöntemi sonrası teknoloji oldukça gelişmesine ve çok yüksek doğruluk kapasitesine sahip olunmasına rağmen, geliştirme ve hesaplama maliyetleri çok yüksektir. Basitçe söylemek gerekirse, karmaşıktır ve sistem boyutu N ile bilgisayar zamanı ölçeklendirmesi, yöntemle bağlı olarak Hartree-Fock'tan birkaç sıra daha büyüktür [87].

3.1.2. Hartree-Fock-Slater (HFS) metodu

Yoğun madde sistemlerinde HF yörüngelerinin hesaplanması Eş. 3.2’de bulunan yörüngeye bağlı ve yerel olmayan değişim operatöründen dolayı zordur. Bu problemin çözümüne yönelik Slater, birçok açıdan modern YFT'nin ilk adımlarını oluşturan Hartree-Fock-Slater (HFS) yöntemini [88] önerdi. HF değişim operatörünü yörüngesel ortalama ile değiştirdi ve aşağıdaki Slater potansiyeli olarak bilinen çarpımsal değiş tokuş potansiyelini elde etti,

$$v_{X\sigma}^{Slater}(1) = -\frac{1}{\rho_{\sigma}} \int \frac{|\sum_i \psi_{i\sigma}^*(1)\psi_{i\sigma}(2)|^2}{r_{12}} d2 \quad (3.4)$$

Slater, $v_{X\sigma}^{Slater}(1)$ bir değişim deliğinin r_1 noktasındaki Coulomb potansiyeli olduğunu gözlemledi.

$$h_{X\sigma}(1,2) = -\frac{|\sum_i \psi_{i\sigma}^*(1)\psi_{i\sigma}(2)|^2}{\rho_{\sigma}(1)} \quad (3.5)$$

$r_2 = r_1$ 'deki derinliği $-\rho_{\sigma}(1)$ ve bütünleşmiş yükü her zaman -1 olan:

$$\int h_{X\sigma}(1,2)d2 = -1 \quad (3.6)$$

Bu, yörüngelerin ortonormalliği kullanılarak kolayca kanıtlanabilir. Daha sonra deliğin küresel ortalamasını r_1 civarında aşağıdaki gibi modelledi:

$$h_{X\sigma}(1, r_{12}) = -\rho_{\sigma}(1)f(ar_{12}) \quad (3.7)$$

Burada $f(x)$, $f(0)=1$ ve “a” Eş. 3.6 tarafından belirlenen normalleştirme koşuluyla birlikte uygun bir şekil profilidir. Formun değiş tokuş potansiyeli

$$v_{X\sigma}^{Slater} = -C_{X\sigma}\rho_{\sigma}^{1/3} \quad (3.8)$$

$C_{X\sigma}$ sabiti $f(x)$ 'e bağlıdır, ancak profilin şekline oldukça duyarsız olduğu yerde elde edilir. Tek elektron gazındaki (TEG) değişim deliğini $f(x)$ için seçersek,

$$v_{X\sigma}^{Slater} = -3 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho_{\sigma}^{1/3} \quad (3.9)$$

Modern YFT tabiriyle bu yalnızca değiş tokuş "yerel yoğunluk yaklaşımı" (YYY) 'dır.

Slater, daha sonra Kohn-Sham YFT'de ortaya çıkacak olanların çoğunu tahmin etti. Yaptığı çalışmalar sadece değiş tokuşla sınırlı olsa da yine de mükemmel bir YFT girişidir [89]. Slater'ın kompakt ve genişletilmiş sistemlerdeki "deliğin" doğasına ilişkin görüşleri, sonrasında bu alanda çalışmalar gerçekleştireceklerce cesaret vermiştir. Özellikle dikkat çekici olan HFS yaklaşımının bağ enerjilerinin HF enerjilerine oranla daha üstün oluşudur [90]. HFS yöntemi HF yöntemine oranla daha başarılı olmasına rağmen net bir bağlayıcı eğilimi bulunmamaktadır ve sahip olduğu hatalar kabul edilemez derecededir.

3.1.3. Hohenberg-Kohn (HK) metodu

Hartree-Fock-Slater yöntemi, basitliği ve erken başarıları ile ilgi çekici olsa da yöntem dinamik korelasyon ve korelasyonun kinetik enerjiye katkıları gibi terimleri açıklamada yetersiz kalıyordu. 1964 yılında Hohenberg ve Kohn [80] ve 1965 yılında da Kohn ve Sham [81] tarafından gerçekleştirilen çığır açan çalışmalar, modern YFT'yi oluşturmuştur. Bu ortaya konan çalışmalar TFD ve Slater'in düşüncelerini de doğrulamıştır.

Hohenberg ve Kohn'un (HK) yaptıkları çalışmada, toplam elektron yoğunluğunun ρ , bir N-elektron sisteminin tüm özelliklerini tamamen ve tam olarak belirlediği tespit edildi. Bu nedenle, ρ elektronik yapı teorisinde temel değişken olarak kullanılabilir. Çok daha karmaşık N-elektron dalga fonksiyonu prensipte gereksizdir.

$$\nu_{dış} \rightarrow \psi_0 \rightarrow \rho \quad \text{ya da} \quad \nu_{dış} \rightarrow \rho \quad (3.10)$$

Eş. 3.1'in Hamiltoniyeni tarafından yönetilen bir dış potansiyelde $\nu_{dış}$ 'de N etkileşimli elektronlardan oluşan bir sistem için, benzersiz bir yer durumu dalga fonksiyonu ψ_0 ve ilişkili yoğunluk ρ vardır. $\nu_{dış}$ potansiyeli yük yoğunluğu ρ 'ya bire bir veya tersine çevrilebilirse,

$$\rho \rightarrow \nu_{dış} \rightarrow \psi_0 \rightarrow \text{her şey} \quad (3.11)$$

yani, ρ -yük yoğunluğu benzersiz bir ψ_0 'a sahip olan $v_{dış}$ 'ı benzersiz olarak belirler ve bu nedenle prensipte her şey bilinmiş olur.

Ancak yukarıdakiler yeterli değildir. Teorinin kendi kendine yetmesi için varyasyonel bir ilkeye ihtiyaç vardır. Eş. 3.1'deki hamiltoniyende ilk ve son terimlere karşılık gelen dış potansiyeli içermeyen terimler, toplam kinetik + toplam Coulomb etkileşim enerjisi için fonksiyonel bir yoğunluk vardır:

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (3.12)$$

Dalga fonksiyonel teorisi varyasyonel ilkesinden

$$F(\rho') + \int v_{dış}\rho' \geq F(\rho) + \int v_{dış}\rho = E_0 \quad (3.13)$$

olarak kanıtlanabilir ve burada ρ' , $v_{dış}$ 'a karşılık gelen değil başka bir dış potansiyele karşılık gelen yük yoğunluğudur ve E_0 taban-durum enerjisidir. Bu, Hohenberg-Kohn yoğunluk değişim prensibidir.

3.1.4. Kohn-Sham (KS) metodu

Toplam yoğunluğu $\rho=2$ olan ortonormal orbitaller ψ_i 'nin tek bir Slater determinantı düşünüldüğünde

$$\rho = 2 \sum_i |\psi_i|^2 \quad (3.14)$$

ve toplam kinetik enerji

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i 2 \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i \quad (3.15)$$

olur. Tek bir Slater determinantı, bağımsız, etkileşmeyen elektronları ifade eder. Yine de eşitliğin yoğunluk ifadesinin olduğunu varsayıyoruz. Etkileşimli olsun ya da olmasın tüm olası N elektron yoğunluklarını kapsar. Hohenberg-Kohn enerji fonksiyonel $F(\rho)$ 'da T_0 'ın

$T(\rho)$ ' ya oldukça iyi bir yaklaşım olduğunu varsaymak mantıklıdır. Klasik Coulomb öz enerjisi ile $V_{ee}(\rho)$ 'ya yaklaşmak da mantıklıdır.

$$J(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} d1d2 \quad (3.16)$$

Kohn ve Sham, bu yaklaşımların yaptığı hatayı değiş tokuş-korelasyon enerjisi E_{XC} olarak adlandırdı:

$$F(\rho) = T_0(\rho) + J(\rho) + E_{XC}(\rho)$$

$$E_{XC}(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) - T_0(\rho) - J(\rho) \quad (3.17)$$

Hohenberg-Kohn analizinin etkileşmeyen sistemlere genişletilmesi ile T_0 ve E_{XC} aynı zamanda bir yoğunluk fonksiyonudur. E_{XC} 'nin hem kinetik hem de potansiyel enerjilerden oluştuğu unutulmamalıdır.

Ortaya çıkan tüm durumlar düşünüldüğünde, Kohn-Sham toplam enerji fonksiyonu şu şekildedir:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + \int v_{dış}\rho + J(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (3.18)$$

Bu ayrıştırmanın parlaklığı, T_0 ve J 'nin, denklemler gibi tam ifadelerle verilmesidir. Eş. 3.17 ve Eş. 3.18'deki bilinmeyen işlevsellik olan E_{XC} , toplamın nispeten küçük bir parçasıdır. ψ_i orbitallerine göre Eş. 3.18'in varyasyonel minimizasyonu, Kohn-Sham (KS) yörünge eşitliğini verir.

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i + v_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (3.19)$$

v_{KS} ise,

$$v_{KS} = v_{dış} + v_{el} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (3.20)$$

ve $\frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$, E_{XC} ρ 'ya göre fonksiyonel türevidir [91]. Teori şimdi tamamlanmıştır. Atomlar, moleküller ve katılardaki elektronlar, etkili potansiyel v_{KS} 'de hareket eden bağımsız parçacıklar olarak görülebilir.

Kohn-Sham YFT'si, sadeliği ile Hartree-Fock'tan bile daha basittir. Operasyonel olarak bağımsız bir parçacık teorisidir, Yine de prensipte, etkileşimli, ilişkili herhangi bir elektronik sistemin tam yoğunluğunu $\rho = 2 \sum_i |\psi_i|^2$ ile ve tam toplam enerjisini $E(\rho) = T_0(\rho) + \int v_{dış} \rho + J(\rho) + E_{XC}(\rho)$ yoluyla sağlar. Her şey fonksiyonel $E_{XC}(\rho)$ ve fonksiyonel türevine bağlıdır.

3.1.5. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

Kohn ve Sham, E_{XC} için Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) olarak adlandırılan basit bir model önerdi:

$$E_{XC}^{LDA} = \int e_{XC}^{TEG}(\rho) \quad (3.21)$$

Burada $e_{XC}^{TEG}(\rho)$, birim hacim başına tek elektron gazının (TEG) değiş tokuş-korelasyon enerjisidir [92-94]. TFD teorisi gibi makul bir ilk yaklaşımdır. YYY'nin YFT'ye en büyük katkılarından birisi değiş tokuş-korelasyon fonksiyonlarının belirli olmasıdır. Ayrıca YYY, çok yavaş değişen $\rho(r)$ -elektron yoğunlukları için kesinlikle iyiye, elektron yoğunluklarının hızlı şekilde değiştiği molekülleri tanımlamakta yetersiz kalmaktadır.

3.1.6. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY)

Yerel yoğunluk yaklaşımı makul moleküler geometriler ve titreşim frekanslarını sağlamaktadır fakat atomizasyon enerjilerini belirlemede oldukça fazla yüzdelik hata oranına sahiptirler. Ayrıca hızlı değişen elektron yoğunluklarındaki hesaplamalarda yetersiz kalmaktadır. Tüm bu etkileri en aza indirmek amacıyla elektron yoğunluğunun gradyenini içeren Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) geliştirilmiştir.

$$E_{XC}^{GGY}(\rho) = \int d\mathbf{r} f(\rho(\mathbf{r})\nabla\rho(\mathbf{r})) \quad (3.22)$$

YYY yaklaşımı ile kıyaslandığında, gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda GGY'nin toplam enerjileri, atomizasyon enerjilerini, enerji bariyerlerini ve yapısal enerji farklılıklarını iyileştirme eğiliminde olduğu gözlenmiştir [95-102]. Modern GGY'nin gelişmesine katkıda bulunan çok sayıda yaklaşımlar bulunmaktadır. Bunların en başında 1991 yılında Perdew ve Wang tarafından geliştirilen PW91 [103] ile Perdew, Burke ve Ernzerhof (1996) tarafından gerçekleştirilen PBE [104] yaklaşımlarıdır. Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen hesaplamalarda iki yöntemden biri olarak kullanılan GGY metodu PBE yaklaşımını içermektedir.

3.1.7. Tran Blaha modified Becke Johnson (TB_mBJ) metodu

Bu metotta, daha zorlu olan yaklaşımlarla karşılaştırılabilir bir doğrulukla bant boşlukları veren orijinal Becke Johnson [105] değiş tokuş potansiyelinin basit bir modifikasyonu sunulmuştur. Önerilen modifiye edilmiş BJ potansiyeli (MBJ):

$$v_{x,\sigma}^{MBJ}(\mathbf{r}) = cv_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (3.27)$$

gibidir. Burada $\rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$ elektron yoğunluğu, $t_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \cdot \nabla \psi_{i,\sigma}$ kinetik enerji ve

$$v_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} \right) \quad (3.28)$$

eşitliği değiş tokuş delikleri tarafından Coulomb potansiyel metodunda kullanılan Becke-Roussel [106] potansiyelidir. x_{σ} ; ρ_{σ} , $\nabla \rho_{\sigma}$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}$ ve t_{σ} içeren eşitlikler belirlenir ve daha sonra b_{σ} ise $b_{\sigma} = [x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}} / (8\pi \rho_{\sigma})]^{1/3}$ ile hesaplanır. BJ modelinin aslında $v_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$ yerine Slater potansiyeli kullanılır fakat bu iki potansiyelin atomlar için neredeyse özdeş oldukları fark edilmiştir [105]. Eş. 3.27'de c-değeri $|\nabla \rho|/\rho$ 'nun ortalamasının kareköküne lineer olarak bağlı olacak şekilde seçilir.

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{hücre}} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 r' \right)^{1/2} \quad (3.29)$$

Bu eşitlikte α ve β serbest parametreler ve $V_{hücre}$ birim hücrenin hacmidir. Tüm bu metotlar altında bilinen ilk *yarı yerel* potansiyele sahip TB_mBJ yöntemi ile gerçekleştirilmiş hesaplamalardan elde edilen sonuçlar, deneysel sonuçlara oldukça yakındır ve bu bant hesaplamalarını gerçekleştirilirken harcanan zaman GGY ve YYY hesaplamalarında gerçekleştirilenler kadar azdır. TB_mBJ yöntemi $v_{x,\sigma}^{MBJ} = \delta E_x / \delta \rho_\sigma$ gibi bir E_x -değiş tokuş fonksiyonuna sahip olmadığından, bu tür hesaplamalar gerçekleştirilmeden önce modern GGY ile yapısal hesaplar gerçekleştirilip, daha sonra bant hesaplamaları yönteminde TB_mBJ kullanılmalıdır. Bu yöntem, yörüngeye bağlı potansiyellerin davranışlarına benzer özellikler göstermeyi hedefleyen potansiyelleri elde etmek amacıyla Tran ve Blaha (2019) tarafından geliştirilmiştir [107]. Çünkü bant boşluğu etrafındaki dolu ve dolu olmayan yörüngeler arasındaki örtüşme genellikle küçüktür ve bu nedenle yörüngeden bağımsız bir potansiyel yörüngeye bağımlı potansiyellerin temellerini yakalayabilir. Dolayısıyla TB_mBJ yöntemi bant hesaplamalarında kullanılmak üzere oldukça uygun bir yöntemdir.

3.2. WIEN2k Programının Çalışma Aşamaları ve Kullanılan Giriş Parametreleri

3.2.1. WIEN2k

Linearized Augmented Düzlem Dalga (LAPW) yönteminin, yoğunluk fonksiyonel teorisi içinde katıların elektronik yapısının hesaplanması için en doğru yöntemlerden biri olduğu kanıtlanmıştır. Otuz yılı aşkın bir süre boyunca kristalin katılar için Full Potential Linearized Augmented Düzlem Dalga (FP-LAPW) kodu geliştirilmiştir. WIEN olarak adlandırılan programın ilk sürümü Blaha ve diğerleri (1990) tarafından “*Computer Physics Communications*” dergisinde yayınlandı [108]. Sonraki yıllarda, WIEN93, WIEN95 ve WIEN97 olarak adlandırılan orijinal WIEN kodunun önemli ölçüde geliştirilmiş ve güncellenmiş UNIX tipi sürümleri geliştirildi. Günümüzde, alternatif bir temel setine dayanan yeni bir sürüm olan WIEN2k mevcuttur [109]. Bu, özellikle hız, evrensellik, kullanım kolaylığı ve yeni özellikler açısından önemli bir gelişme sağlar. WIEN2k, FORTRAN 90 kod dilinde yazılmıştır ve programlar *C-shell* komut dosyaları aracılığıyla birbirine bağlandığından, UNIX tipi bir işletim sistemi gerektirir. Programın herhangi bir modern LINUX (UNIX) sisteminde çalışması beklenir.

3.2.2. WIEN2k programının kurulumu

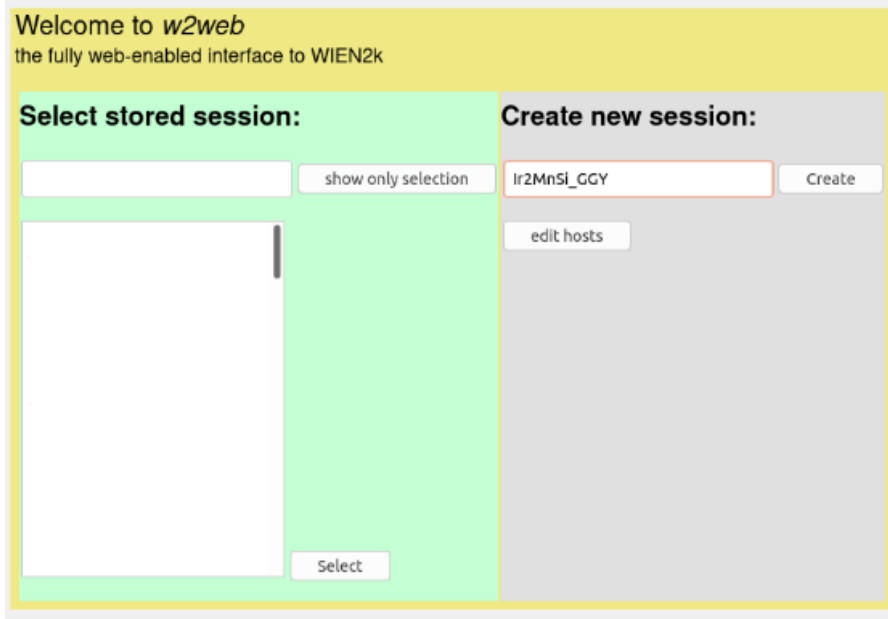
WIEN2k programı lisans kullanım şartlarına sahip olunduktan sonra sistemin kendisi tarafından verilen tek bir “tar” dosyası olarak \$WIENROOT dizinine gelir. Aşağıdaki komutlar kullanılarak “tar” dosyası içerisindeki dosyalar açılır ve genişletilir.

```
tar -xvf wien2kXX.tar
gunzip *.gz
chmod +x ./expand lapw
./expand_lapw
```

Genişletilen klasörlerden sonra site ve kullanıcı konfigürasyonları gerçekleştirilebilir. Site konfigürasyonu için *expand_lapw* komutunun bitiminden sonra *./siteconfig_lapw* komutuyla kurulum aşamaları başlatılır. Buradaki amaç, sistemin kod dili olan FORTRAN90 ve C-derleyicileri, program tarafından kabul edilen kütüphanelerin derlenmesi, paralel hesaplamaların gerçekleştirilmesi amacıyla hafızaların bölünmesi gibi sistemin gereksinimlerini belirlemek ve düzenlemektir. Bu düzenlemeler sonunda *userconfig_lapw* komutuyla programın devamı için uygun ortamların belirlenmesi sağlanır. Bunlar, WIEN2k programın için uygun bir yol, yığın boyutunun sınırsız ve programın ortam değişkenlerinin eklenmesinin belirlenmesidir. Kurulumu tamamlanmış olan WIEN2k programına çalışmak istenen bilgisayarın w2web ara yüzü *w2web [-p XXX]* komutu uygulanarak ulaşılabilir.

3.2.3. İlk oturumun oluşturulması

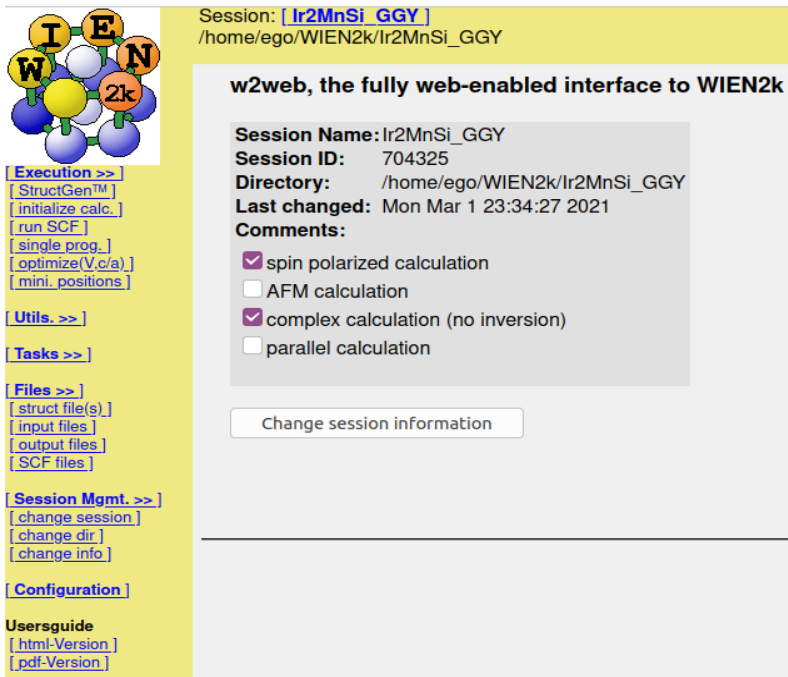
Kurulumun gerçekleştirilip w2web komutu ile bilgisayarın internet tarayıcından açılmış olan WIEN2k programının ilk oturum oluşturma sürecinden en son bant yapılarının çizimlerine kadar gerçekleştirilen adımları içeren resimler, GGY ve TB_mBJ yöntemleri için örnek teşkil etmesi amacıyla bu tez çalışmasında da kullanılan Ir_2MnSi tam Heusler bileşiği için verilmiştir. Resim 3.1’de ilk oturumun oluşturulması için karşılaşılan ekran bulunmaktadır.



Resim 3.1. WIEN2k ara yüz programı kullanılarak ilk oturum oluşturulması

3.2.4. WIEN2k programının ana ekranı

Resim 3.2’de gerçekleştirmek istenilen hesaplamaların giriş koşullarının bulunduğu WIEN2k programının ana ekranı verilmiştir.



Resim 3.2. WIEN2k programının ana ekranı

Resim 3.2’de görülen tüm işlemler üzerinde çalışılmak istenen bileşiklerin ve hesaplamaların tüm aşamalarını içeren sekmeleri bulundurmaktadır. Sol tarafta dikey olarak bulunan Execution, Utils, Tasks, Files gibi üst başlıklar başlangıç parametrelerinin girilmesi, tamamlanan hesaplamalarda manyetik moment ve enerji seviyelerinin belirlenmesi, durum yoğunlukları ve bant yapıları gibi özellikleri ve hem giriş hem de çıkış dosyalarının bulundukları yerleri içermektedir.

3.2.5. Yapıların oluşturulması, başlangıç hesaplamaları, enerji-hacim optimizasyonu ve SCF döngüsü

Resim 3.3’te *StructGen* sekmesinde hesaplamaları gerçekleştirilecek malzemelerin atomik yapılarının oluşturulması için girilecek uygun uzay numaraları, örgü parametreleri, atomik koordinatları bulunmaktadır. Moleküler yapının oluşturulması için birim hücresinde bulunan atomların ve koordinatlarının girilmesi yeterlidir. Seçilen uzay numarasına karşılık gelen simetri grubu sayesinde moleküler yapı oluşturulur. Örnekte verilen Ir_2MnSi bileşiği için 225 uzay numarasında Fm-3m simetri grubunda kübik yapının girilen örgü parametreleri ve atomik koordinatları görülmektedir.

Session: [Ir2MnSi_GGY]
/home/ego/WIEN2k/Ir2MnSi_GGY

View only mode --> [edit STRUCT file]

Title: Title

Lattice:
Spacegroup: 225_Fm-3m

217_I-43m
218_P-43n
219_F-43c
220_I-43d
221_Fm-3m
222_Fm-3m
223_Fm-3m
224_Fm-3m
225_Fm-3m

[Spacegroups from Bilbao Cryst Server]

Splitting of equivalent positions not available.
To split you must select a lattice type

Lattice parameters in Å

a= 6.029999961381 b= 6.029999961381 c= 6.029999961381
α= 90.000000 β= 90.000000 γ= 90.000000

Inequivalent Atoms: 3

Atom 1: Ir Z= 77.000 RMT= 2.5000
Pos 1: x= 0.25000000 y= 0.25000000 z= 0.25000000
Pos 2: x= 0.75000000 y= 0.75000000 z= 0.75000000

Atom 2: Mn Z= 25.000 RMT= 2.3900
Pos 1: x= 0.00000000 y= 0.00000000 z= 0.00000000

Atom 3: Si Z= 14.000 RMT= 2.0200
Pos 1: x= 0.50000000 y= 0.50000000 z= 0.50000000

Number of symmetry operations: generate

Resim 3.3. Enerji-hacim optimizasyon eğrilerinin hesaplanması amacıyla bileşiğin 225 uzay numarasında ve Fm-3m simetri grubunda oluşturulan yapısı

StructGen yardımıyla atomik yapısı oluşturulan malzemenin başlangıç hesaplamalarının gerçekleştirilmesi amacıyla seçilecek detay parametreleri *initialize cal.* sekmesinde bulunur. Burada, gerçekleştirilecek hesaplamaların spin polarize olup olmadığı, değiş tokuş-korelasyon potansiyelleri için uygulanacak yaklaşımların belirlenmesi (PBE/LDA/WC/PBESol gibi), R_{KMax} ve Brillouin bölgesinde SCF döngülerini gerçekleştirmek amacıyla seçilecek k-noktaları sayılarının belirlenmesi gibi başlangıç değerleri seçilir.

Session: [Ir2MnSi_GGY]
/home/ego/WIEN2k/Ir2MnSi_GGY

Initialize calculation

Fast mode:

This is in general the recommended way of initialization (except for antiferromagnets, supercells and slabs).
Specify RKMAX and K-mesh, adapted to your problem.
Check STDOUT for errors. When errors occur, run in individual mode (at least the symmetry programs)

☒ select spin-polarized calculation

RMT reduction by X % (default: RMT not changed)

VXC option (13=PBE, 5=LDA, 11=WC, 19=PBESol) [default=13]

energy separation between core/valence (default: -6.0 Ry)

RKMAX (default: 7.0) [Click here for more info]

use TEMP with smearing by X Ry (default: TETRA)

1728 use X k-points in full BZ (default: 1000; [Click here for more info])

CHECK BATCH VALUES

Individual mode (phase 1)

For antiferromagnets, self-generated structures, supercells and surfaces we recommend to run at least the first steps (until instgen) manually and accept the recommendations of the symmetry programs.

x nn check Ir2MnSi_GGY.in1_st set view Ir2MnSi_GGY.outputd and cp Ir2MnSi_GGY.in0_std Ir2MnSi_GGY.in0
RKmax (usually 5.0-9.0); [Click here for more info] check if gmax-gmin Perform spin-polarized calc.?

x sgrou check Ir2MnSi_GGY.in2_st set Fermi-method and GMAX No

view outputsgroup Prepare input files Yes

x symmetry

copy struct_st and view

outputs x kgen

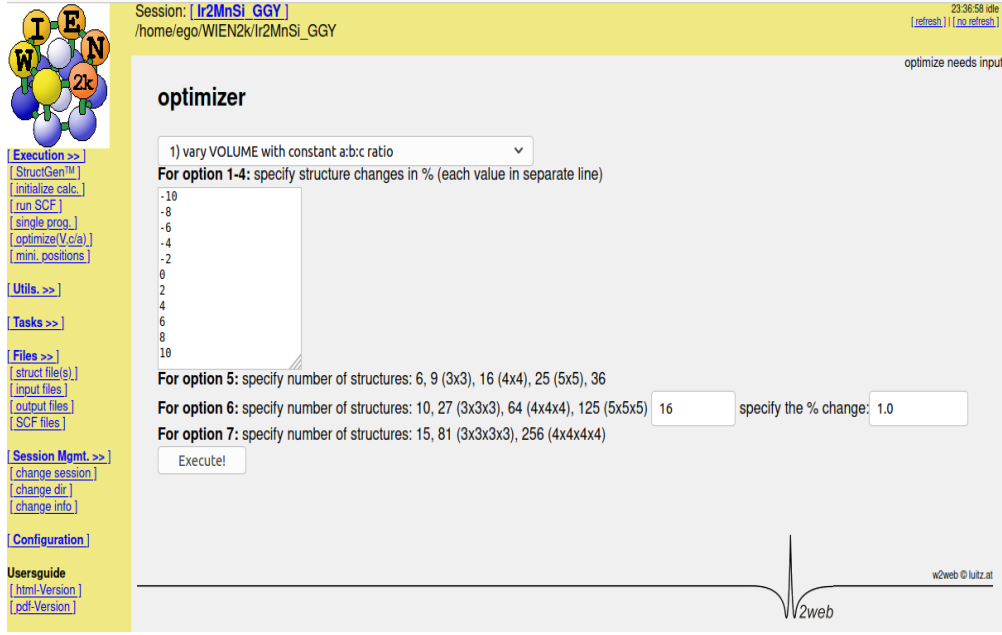
instgen_lapw view klist

Ir2MnSi_GGY.inst needs to be generated by instgen_lapw x dstart ☒ interactively

view outputst

Resim 3.4. Yapısal özellikleri belirlenen bileşiğin istenen hesaplamaları gerçekleştirmek üzere kullanılacak başlangıç parametrelerinin belirlenmesi

Başlangıç hesaplamaları için gerekli değerler seçildikten sonra malzemenin taban durum değerlerini ve hangi fazın enerji olarak daha kararlı olduğunu belirlemek amacıyla enerji-hacim optimizasyon eğrileri gerçekleştirilir. Bu eğriler, kıyaslaması gerçekleştirilecek fazlar için ayrı ayrı gerçekleştirilir. Resim 3.5'te Ir_2MnSi bileşiği için enerji-hacim optimizasyon eğrisi gerçekleştirilirken kullanılan denge örgü parametreleri değişimleri verilmiştir.



Resim 3.5. Enerji-hacim optimizasyon eğrilerinin elde edilmesi

Resim 3.5'te verilen -%10, -%8, -%6, -%4, -%2, 0, %2, %4, %6, %8, %10 değişimleri minimum enerjiyi elde etmek amacıyla hedeflenen konveks yapıdaki eğriyi bulmak için denge örgü noktası etrafındaki değişimleri göstermektedir. Sonra, hangi fazdaki yapı araştırmak isteniyorsa *run* komutu ona göre seçilir. Eğer spin polarizasyon hesaplamaları gerçekleştirilecekse *runsp_lapw* komutu girilirken, manyetik olmayan hesaplamalarda ise *run_lapw* komutu girilir. Tüm örgü parametrelerine karşılık gelen enerji noktaları ve hacimleri Murnaghan durum eşitliği [110] ile fit edilerek taban durum değerleri olan denge örgü sabiti, balk modülü, denge hacmi ve enerji değerleri elde edilir. Fit sonucunda ortaya çıkan denge örgü parametleri birimleri hem Bohr hem de angström (Å) cinsinden verilirken enerji değerleri her zaman raydberg (Ry) birimi ile verilir. Taban durum değerlerine karşılık gelen denge hacminin birimi (atomik birim)³ olarak verilirken, balk modülü gigapascal (GPa) olarak verilir.

Tüm durumlar oluşturulduktan sonra iterasyon (SCF) döngüsü gerçekleştirilir. Bu döngüdeki adımlarda LAPW0 yoğunluklardan potansiyel üretir, LAPW1 öz değer ve öz vektörleri yani valans bantları, LAPW2 öz vektörlerden valans yoğunlukları, LCORE durumları çekirdek durumlarını ve yoğunluklarını hesaplar, MIXER adımı girdi ve çıktı yoğunluklarını karıştırır.

Resim 3.6, bir SCF döngüsünü oluşturan adımlar için belirlenebilecek parametreleri içeren ekranı göstermektedir.

Session: [Ir2MnSi_GGY]
/home/ego/WIEN2k/Ir2MnSi_GGY

SCF Cycle

Options: (help)

- ☐ parallel
- ☐ optimize positions (MSR1a)
- ☐ iterative diag
- ☐ iter. after full-dia
- ☐ iter.diag (no Hinv)
- ☐ vec2pratt with iter.diag
- ☐ spinorbit
- ☒ spin polarized
 - ☐ constrain moment to 0
 - ☐ AFM calc.
 - ☐ dm
 - ☐ orbital pot (DFT+U)
 - ☐ eecce (hybrid-DFT for correlated e)
- ☐ DFT-D3 (dispersion corrections)
 - ☐ hf (full hybrid-DFT, expensive!)
 - ☐ diaghf (diagonal-only full hybrid-DFT)
 - ☐ non-scf full hybrid-DFT)
 - ☐ newklist (full hybrid-DFT with new k-list)
 - ☐ redklist (full hybrid-DFT with red. k-list)

Expert options:

Scratch Directory:

Convergence criteria:

- ☐ Energy: 0.0001 Ry
- ☐ Force: 1 mRy/au
- ☒ Charge: 0.0001 e

Type of execution: background

E-mail notification ☐ to

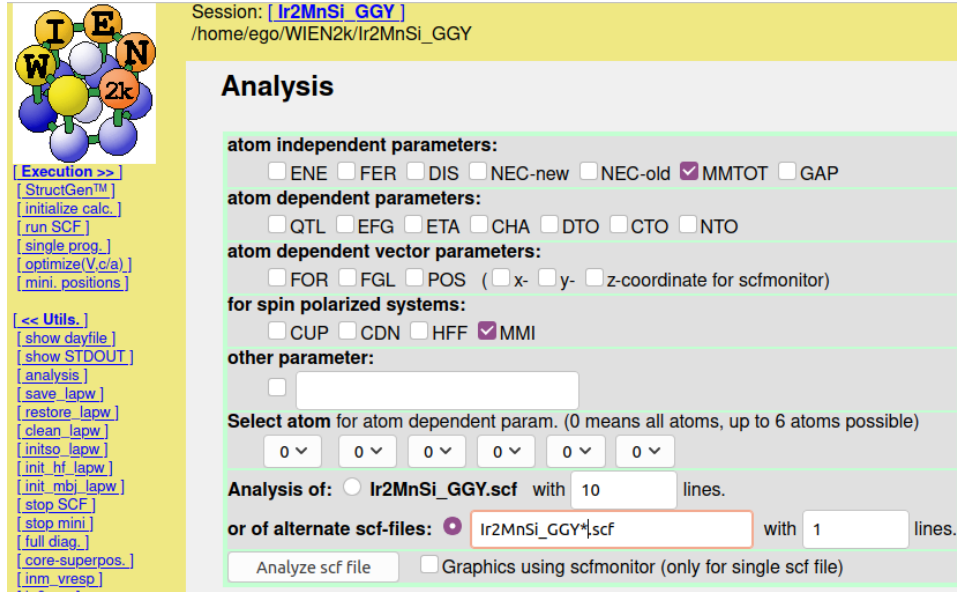
start SCF cycle Clear entries only save parameters

Resim 3.6. SCF döngüsünün gerçekleştirilmesi için belirlenen kriterler

Resim 3.6'dan da görüldüğü gibi spin polarize hesaplamaları gerçekleştirilecek sistemlerde SCF döngüsü içerisindeki gerekli yerler işaretlidir. Yük yakınsama kriteri 0,0001 e ve iterasyon numarası da 400 olarak belirlenmiştir.

3.2.6. Analizler

Yapısal durumları belirlenmiş, başlangıç hesaplamaları girilmiş, hacim-optimizasyon eğrileri ve SCF döngüleri tamamlanmış ve taban durum değerleri elde edilmiş olan sistemler için diğer tüm sayısal çıktıların ulaşılabileceği yer *Utils* ana başlığı altında olan *Analysis* sekmesidir. Resim 3.7'de *Analysis* sekmesine ait sayfa görülmektedir.



Resim 3.7. SCF döngüsü tamamlanan bileşiğin sonuçlarının analiz edilmesi

Burada, sonucunun öğrenmek istenildiği ilgili yerin işaretlenmesi yeterlidir. Sistemin toplam enerjisi, Fermi enerjisi, toplam ve kısmi manyetik moment değerleri gibi sayısal sonuçlar elde edilebilir. Örnek olarak Resim 3.7’de toplam ve kısmi manyetik momentlerin elde edilebilmesi için MMTOT ve MMI kutucukları işaretlenmiştir.

3.2.7. Toplam ve kısmi durum yoğunlukları ile çoğunluk ve azınlık bant yapıları

Toplam ve kısmi durum yoğunlukları ile çoğunluk (spin yukarı) ve azınlık (spin aşağı) durumlarının bant yapılarını hesaplamak için *Tasks* ana başlığı altından *DOS* ve *bandstructure* sekmeleri seçilmelidir. Spin polarize sistemlerde hem DOS hem de bant yapıları spin yukarı (spin up) ve spin aşağı (spin down) durumları için ayrı ayrı gerçekleştirilmelidir. Resim 3.8’de durum yoğunluklarının hesaplanabileceği ekran bulunmaktadır. Spin yukarı durumu seçiliyken GGY metodunda gerçekleştirilen hesaplamalarda *Necessary steps* adımları gerçekleştirilebilir. Burada *x lapw2 -qtl -up* ile kısmi yükler hesaba katılır. Ardından *configure case.int* ile toplam ve kısmi yoğunluklardan istenilen durumlar belirlenebilir. Son adım olarak *x tetra -up* ile durum yoğunlukların tamamı hesaplanmış olur. Aynı durumlar spin aşağı durumlar için de gerçekleştirilir.

Session: [Ir2MnSi_GGY]
/home/ego/WIEN2k/Ir2MnSi_GGY

Density of states

[Spin UP] [Spin DOWN]

Spin UP selected.

Optional steps:

edit Ir2MnSi_GGY.in1 Edit Ir2MnSi_GGY.in1 and specify a larger E-max (bottom of file)

x kgen Prepare a denser k-mesh

x lapw1 -up Create eigenvalues at denser k-mesh or higher E-max ☐ orb ☒ interactively

x lapw1 -dn for both spins ☐ orb ☒ interactively

Optional alternative to "x lapw2 -qtl" (f-states, SO-DOS, rotations) !

edit Ir2MnSi_GGY.inq Edit input-file for QTL

x qtl -up Calculate partial charges with QTL program ☐ so ☒ interactively

Necessary steps:

x lapw2 -qtl -up Calculate partial charges ☐ so ☒ interactively

The required input file Ir2MnSi_GGY.int can be generated by:

configure Ir2MnSi_GGY.int configure input-file for TETRA edit Ir2MnSi_GGY.int Edit input-file for TETRA

x tetra -up Calculate partial DOS ☒ interactively

view Ir2MnSi_GGY.outputput Check output of TETRA

dosplot Plot DOS or download DOS ASCII-data files for plotting with your own plotting program

save_lapw -dos with name:

Resim 3.8. Toplam ve kısmi durum yoğunluklarının elde edilmesi

Resim 3.9’da bant yapılarının belirlenmesini sağlayan sekme bulunmaktadır. Burada hem çoğunluk hem de azınlık bant yapı hesapları ayrı ayrı gerçekleştirilmelidir. İlk olarak *create case.klist_band* seçilerek yüksek simetri doğrultuları özel k-noktaları için belirlenmiş olur.

Session: [Ir2MnSi_GGY]
/home/ego/WIEN2k/Ir2MnSi_GGY

Band structure

[Spin UP] [Spin DOWN]

Spin UP selected.

The required k-mesh for bandstructure plotting can be generated by:

fcc create Ir2MnSi_GGY.klist_band [Brillouinzones from Bilbao Cryst Server]

x lapw1 -band -up Calculate Eigenvalues ☐ orb ☒ interactively

x lapw1 -band -dn Calculate Eigenvalues ☐ orb ☒ interactively

needed only for continuous lines in the plot (not for non-symmorphic spacegroups)!

x irrep -up Calculate irreducible representations ☐ so ☒ interactively

for band character plots only!

x lapw2 -band -qtl -up Calculate partial charges ("qtl"-file) ☐ so ☒ interactively

edit Ir2MnSi_GGY.insp Insert correct EF

x spaghetti -up Calculate bandstructure ☐ so ☒ interactively

plot bandstructure Plot bandstructure or download Xmgrace files for plotting with xmgrace

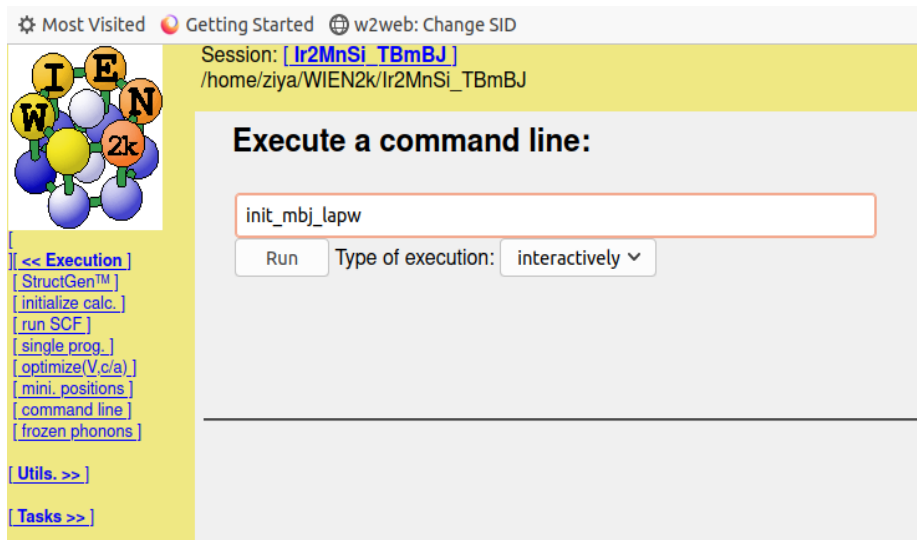
save_lapw -band with name:

Resim 3.9. Spin yukarı ve spin aşağı durumlar için bant yapılarının elde edilmesi

x *lapw1 -band -up* ile öz değerler hesaplanır. Daha sonra bant karakterlerini çizmek için x *lapw2 -band -qtl -up* ile kısmi yükler hesaplanır. *edit case_insp* ile sistem tarafından belirlenmiş olan Fermi enerji seviyesi gerekli yere eklenir. x *spaghetti -up* ile bant yapıları hesaplanmış olur. Buraya kadar spin yukarı durumlar için gerçekleştirilenler aşamalar spin aşağı durumlar için de gerçekleştirilir. Sadece gerekli Fermi enerji seviyesi *edit case_insp* sekmesinde spin yukarı hesaplamalar için girildiğinden tekrar spin aşağı durumlarda değiştirmeye gerek yoktur. Son olarak bant yapılarını görmek için gerek spin yukarı gerekse spin aşağı durumlar için *plot bandstructure* seçilmelidir.

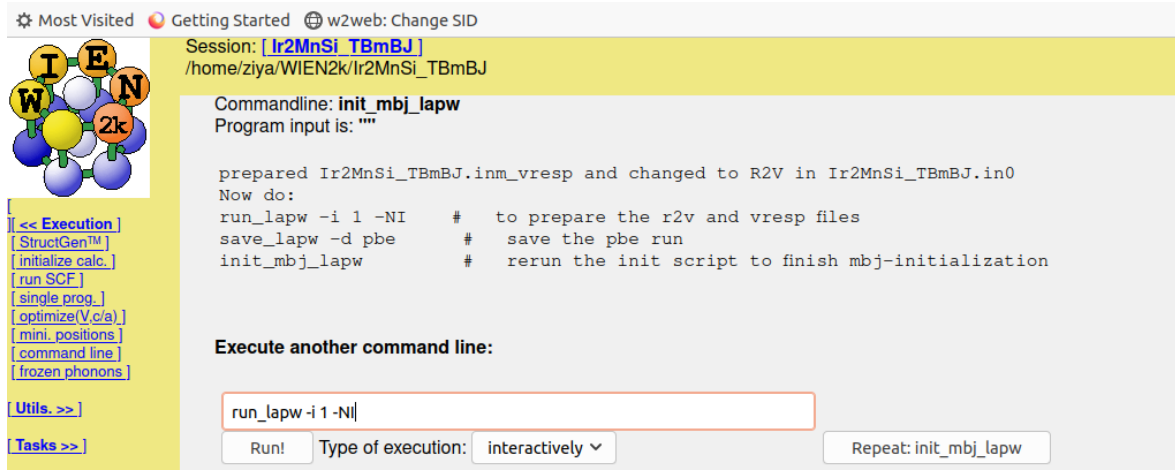
3.2.8. Tran Blaha Modified Becke Johnson (TB_mBJ) potansiyeli

Modified Becke Johnson değiş tokuş potansiyeli [107], oldukça uzun işlemleri gerektiren GW hesaplamalarına benzerdoğrulukta bant hesaplamalarının gerçekleştirilmesine olanak tanır. Atomik değiş tam değiş tokuş potansiyeline yarı yerel bir yaklaşımdır. Resim 3.10, 3.11 ve 3.12’de verilen komutlar aracılığıyla işlemlerin gerçekleştirilmesi sağlanır.



Resim 3.10. *init_mbj_lapw* komutunun uygulanması

init_mbj_lapw komutu girilerek *Ir2MnSi_TBmBJ.inm_vresp* dosyası oluşturulur. Daha sonra *Ir2MnSi_TBmBJ.in0* dosyası değiş tokuş potansiyelini içeren *Ir2MnSi_TBmBJ.r2v* dosyası ile düzenlenir.



Resim 3.11. *run_lapw -i 1 NI* komutu uygulanarak ilk iterasyonun gerçekleştirilmesi

run_lapw -i 1 NI komutu ile ilk iterasyon gerçekleştirilerek gerekli olan *Ir₂MnSi_TBmBJ.r2v* ve *Ir₂MnSi_TBmBJ.vresp* dosyaları oluşturulur. İterasyon bittikten sonra tekrar Resim 3.10'daki gibi *init_mbj_lapw* komutu girilerek *Ir₂MnSi_TBmBJ.in0* dosyası düzenlenir ve XC_MBJ değiş tokuş fonksiyonuna değişir.



Resim 3.12. Oluşturulan XC_MBJ fonksiyonu sonrasında gerçekleştirilen son iterasyon

Son adım olarak, TB_mBJ hesaplamalarının gerçekleştirilmesi amacıyla *run_lapw -i 120* komutuyla istenen iterasyon gerçekleştirilerek hesaplamalar tamamlanır.

Yukarıda verilenler hem GGY hem de TB_mBJ metotları kullanılarak üzerinde çalışılması düşünülen bir bileşikte WIEN2k programının [109] ara yüzünün ne ölçüde kullanılabileceğini göstermektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan bileşikler için hesaplamaların gerçekleştirildiği başlangıç değerleri aşağıdakiler gibidir.

- CoZrGe, VZrAs ve VZrSb yarı Heusler bileşiklerinin yapıları 216 uzay numarasında oluşturulmuşlardır.
- Ir₂MnSi tam Heusler bileşiği 225 uzay numarasında oluşturulurken, Mn₂IrAl, Mn₂ReSb ve Ti₂ReSi tam Heusler bileşikleri 216 uzay numarasında oluşturulmuşlardır.
- CoMn(Mo,Tc)Sb dörtlü bileşikleri 216 uzay numarasında oluşturulurken, CoMnCr_{0.25}(Mo,Tc)_{0.75}Sb ve CoMnCr_{0.75}(Mo,Tc)_{0.25}Sb katkılı bileşikleri 215 ve CoMnCr_{0.50}(Mo,Tc)_{0.50}Sb katkılı bileşiği 111 uzay numarasında oluşturulmuşlardır.
- Yük yoğunluklarında en büyük vektörün büyüklüğü olan G_{Max} 12 (a.b.)⁻¹ olarak seçilmiştir.
- Birim hücredeki en küçük atomik kürenin yarıçapı olan R_{MT} ile en büyük K-vektörünün büyüklüğü olan K_{max} değerlerinin çarpımı olan $R_{MT}K_{max}$ kesme parametresi değerleri 7 olarak seçilmiştir.
- Çekirdek ile bant durumlarını birbirinden ayırmak için gerekli olan enerji kesinti değerleri -6 Ry olarak seçilmiştir.
- Yük yakınsama parametreleri 10^{-4} e olarak seçilirken, yük yoğunlukları hesaplamaları $12 \times 12 \times 12$ olarak belirlenen Brillouin Bölgelerinde (BB) gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

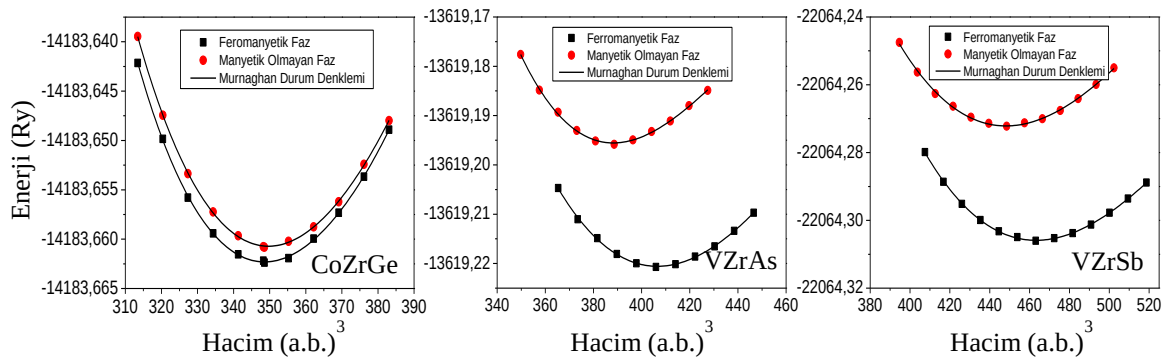
CoZrGe, VZrAs ve VZrSb yarı Heusler [111,112]; Ir₂MnSi, Mn₂IrAl, Mn₂ReSb ve Ti₂ReSi tam Heusler [113-115]; Co(Mo,Tc)MnSb dörütlü Heusler bileşikleri [116] ile bu bileşiklerin 4d geçiş metallerine ($x = 0.25, 0.50$ ve 0.75) oranlarında Cr katkılanması ile oluşturulan bileşiklerinin yapısal, elektronik, manyetik ve bant hesapları WIEN2k programı kullanılarak [109] Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY-PBE) [104] ve Tran Blaha modified Becke Johnson (TB_mBJ) metotları altında incelenmiştir [107]. Taban durum değerlerini belirlemek amacıyla başlangıç parametreleri girilen bileşiklerin enerji-hacim optimizasyon eğrileri çizilmiştir ve bu eğriler aşağıda verilen Murnaghan durum eşitliği [110] yardımıyla fit edilmiştir.

$$E = E_0(V) + \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (4.1)$$

4.1. CoZrGe, VZrAs ve VZrSb Yarı Heusler Bileşiklerinin İncelenmesi

4.1.1. Taban durum özellikleri

Başlangıç parametreleri girilen CoZrGe, VZrAs ve VZrSb bileşiklerinin en kararlı fazını belirlemek ve taban durum değerlerini elde edebilmek amacıyla ferromanyetik (FM) ve manyetik olmayan (MO) fazlar için enerji-hacim optimizasyon eğrileri Şekil 4.1'de verilmiştir.



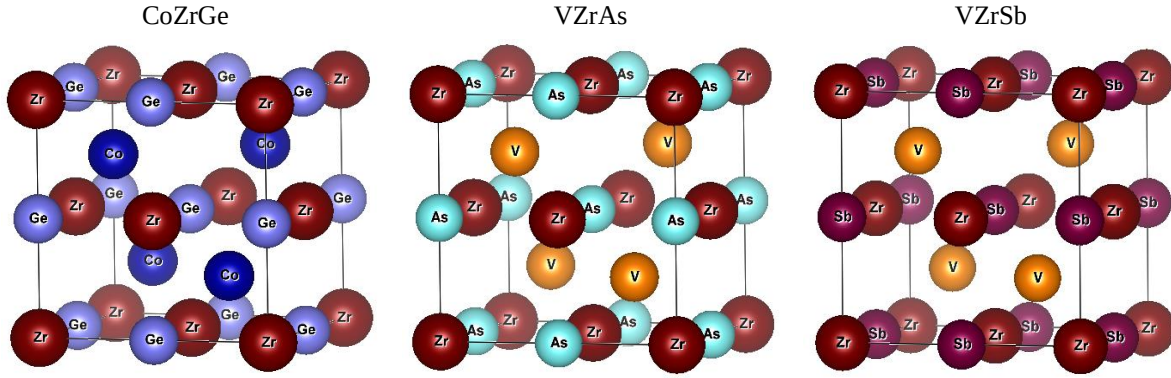
Şekil 4.1. CoZrGe, VZrAs ve VZrSb yarı Heusler bileşiklerinin ferromanyetik ve manyetik olmayan fazlar için enerji-hacim optimizasyon eğrileri

Enerji-hacim optimizasyon eğrilerine göre ferromanyetik fazlar manyetik olmayan fazlara göre enerji olarak daha kararlıdır. Her bir yarı Heusler bileşikleri için elde edilen taban durum değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Burada a- kübik yapıların denge örgü sabitleri, B- balk modülleri, B'- balk modüllerinin basınca karşılık birinci türevleri, V_0 ve E_0 - oluşturulan kübik yapıların denge hacimleri ve enerji değerleridir. Balk modülünün tanımı hacim değişikliğine karşılık gösterilen direnci ifade ederken [117], birinci türevi ise genelde deneysel çalışmalarda basınç-hacim eğrilerinden elde edilen bir sabittir. Fakat bu değerleri deneysel olarak elde etmek oldukça zor olduğundan genelde 3-5 aralığında bir sabit olarak kabul edilmektedir [118,119].

Çizelge 4.1. CoZrGe, VZrSb ve VZrAs yarı Heusler bileşikleri için örgü parametreleri, balk modülleri ve basıncın birinci türevleri, denge hacim ve enerji değerleri

Bileşikler	a (Å)	B (GPa)	B'	V_0 (a.b.) ³	E_0 (Ry)
CoZrGe	5,91	136,693	4,642	348,563	-14183,662
VZrAs	6,22	96,028	3,580	407,579	-13619,222
VZrSb	6,50	90,473	4,920	463,113	-22064,305

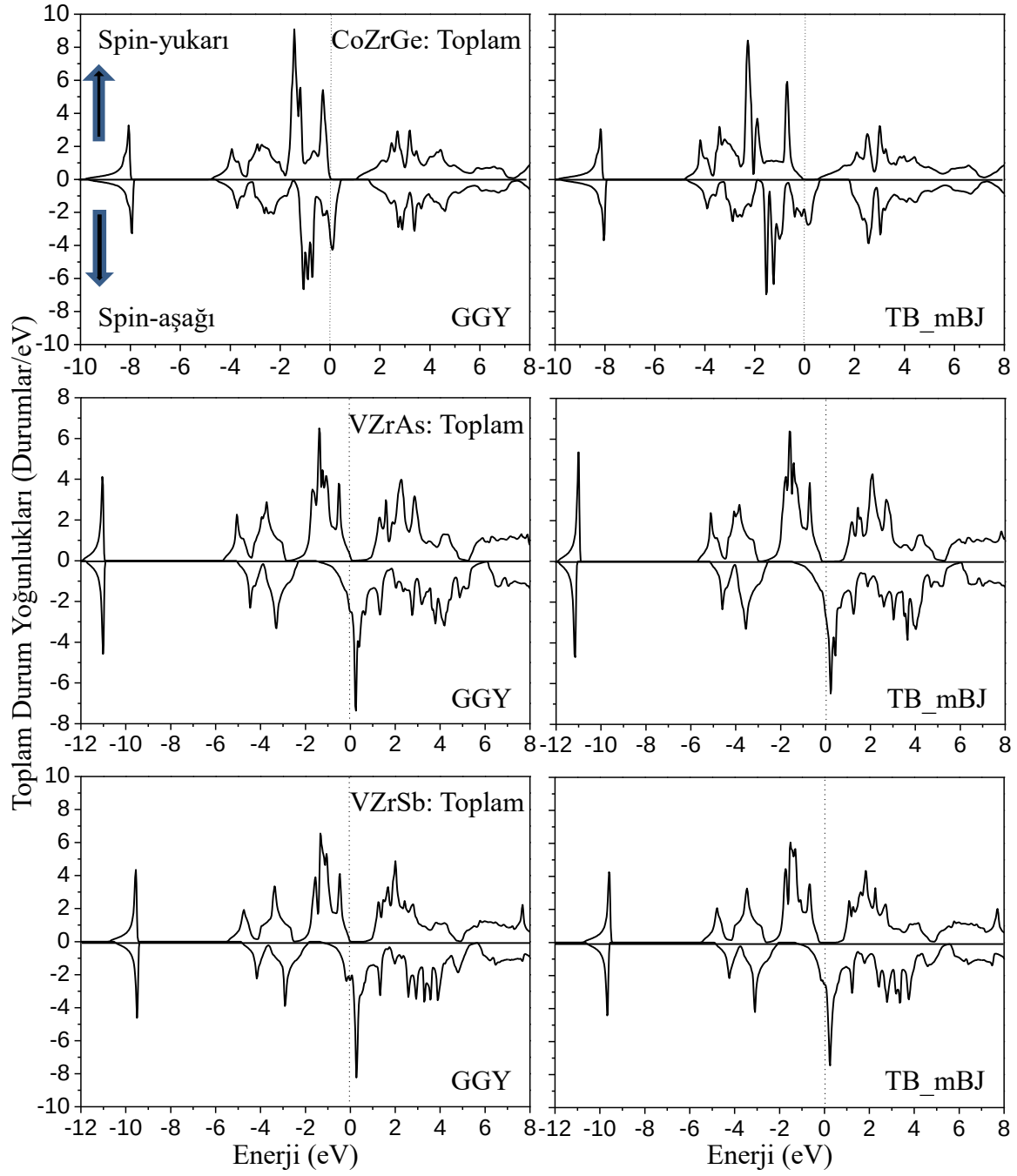
Kübik yarı Heusler bileşiklerinin denge noktası örgü parametreleri sırasıyla CoZrGe, VZrAs ve VZrSb bileşikleri için 5,91; 6,22 ve 6,50 Å olarak elde edilmiştir. Bu örgü parametrelerinden yararlanarak elde edilen yarı Heusler bileşiklerinin şematik gösterimleri Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. CoZrGe, VZrAs ve VZrSb yarı Heusler bileşiklerinin 216 uzay numarası ve F-43m simetri grubunda elde edilen denge örgü parametreleri ile oluşturulan şematik gösterimleri

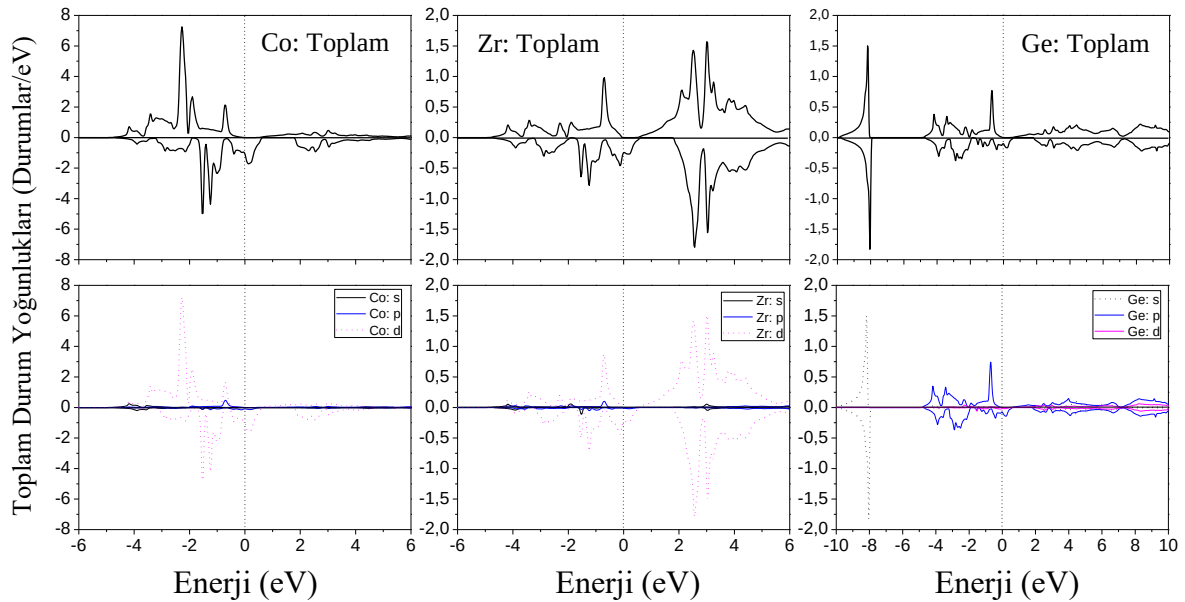
4.1.2. Toplam ve kısmi durum yoğunlukları

Taban durum değerleri elde edilen bileşikler için daha sonra elektron yoğunluklarını hem spin yukarı (çoğunluk) hem de spin aşağı (azınlık) durumlar için gösteren toplam durum yoğunlukları grafikleri hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri için elde edilmiştir ve Şekil 4.3'te verilmişlerdir. Bileşiklerdeki toplam elektron durum yoğunluklarını gerek uzak enerji bölgelerde gerekse Fermi enerji seviyeleri etrafında daha net görebilmek adına CoZrGe, VZrAs ve VZrSb bileşikleri sırasıyla -10,8, -12,8 ve -12,8 eV enerji aralıklarında çizilmiştir. Hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri sonucunda elde edilen hesaplamaları daha doğru kıyaslayabilmek için gerekli x ve y-eksen değerleri her bir bileşik için aynı tutulmuştur.

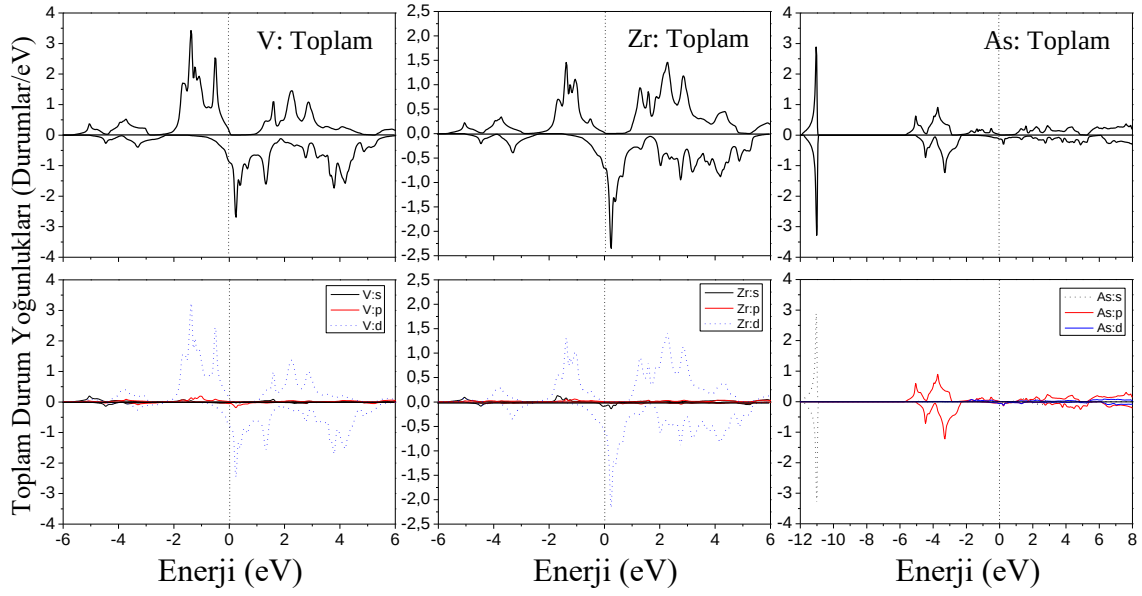


Şekil 4.3. CoZrGe, VZrAs ve VZrSb yarı Heusler bileşikleri için GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen toplam durum yoğunlukları grafikleri. Dikey noktalı çizgi Fermi enerji seviyesini temsil etmektedir

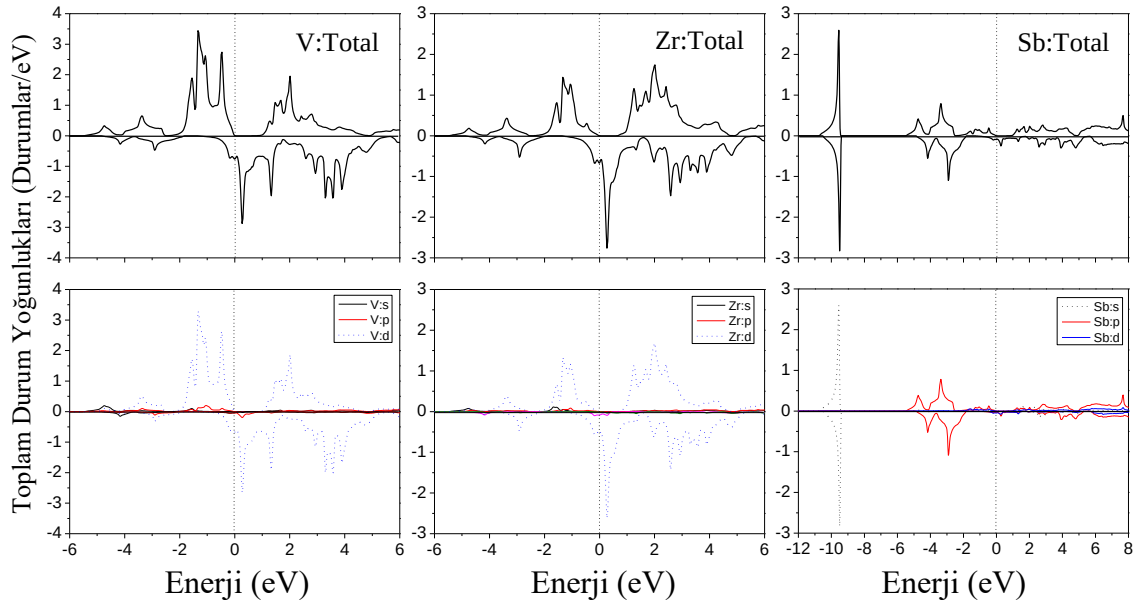
Şekil 4.3'ten de açıkça görülmektedir ki keskin pikler ağırlıklı olarak Fermi enerjisi seviyesine yakın enerji değerlerinde toplanmıştır. Fakat -10 eV enerji değerleri civarında keskin pikler görülmektedir. Daha sonra bu piklerin hangi atomlardan ve orbitallerden geldikleri incelenecektir. Hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanıldığında elde edilen toplam durum yoğunlukları grafiklerinden açıkça görülüyor ki spin aşağı durumlar Fermi enerji seviyelerini tüm bileşiklerde kesmektedir. Dolayısıyla spin aşağı durumlar için elektronlar valans bantlarından iletim bantlarına kolaylıkla geçebilir yani spin aşağı durumlar metalik karakter göstermektedir. Spin yukarı durumlarda GGY yöntemleri kullanıldığında hem CoZrGe hem de VZrAs bileşiklerinin valans elektronlarının Fermi enerji seviyelerini keserek iletim bandına geçtikleri görülürken, VZrSb bileşiğinde Fermi enerji seviyesi etrafında valans bant ile iletim bant arasında bir bant boşluğu mevcuttur ve yarıiletken özellik göstermektedir. CoZrGe ve VZrAs bileşiklerindeki Fermi enerjisi seviyesini kesen elektronlar TB_mBJ yöntemi kullanıldığında ortadan kaybolmaktadır ve valans bant maksimum (VBM) elektronları iletim bantlarına geçememektedirler. Yarı Heusler bileşiklerinin toplam durum yoğunluklarına gelen katkıları atomik ve orbital düzeylerinde incelemek amacıyla Şekil 4.4a, 4.4b ve 4.4c'de CoZrGe, VZrAs ve VZrSb bileşiklerinin atomik ve s,p ve d orbitallerinden gelen katkılar gösterilmiştir.



Şekil 4.4a. CoZrGe yarı Heusler bileşiğinin atomik ve s,p ve d orbitallerinin toplam durum yoğunluk grafikleri



Şekil 4.4b. VZrAs yarı Heusler bileşiğinin atomik ve s,p ve d orbitallerinin toplam durum yoğunluk grafikleri

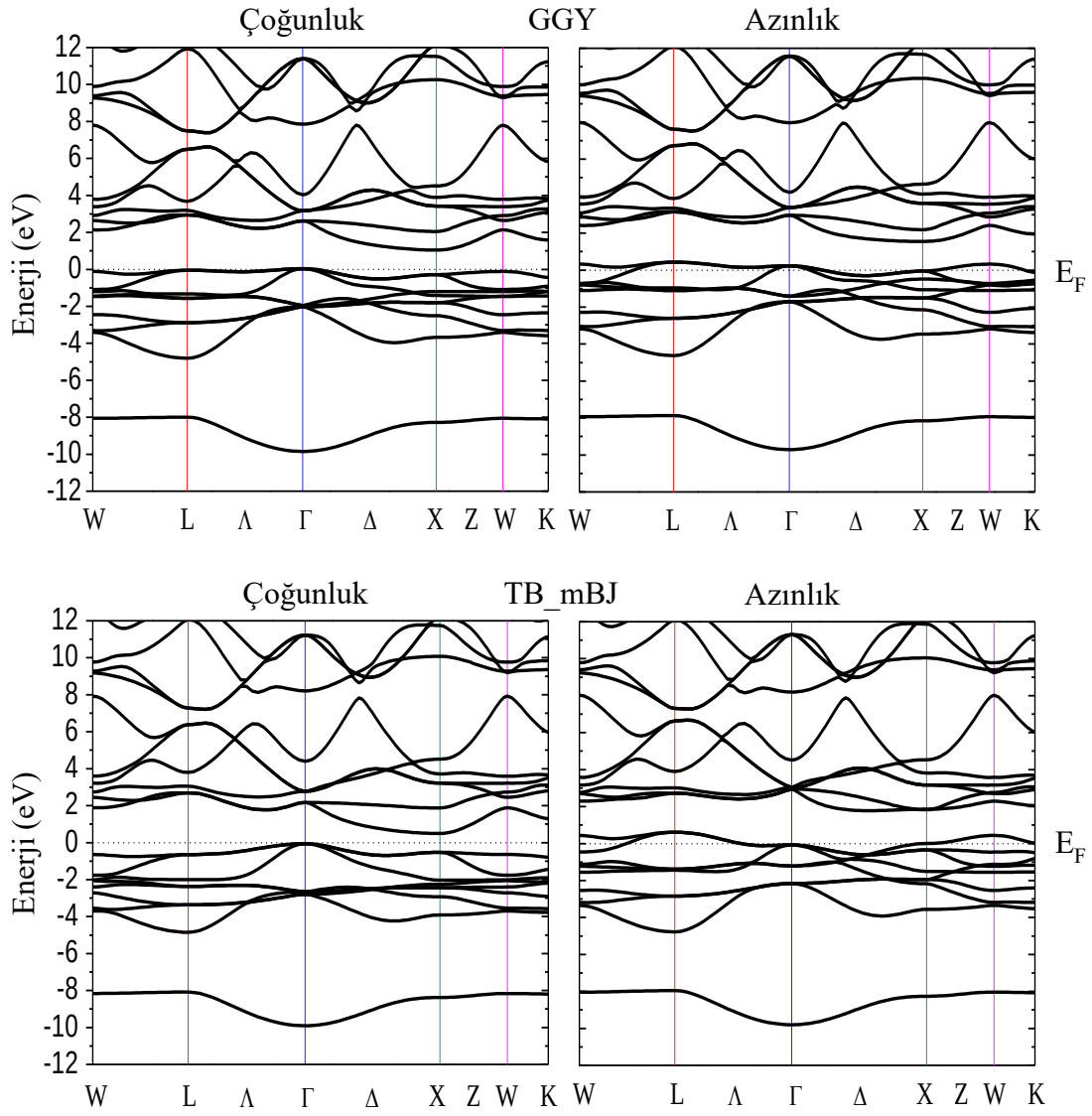


Şekil 4.4c. VZrSb yarı Heusler bileşiğinin atomik ve s,p ve d orbitallerinin toplam durum yoğunluk grafikleri

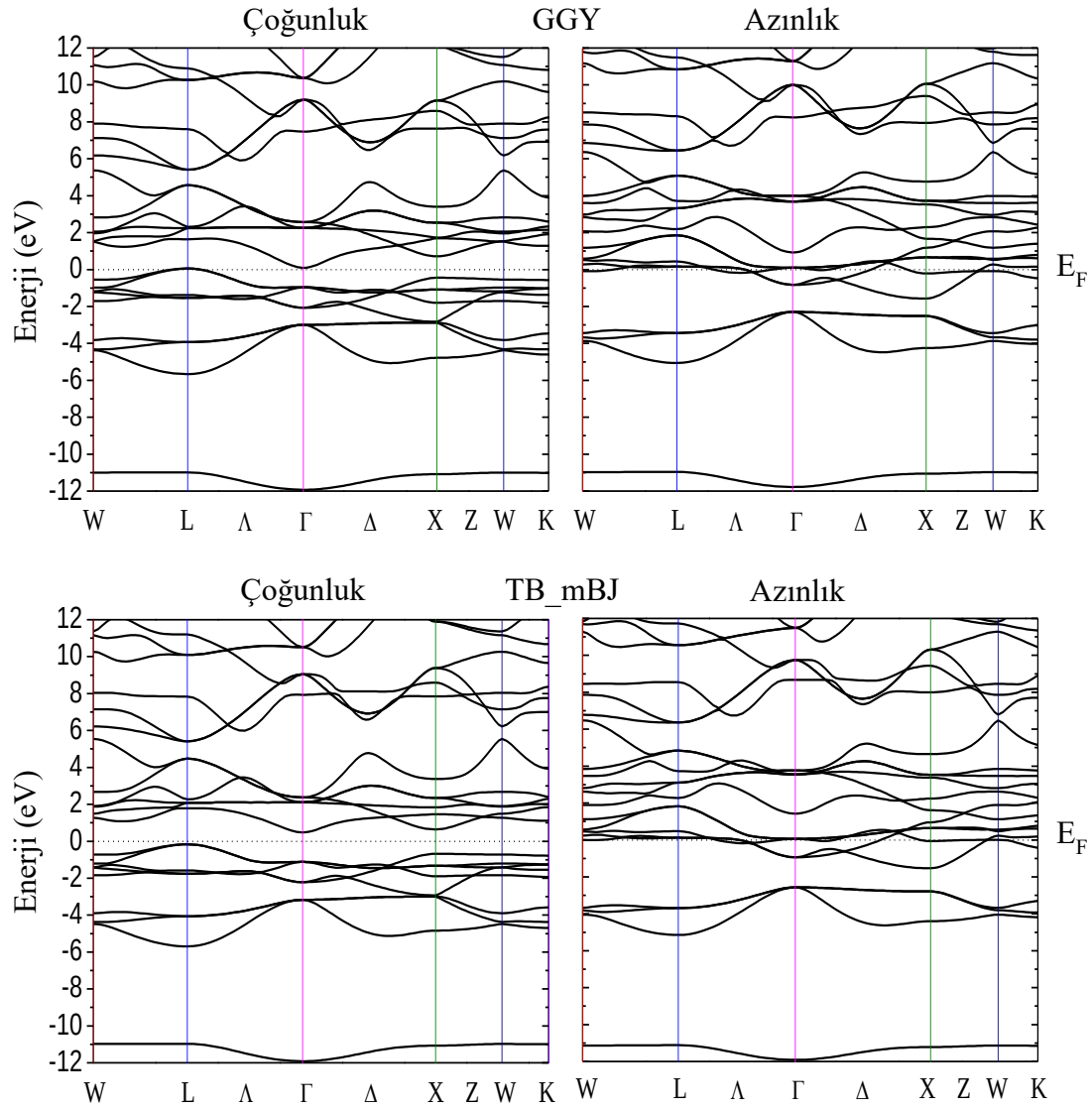
Şekil 4.4a, 4.4b ve 4.4c’de geçiş metallere gelen katkıları daha net görebilmek için x-ekseni değerleri -6 – 6 eV aralığında daraltılmıştır. Dolayısıyla açıkça görülmektedir ki toplam katkılara Fermi enerji seviyesi etrafında gelen ana katkılar geçiş metalleri olan Co, V, ve Zr atomlarından gelmektedir. S-p grubu elementleri olan bileşiklerdeki üçüncü elementlerden Ge, As ve Sb’den Fermi enerji seviyesindeki katkılar geçiş metallerine kıyasla oldukça azdır. Fakat uzak enerji bölgelerindeki keskin piklerin, kullanılan s-p grubu elementlerine ait olduğu açıktır. Ayrıca geçiş metallerinin çoğunluk elektron taşıyıcıları d-orbitalleridir. Bu bilgi, toplam elektron yoğunluklarına ana katkının d-orbitallerinden gelmesi gerektiği beklentisini yaratır. Şekil 4.4a, 4.4b ve 4.4c ise geçiş metallerindeki ana katkıların d-orbitallerinden üçüncü elementler olan Ge, As ve Sb’de ise uzak enerji bölgelerinde s-orbitallerinden geldiğini doğrulamaktadır.

4.1.3. Çoğunluk (spin yukarı) ve azınlık (spin aşağı) durumların bant yapıları

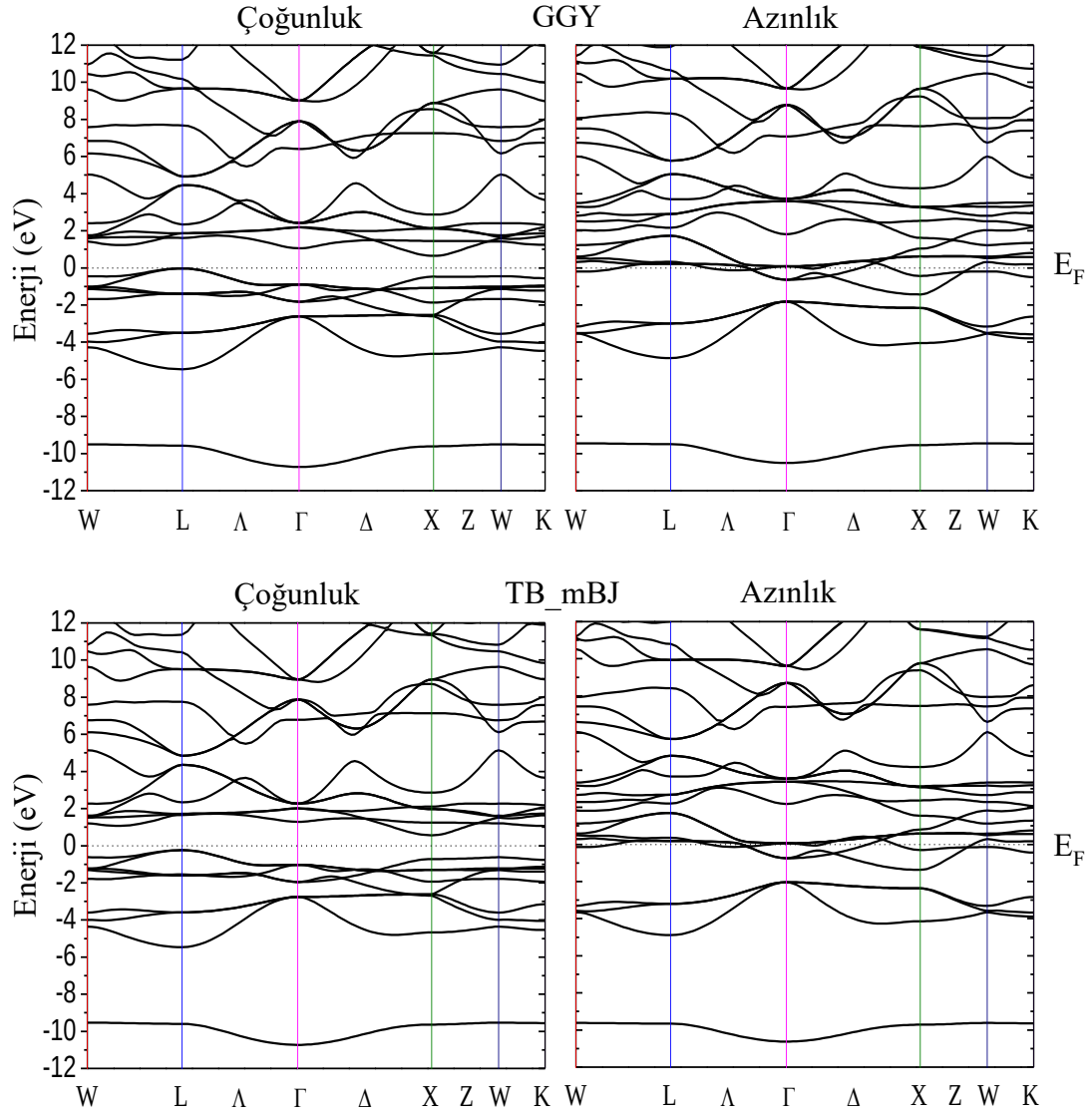
Toplam durum yoğunluklarına ek olarak yarı Heusler bileşikler için GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak spin yukarı (çoğunluk) ve spin aşağı (azınlık) bant yapıları Şekil 4.5a, 4.5b ve 4.5c’de verilmiştir. Burada, Fermi enerji seviyesi etrafında gerçekleşen etkileşimleri daha detaylı görmek hedeflenmiştir. Bant yapıları grafiklerindeki x-eksenlerindeki simgeler, seçilen Birinci Brillouin Bölgesindeki “yolları” temsil ederken, enerji değerlerini veren y-ekseninde ise sıfır noktası Fermi enerji seviyesini temsil etmektedir. Şekil 4.3’te verilen toplam durum yoğunluklarındaki elektron katkılarını görmek amacıyla bant yapıları -12 eV ile +12 eV aralıklarında çizilmiştir. Fermi enerji seviyelerine yaklaştıkça yoğunluklardaki artış ve negatif uzak enerji bölgelerindeki tek çizgilerdeki yoğunluklar bant yapılarında açıkça görülmektedir. CoZrGe bileşiğinde Ge elementine, VZrAs bileşiğinde As elementine ve VZrSb bileşiğinde ise Sb elementine ait oldukları bant yapılarının kısmi durum yoğunlukları ile kıyaslandığında ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.5a. CoZrGe yarı Heusler bileşiğinin çoğunluk ve azınlık spin durumları için GGY ve TB_mBJ yöntemlerinde elde edilmiş bant yapıları. Yatay noktalı olan çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir



Şekil 4.5b. VZrAs yarı Heusler bileşiğinin çoğunluk ve azınlık spin durumları için GGY ve TB_mBJ yöntemlerinde elde edilmiş bant yapıları. Yatay noktalı olan çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir



Şekil 4.5c. VZrSb yarı Heusler bileşiğinin çoğunluk ve azınlık spin durumları için GGY ve TB_mBJ yöntemlerinde elde edilmiş bant yapıları. Yatay noktalı olan çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir

Hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen valans bant maksimum, iletim bant minimum (İBM) ve bant boşlukları değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

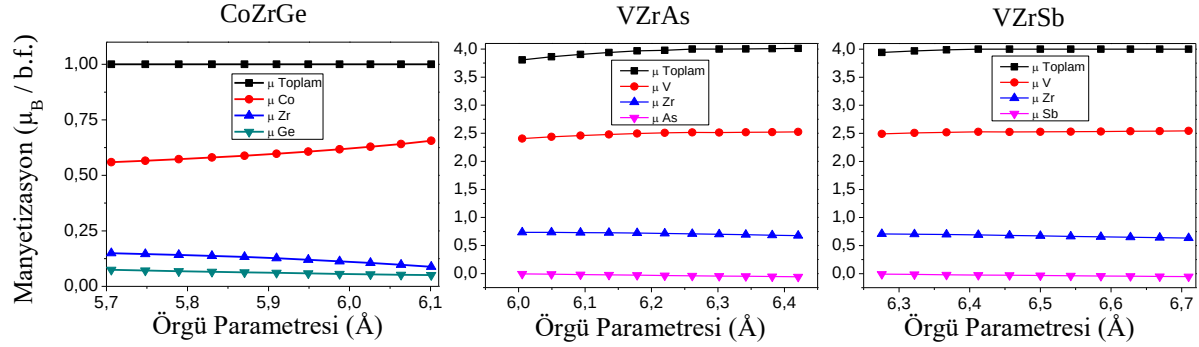
Çizelge 4.2. CoZrGe, VZrAs ve VZrSb yarı Heusler bileşiklerinin GGY ve TB_mBJ yöntemlerinde elde edilen valans bant maksimum, iletim bant minimum ve toplam bant boşlukları değerleri

Bileşikler	VBM^{GGY} (eV)	VBM^{TB_mBJ} (eV)	$\dot{I}BM^{GGY}$ (eV)	$\dot{I}BM^{TB_mBJ}$ (eV)	BB^{GGY} (eV)	BB^{TB_mBJ} (eV)
CoZrGe	0,035	-0,061	1,043	0,493	1,008	0,554
VZrAs	0,057	-0,131	0,093	0,512	0,036	0,643
VZrSb	-0,030	-0,234	0.633	0.579	0,663	0,813

CoZrGe ve VZrAs bileşiklerinin negatif enerji bölgesinden yani valans bandından kurtulup pozitif enerji bölgesi olan iletim bandına geçtiği değerler GGY yöntemleri için Çizelge 4.2’de açıkça görülmektedir. CoZrGe ve VZrAs bileşiğinde TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen valans bant maksimum ile iletim bant minimum değerleri arasındaki bant boşlukları 0,554 ve 0,643 eV’tur. VZrSb bileşiğinde hem GGY hem de TB_mBJ yöntemlerinde VBM ve İBM değerleri arasındaki bant boşlukları toplamı Fermi enerji seviyesi etrafında sırasıyla 0,663 ve 0.813 eV olarak elde edilmiştir. Kısacası, bu sıfır olmayan bant boşlukları değerleri CoZrGe, VZrAs ve VZrSb yarı Heusler bileşiklerinin yarı metal ferromanyetik malzemeler olduğunu göstermektedir.

4.1.4. Toplam ve Kısmi Manyetik Momentler

Yarı Heusler bileşiklerin toplam ve atomik bazda manyetik moment değerlerinin örgü parametrelerinin fonksiyonu olarak Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6. CoZrGe, VZrAs ve VZrSb bileşiklerinin örgü parametresinin fonksiyonu olarak manyetik moment değerleri

CoZrGe, VZrAs ve VZrSb yarı Heusler bileşiklerinin toplam manyetik momentleri sırasıyla 1,00, 4,00 ve 4,00 $\mu_B/b.f.$ olarak elde edilmiştir. Bu değerler yarı metal bileşiklerin manyetik momentlerinin tahminlerinde kullanılan Slater-Pauling (SP) kuralıyla tamamen uyumludur [37,38]. Bu kural yarı metal bileşiklerde, bileşiğin toplam valans elektronları sayılarından tam Heusler bileşikleri için 24 ($M_H = N_V - 24$), yarı Heusler bileşikleri için 18 ($M_H = N_V - 18$) sayılarının çıkarılmasıyla elde edilecek değerlerin, hesaplamalar sonucunda elde edilecek değerler ile aynı olması gerektiğini söyler. CoZrGe bileşiği için valans elektronlar sayıları Co: [Ar] $3d^7 4s^2$, Zr: [Kr] $4d^2 5s^2$ ve Ge: [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$ elektron dağılımlarından yola çıkıldığında 17’dir. VZrAs ve VZrSb bileşikleri için elektron dağılımları V: [Ar] $3d^3 4s^2$, Zr: [Kr] $4d^2 5s^2$, As: [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$ ve Sb: [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$ şeklindedir ve valans elektronları sayıları sırasıyla 14’tür. Dolayısıyla, SP kuralına göre CoZrGe yarı Heusler bileşiğinin toplam manyetik momenti $18 - 17 = 1 \mu_B/b.f.$ çıkması beklenirken, VZrAs ve VZrSb bileşiklerinin toplam manyetik moment değerleri $18 - 14 = 4 \mu_B/b.f.$ çıkması beklenir. Hesaplamalar sonucunda elde edilen tüm manyetik moment değerleri Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. CoZrGe, VZrAs ve VZrSb bileşikleri için toplam ve kısmi manyetik momentlerin değerleri

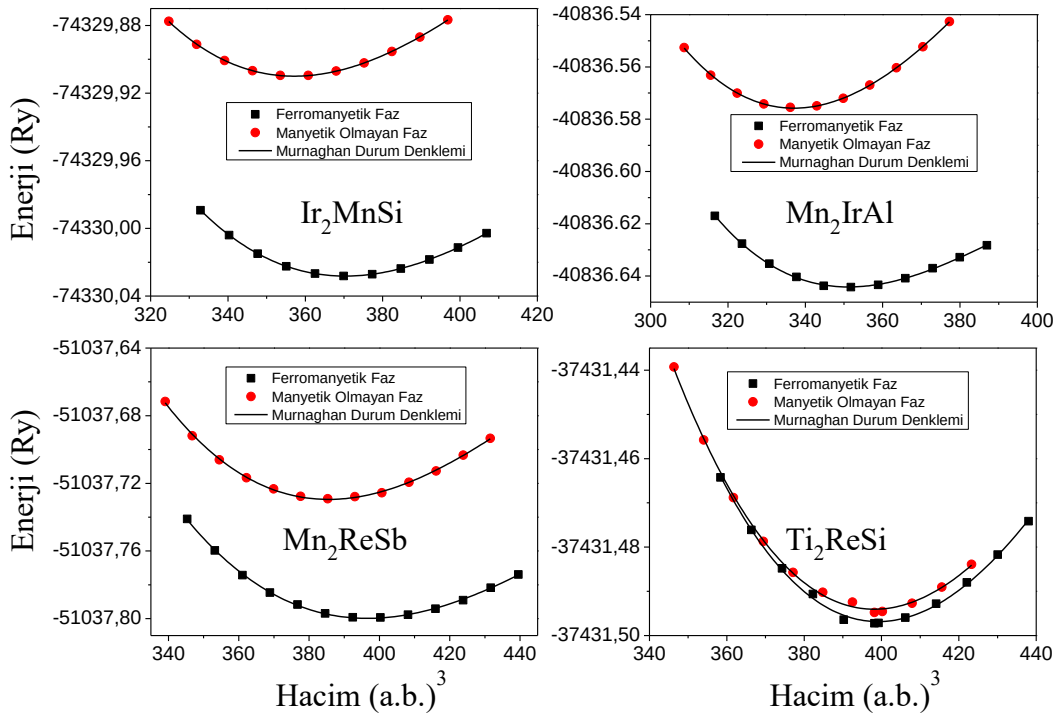
Bileşikler	M_{Toplam} ($\mu_B/\text{b.f.}$)	$M_{\text{G.M.1}}$ (μ_B)	$M_{\text{G.M.2}}$ (μ_B)	M_Z (μ_B)
CoZrGe	1,000	0,597	-0,126	0,061
VZrAs	4,000	2,466	0,688	-0,041
VZrSb	4,000	2,510	0,671	-0,034

Çizelge 4.3'ten görüldüğü gibi elde edilen manyetik moment değerleri ile Slater-Pauling kuralı sonucunda beklenen manyetik moment değerleri tam olarak uyuşmaktadır. Sonuç olarak CoZrGe, VZrAs ve VZrSb bileşikleri toplam manyetik momentleri sırasıyla 1,00; 4,00 ve 4,00 $\mu_B/\text{b.f.}$ olan yarı metal ferromanyetik malzemeler olarak elde edilmişlerdir.

4.2. Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi Tam Heusler Bileşiklerinin İncelenmesi

4.2.1. Taban durum özellikleri

Bu bölümde Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi tam Heusler bileşiklerinin yapısal, elektronik, manyetik ve bant hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Hesaplama gerçekleştirilen adımlar yarı Heusler hesaplamalarında gerçekleştirilen adımlarla aynı olmakla birlikte, yarı metal olarak elde edilen uzay numaralarında ve simetri gruplarında değişiklikler olmuştur. Ir_2MnSi bileşiği için 225 uzay numarası ve Fm-3m simetri grubunda hesaplamalar gerçekleştirilirken, Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi tam Heusler bileşiklerinde hesaplamalar 216 uzay numarası ve F-43m simetri gruplarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.7. Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi tam Heusler bileşiklerinin ferromanyetik (FM) ve manyetik olmayan (MO) fazları için enerji-hacim optimizasyon eğrileri

En kararlı fazı bulabilmek için başlangıç parametresi olarak seçilen örgü sabitinin optimizasyon eğrisi için örgü parametreleri -10%, -8%, -6%, -4%, -2%, 0, 2%, 4%, 6%, 8% ve 10% değerleri arasında hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu örgü parametreleri değişimlerine karşılık gelen enerji değerleri hem FM hem de MO fazlar için aynı yüzdelik oranlarda gerçekleştirilmiştir. Tüm bu örgü parametrelerine karşılık gelen hacim ve enerji değerleri, bileşiklerin taban durum değerlerini elde edebilmek amacıyla Murnaghan durum

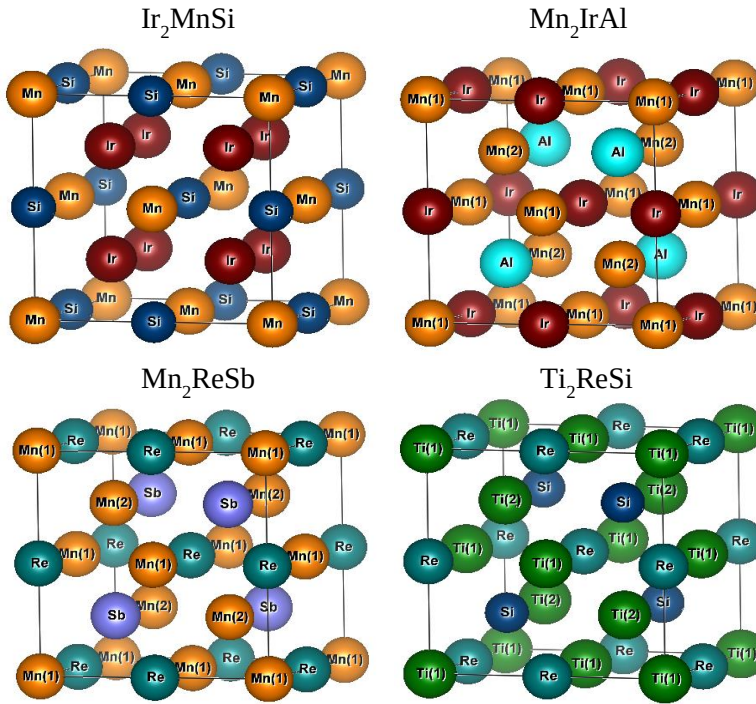
eşitliği ile fit edilerek ferromanyetik ve manyetik olmayan fazlar için Şekil 4.7’de verilmiştir.

Şekil 4.7’ye göre ferromanyetik fazlar manyetik olmayan fazlara göre enerji olarak daha kararlıdır. Bu kararlılık çalışmada kullanılan tam Heusler bileşiklerinden bahsederken ferromanyetik malzemelerdir yorumlarının yapılmasını sağlar. Ferromanyetik fazların optimizasyon eğrilerine bakıldığında minimum enerjiye karşılık gelen örgü parametreleri değeri 0% değerine karşılık gelen değer olduğu açıktır ve denge örgü parametreleri değerleri Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi bileşikleri için sırasıyla 6,02; 5,93; 6,17 ve 6,19 Å olarak elde edilmişlerdir. Bileşiklerin optimizasyon eğrilerinden elde edilen taban durum değerleri Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi tam Heusler bileşiklerinin örgü parametreleri, balk modülleri ve birinci türevleri, denge hacim ve enerji değerleri

Bileşikler	a (Å)	B (GPa)	B'	V_0 (a.b.) ³	E_0 (Ry)
Ir_2MnSi	6,03	244,445	4,623	369,5277	-74330,028
Mn_2IrAl	5,93	174,335	7,271	351,4700	-40836,644
Mn_2ReSb	6,17	196,560	4,640	396,7620	-51037,799
Ti_2ReSi	6,19	201,835	2,653	399,2819	-37431,498

Elde edilen taban durum değerlerinden tam Heusler bileşiklerin şematik gösterimleri Şekil 4.8’de Ir_2MnSi bileşiği için 225 uzay numarasında ve Fm-3m simetri grubunda verilirken Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi tam Heusler bileşikleri için 216 uzay numarası ve F-43m simetri grubunda verilmiştir.

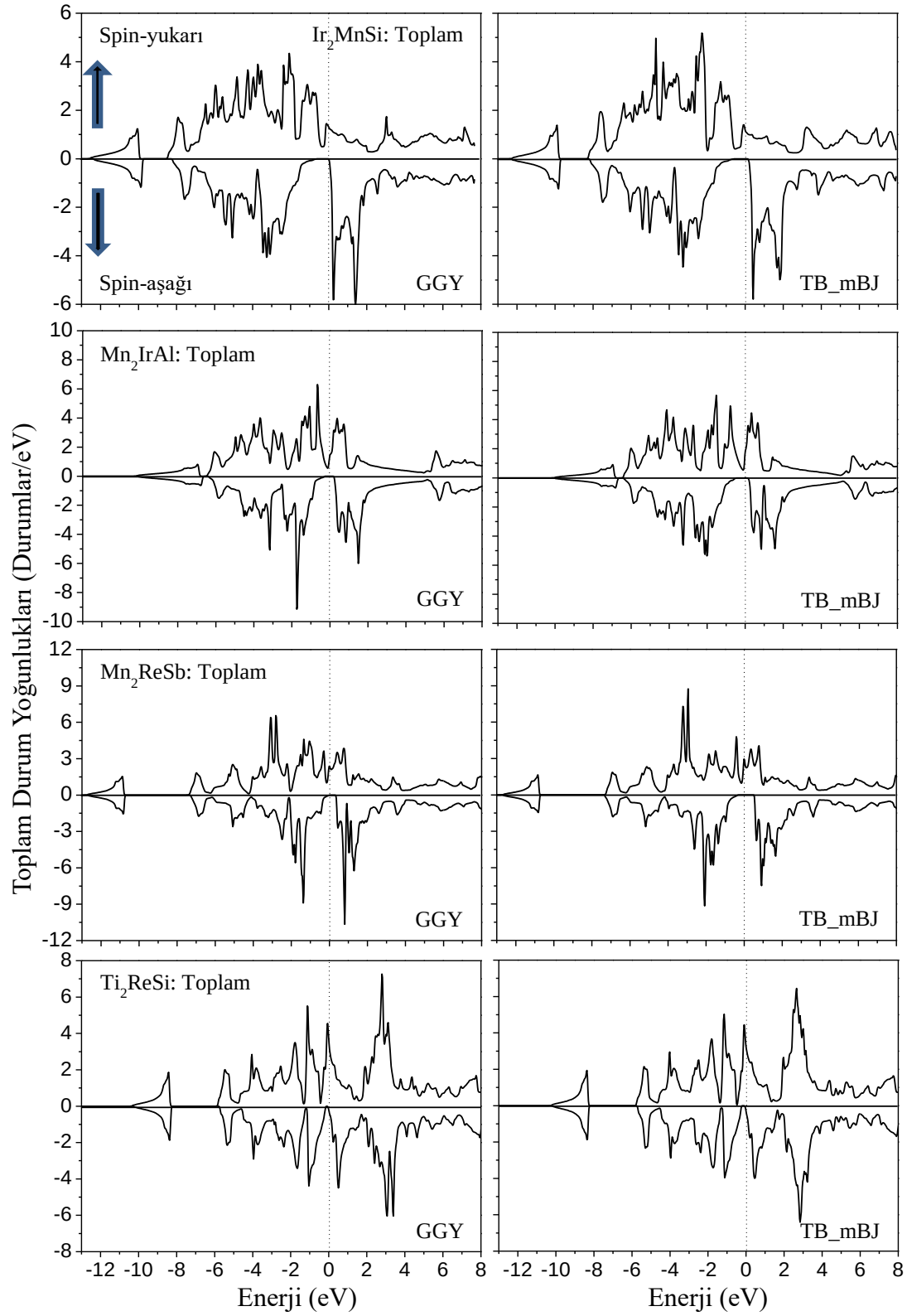


Şekil 4.8. Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi tam Heusler bileşiklerinin şematik gösterimleri

Örgü parametreleri ve uzay grupları bilinen bileşikler hesaplamaların gerçekleştirildiği program olan WIEN2k'nın giriş değerlerine verildiğinde program kendisi kübik yapıyı oluşturmaktadır. Örneğin, Ir_2MnSi bileşiği için ara yüzde 225 uzay numarasını ve Ir, Mn ve Si atomlarını sırasıyla 0,25; 0,25; 0,25 / 0; 0; 0 / 0,50; 0,50; 0,50 koordinatlarına; Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi bileşikleri için Mn(1)/Ti(1), Mn(2)/Ti(2), Ir/Re ve Al/Sb/Si atomlarını 216 uzay numarası için sırasıyla 0; 0; 0 / 0,25; 0,25; 0,25 / 0,50; 0,50; 0,50 / 0,75; 0,75; 0,75 koordinatlarına yerleştirildiğinde program kendisi Şekil 4,8' de verilen kübik yapıyı oluşturmaktadır. Daha sonra gerçekleştirilecek tüm hesaplamalar başlangıç durumlarında girilen ve program tarafından oluşturulan bu yapılar için gerçekleştirilmektedir. Bu durum hesaplamalar açısından işlemleri kolaylaştırmaktadır ve gerçekleştirilecek olan hesaplamalardaki hata oranlarını düşürmektedir.

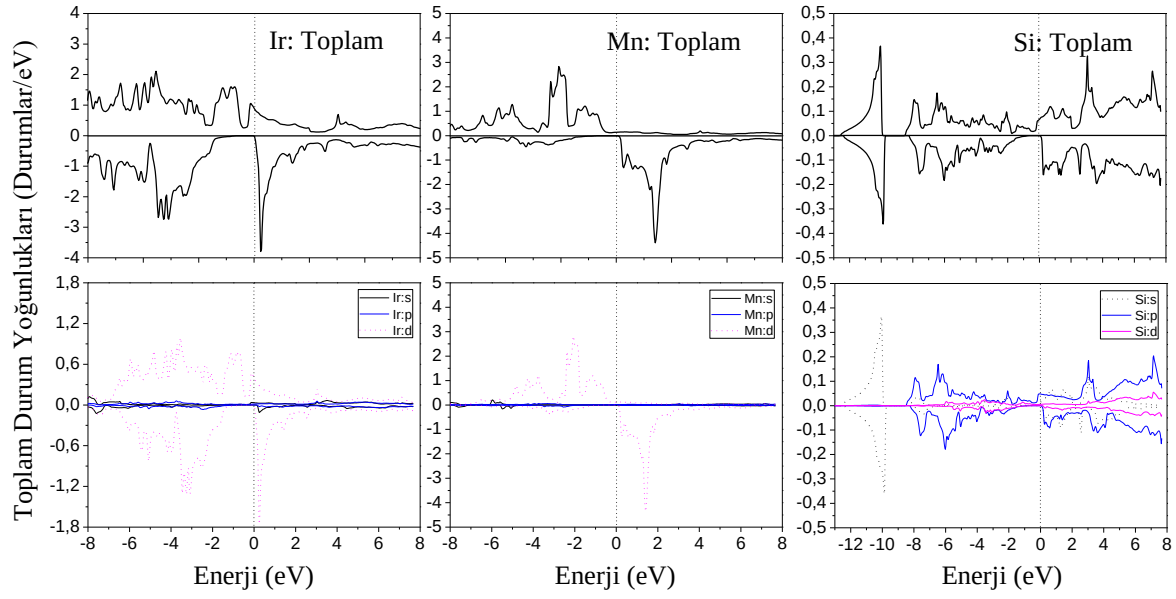
4.2.2. Toplam ve kısmi durum yoğunlukları

Başlangıç parametreleri girilen bileşiklerin elektron yoğunluklarını belirleyebilmek için toplam durum yoğunlukları grafikleri Şekil 4.9'da Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi bileşikleri için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri için verilmiştir.

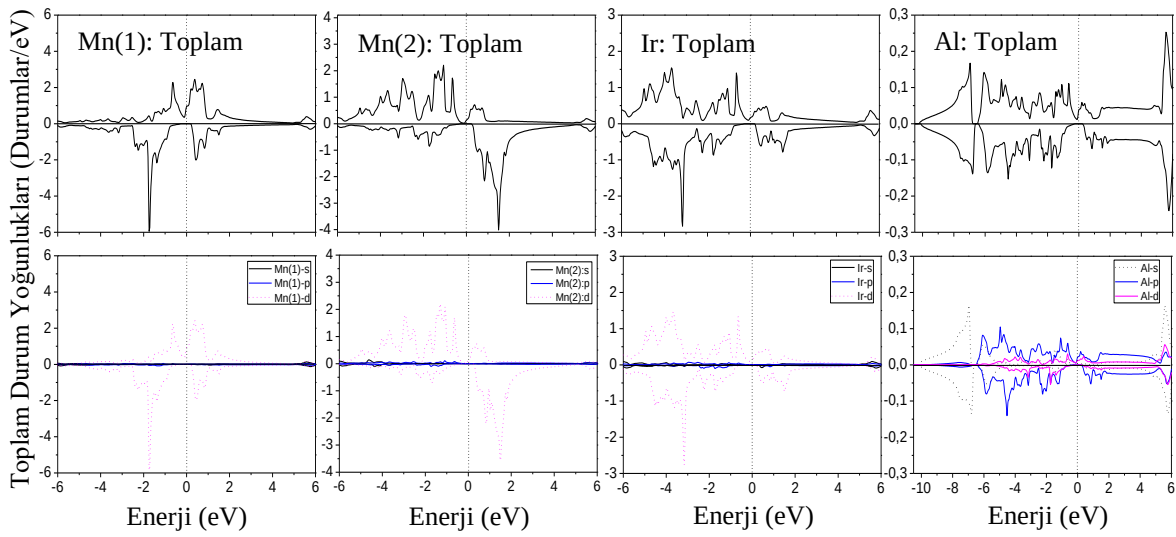


Şekil 4.9. Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi bileşiklerinin GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen toplam durum yoğunlukları. Dikey noktalı enerji bölgesi Fermi enerji seviyesini temsil etmektedir

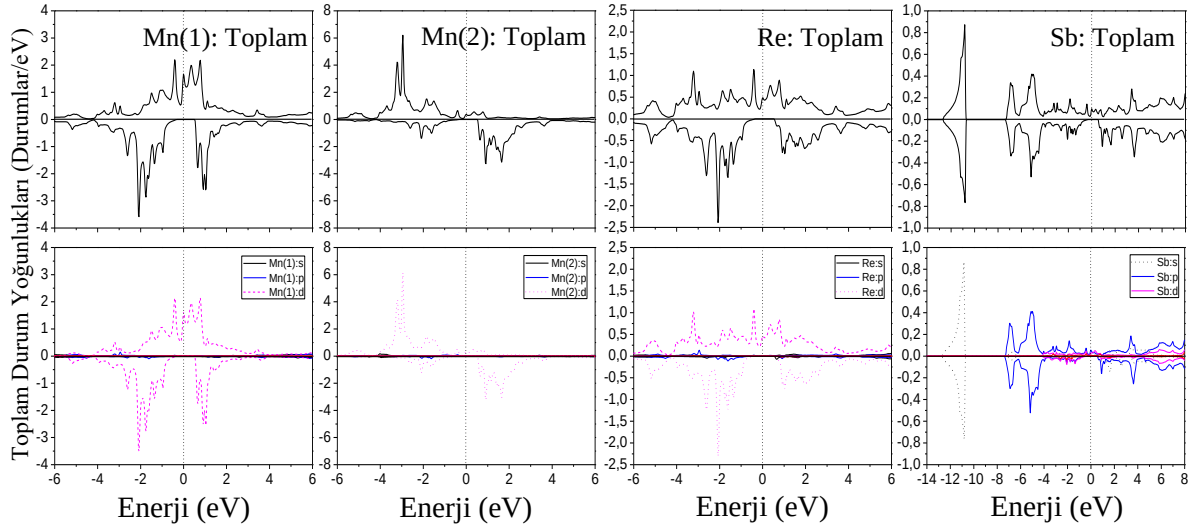
Bileşiklerin elektron yoğunluklarını daha net görebilmek adına Ir_2MnSi ve Mn_2ReSb bileşikleri -12, 8 eV aralığında çizilmişken, Mn_2IrAl bileşiği -10, 6 eV aralığında çizilmiştir. Her iki yöntemde de gelen katkıları daha doğru bir şekilde kıyaslayabilmek için yoğunluk eksenini olan y ve enerji eksenini olan x-eksenlerinin değerleri aynı tutulmuştur. Dikey noktalı çizgi Fermi enerji seviyesini temsil ederken, durum yoğunluklarının spin yukarı elektronları Fermi enerji seviyelerini kesişi üç bileşik ve iki kullanılan yöntem için geçerlidir. Dolayısıyla tam Heusler bileşiklerde spin yukarı durumları, valans elektronlarını rahat bir şekilde iletim bantlarına geçirebildiklerinden metalik karakter göstermektedirler. Spin aşağı durumlarda ise Ir_2MnSi ve Mn_2IrAl bileşiklerinde Fermi enerji seviyesi etrafında enerji boşlukları kullanılan yöntemlerde açıkça görülmektedir. Mn_2ReSb bileşiğinde ise, GGY yöntemi kullanılarak yapılan hesaplamalarda valans elektronları spin aşağı durumlarda Fermi enerji seviyesini aşarak iletim bandına geçebilirken, TB_mBJ yönteminde kesinlikle böyle bir durum söz konusu değildir. Valans bant maksimum ile iletim bant minimum değerlerinin Fermi enerji seviyesi etrafında belirgin bir enerji bant boşluğu mevcuttur. Tüm tam Heusler bileşiklerin gerek negatif gerekse pozitif Fermi enerji seviyesinden uzak enerji bölgelerindeki piklerin yoğunluklarının aynı olduğu gözlemlenebilir. Fakat Fermi enerji seviyesi etrafındaki piklerin yoğunlukları TB_mBJ yöntemi ile GGY yöntemine az da olsa değişiklikler göstermektedir. Bu keskinlikteki değişimler, elektronların Fermi enerji seviyesi etrafında yüksek enerji bölgelerine kaymasını, dolayısıyla spin aşağı durumlardaki bant boşlukları miktarlarında değişimlerin oluşmasını göstermektedir. Bölüm 4.1’de Heusler bileşiklerinde kullanılan geçiş metallerinden gelen katkıların daha fazla olacağı, ek olarak geçiş metallerinin çoğunluk elektron taşıyıcılarının da d-orbitalleri olduğu söylenmişti. Bu kısımda yine kullanılan tam Heusler bileşiklerinin bu beklentileri karşılayıp karşılamayacağı incelenmiş olup hem atomik hem de orbitallerden gelen katkılar Şekil 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13’te sırasıyla Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi tam Heusler bileşikleri için verilmiştir.



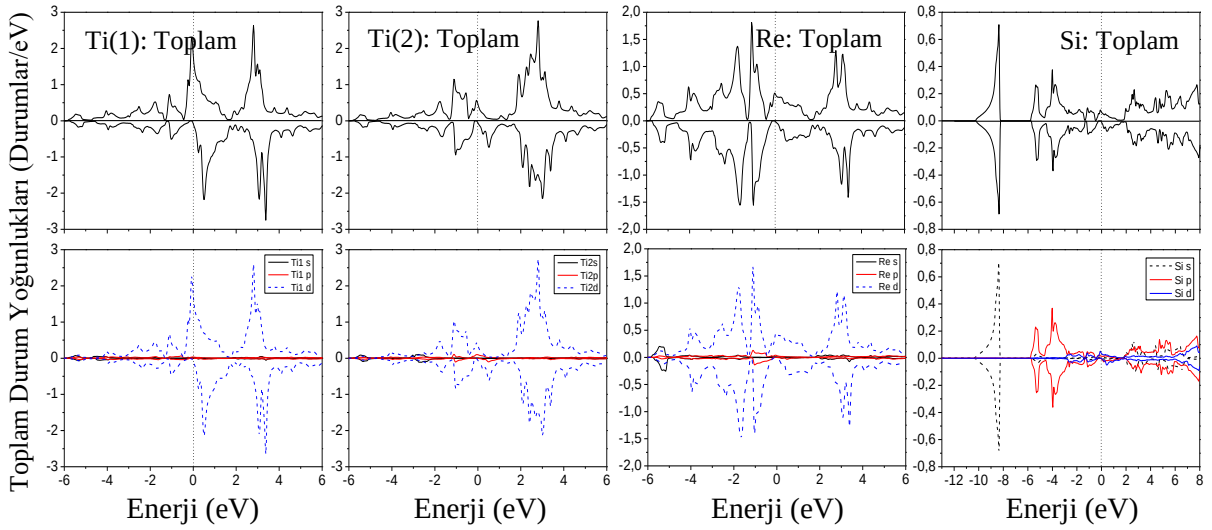
Şekil 4.10. Ir_2MnSi tam Heusler bileşiği için atomik ve kısmi elektron durum yoğunlukları. Dikey noktalı çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedirler



Şekil 4.11. Mn_2IrAl tam Heusler bileşiği için atomik ve kısmi elektron durum yoğunlukları. Dikey noktalı çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedirler



Şekil 4.12. Mn_2ReSb tam Heusler bileşiği için atomik ve kısmi elektron durum yoğunlukları. Dikey noktalı çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedirler

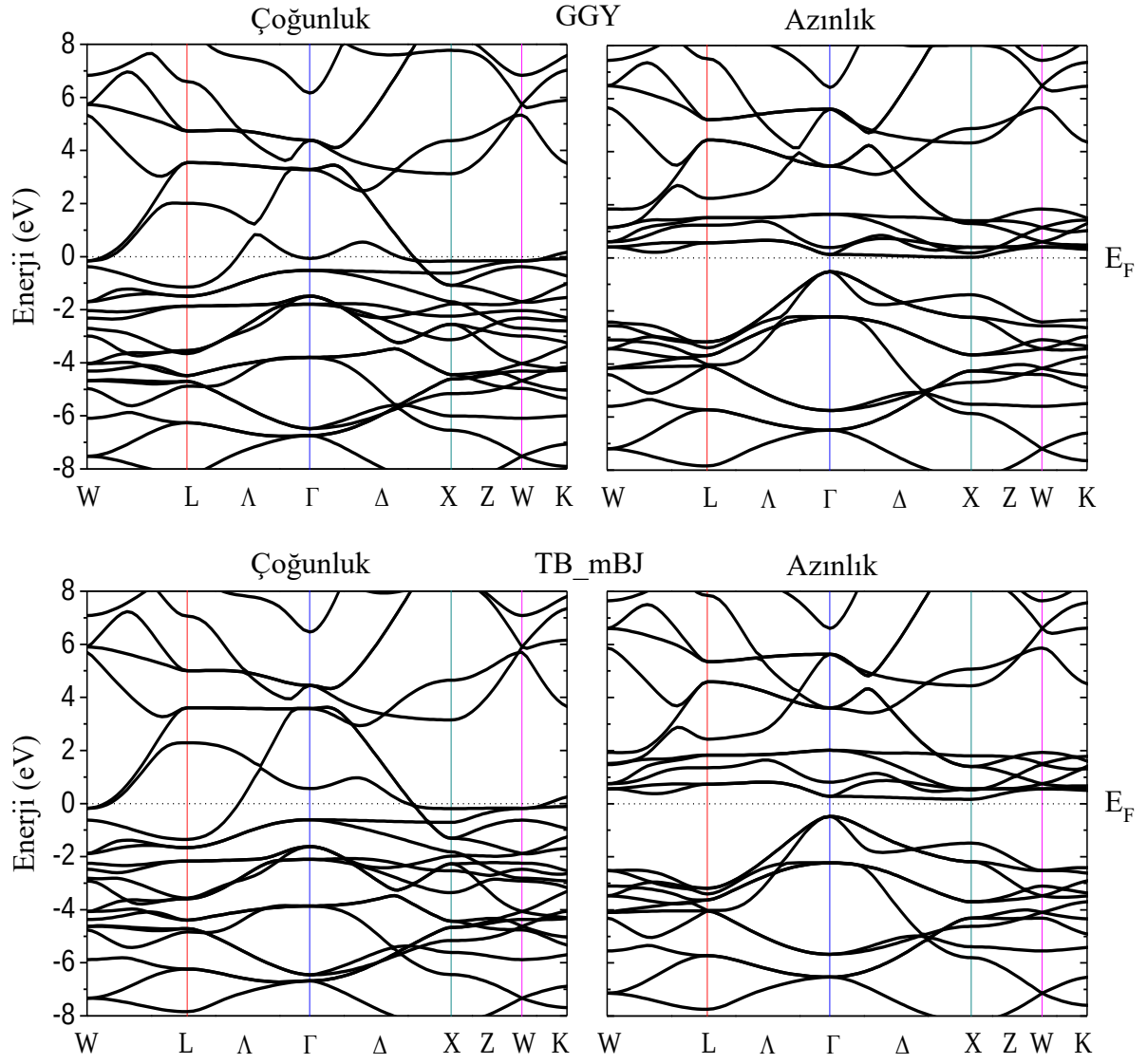


Şekil 4.13. Ti_2ReSi tam Heusler bileşiği için atomik ve kısmi elektron durum yoğunlukları. Dikey noktalı çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedirler

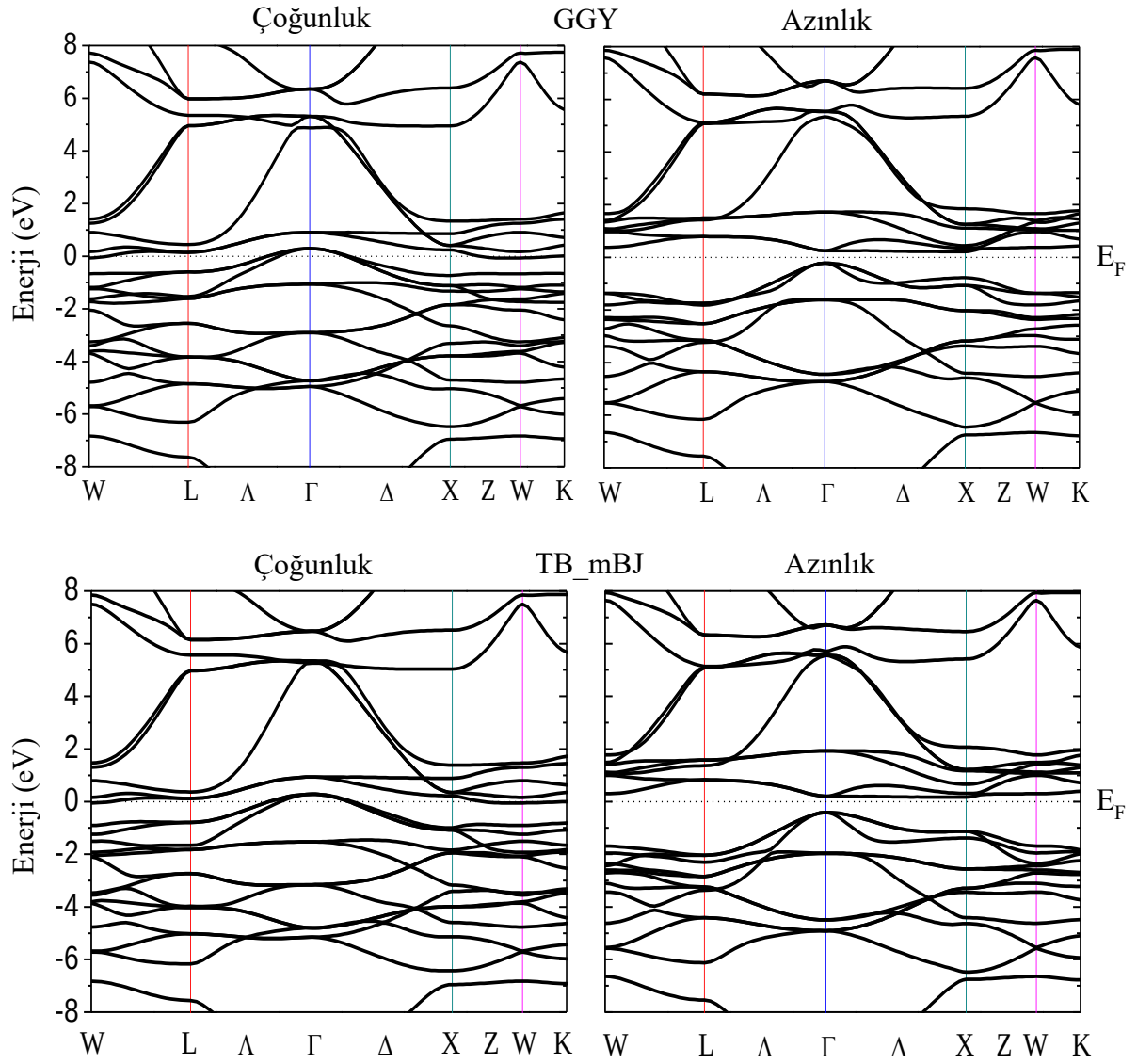
Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi tam Heusler bileşiklerinin toplam ve kısmi elektron yoğunlukları grafiklerinden anlaşıldığı gibi hesaplamalar öncesinde gerçekleştirilen beklentiler karşılanmıştır. Dikey nokta Fermi enerji seviyelerini temsil ederken, bu enerji seviyelerine yakın bölgelerdeki katkılar yine geçiş metalleri ve onların d-orbitallerinden gelmektedir. S-p grubu elementi olan Si, Al ve Sb atomlarında uzak enerji bölgelerindeki katkılar s-orbitallerinden gelirken, Fermi enerji seviyelerine yaklaştıkça yüksek enerji bölgelerini temsil eden p-orbitallerinden gelmektedir. Fakat toplam elektron durumlarına katkılar gerek s-p grubu atomlarından gerekse s-p orbitallerinden gelenler geçiş metallerinden ve geçiş metallerin d-orbitallerinden gelenlerin yanında oldukça küçüktür. Toplam ve kısmi durum yoğunlukları incelendiğinde spin yukarı durumların metalik ve spin aşağı durumların yarı iletken özellik gösterir. Bu tez çalışmasında kullanılan tam Heusler bileşikler yarı metal olarak elde edilmişlerdir.

4.2.3. Çoğunluk (spin yukarı) ve azınlık (spin aşağı) durumların bant yapıları

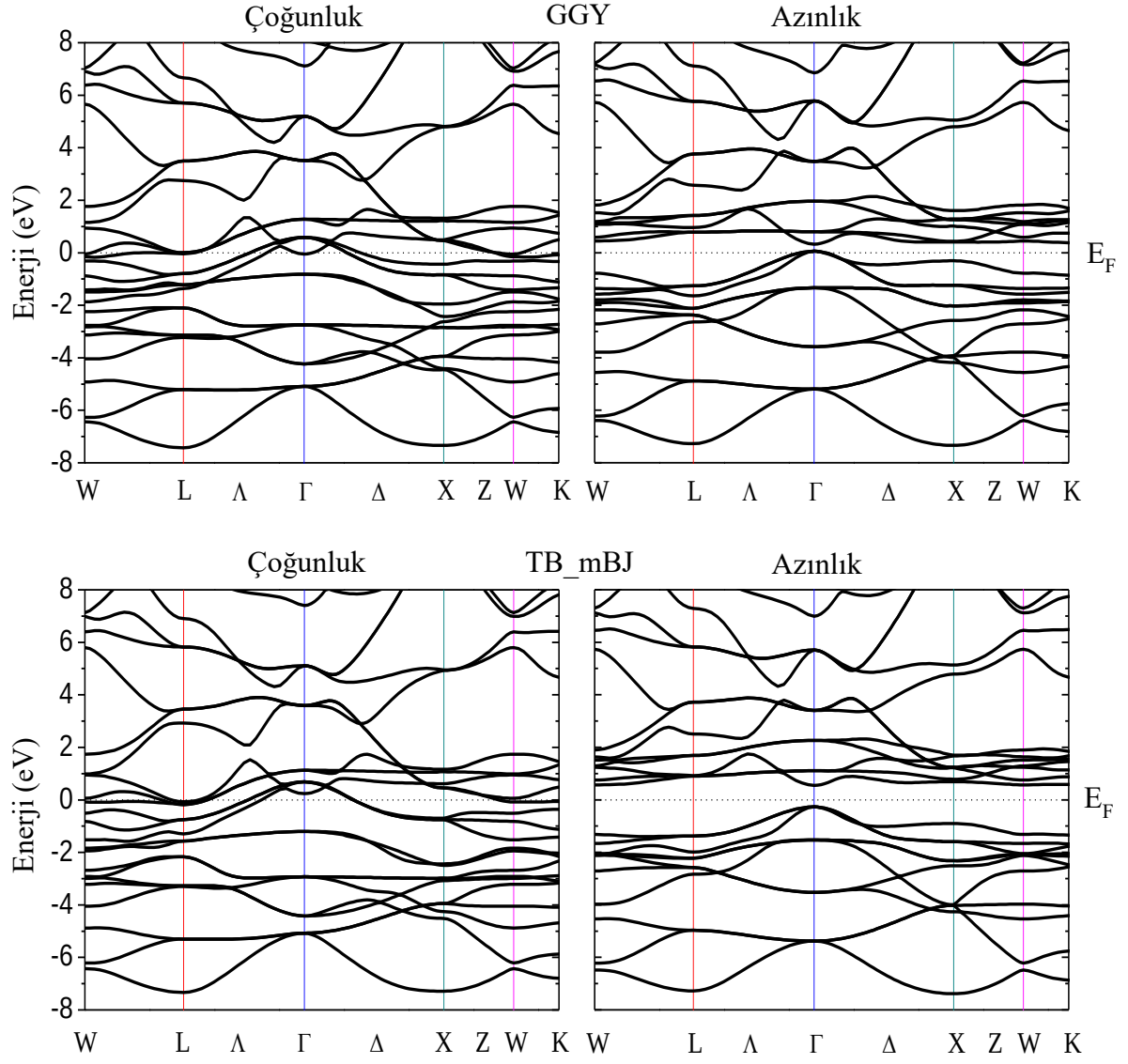
Çalışılan tam Heusler bileşiklerinin durum yoğunluklarındaki elektron katkılarını görebilmek amacıyla Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi bileşiklerinin spin yukarı (çoğunluk) ve spin aşağı (azınlık) durumlarının bant yapıları hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri için sırasıyla Şekil 4.14a, 4.14b, 4.14c ve 4.14d'de verilmiştir. Çizilen bant yapılarının y-eksenlerine karşılık gelen enerji değerleri aralıkları -8 eV ile +8 eV aralığında seçilmiştir. Sıfır enerji noktasına denk gelen yatay noktalı seviye Fermi enerji seviyesini temsil etmektedir.



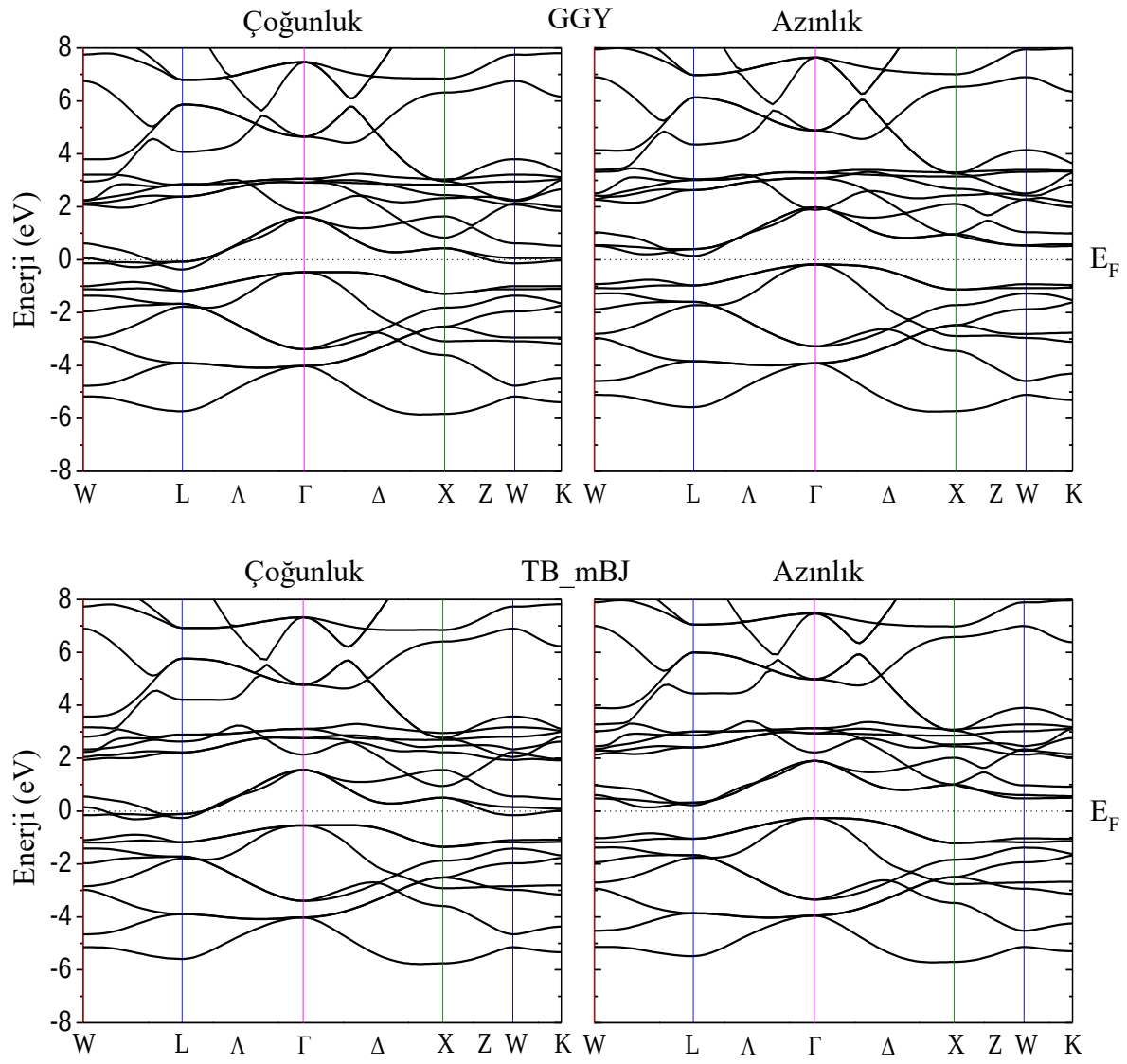
Şekil 4.14a. Ir_2MnSi tam Heusler bileşiğinin çoğunluk ve azınlık durumlarının GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları



Şekil 4.14b. Mn_2IrAl tam Heusler bileşiğinin çoğunluk ve azınlık durumlarının GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları



Şekil 4.14c. Mn₂ReSb tam Heusler bileşiğinin çoğunluk ve azınlık durumlarının GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları



Şekil 4.14d. Tl_2ReSi tam Heusler bileşiğinin çoğunluk ve azınlık durumlarının GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları

Bant yapıları grafiklerinde açıkça görülüyor ki çoğunluk (spin yukarı) elektron durumları tüm bileşik ve hesaplamalarda Fermi enerji seviyeleri kesildiğinden dolayı metalik karakterdedirler. Azınlık (spin aşağı) durumlarda ise Ir_2MnSi ve Mn_2IrAl bileşiklerinde valans bant maksimum ile iletim bant minimum değerleri arasında hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanıldığında Fermi enerjisi seviyesi etrafında bant boşlukları görülmektedir. Her iki tam Heusler bileşiklerinde valans bant maksimumlar Γ - noktasında iken iletim bant minimum değerleri X- noktasındadır. Bu nokta değerleri kullanılan yöntem ile farklılık göstermemiştir. Mn_2ReSb bileşiğinde ise GGY yöntemi kullanıldığında valans elektronlarının Γ -noktasında Fermi enerjisi seviyesini keserek pozitif enerji bölgesine yani iletim bandına geçtiği görülmüştür. TB_mBJ yöntemi kullanıldığında ise valans bant maksimum ve iletim bant minimum elektronları Γ -noktalarında Fermi enerjisi seviyesi etrafında bant boşlukları oluşturmuştur. Tüm bu tam Heusler bileşikleri için, simetri noktalarında ve Fermi enerjisi seviyeleri etrafında oluşan valans bant maksimum, iletim bant minimum ve bant boşlukları değerleri hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri için Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi tam Heusler bileşikleri için valans bant maksimum, iletim bant minimum ve toplam bant boşlukları değerleri

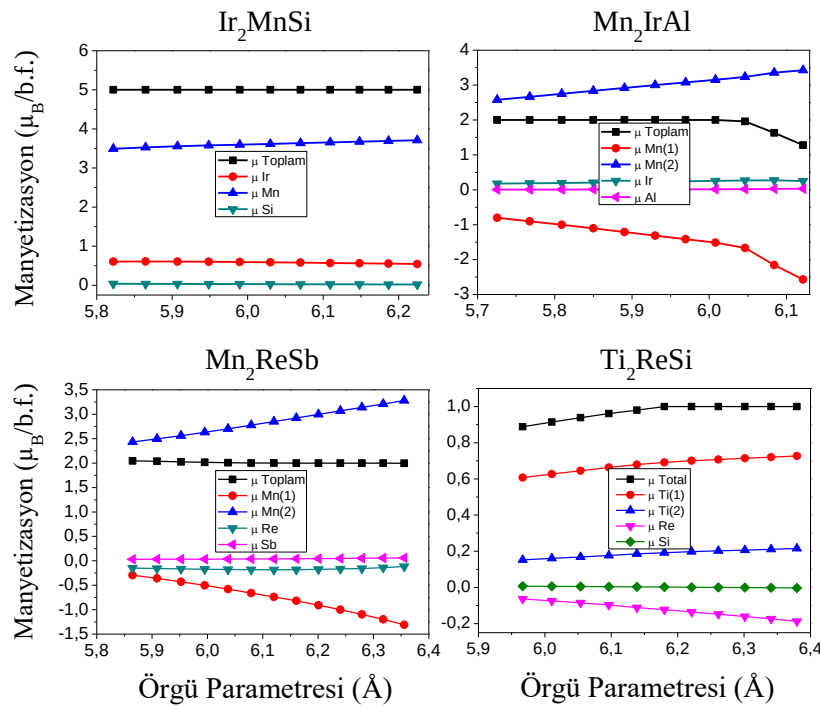
Bileşikler	VBM^{GGY} (eV)	$\text{VBM}^{\text{TB_mBJ}}$ (eV)	İBM^{GGY} (eV)	$\text{İBM}^{\text{TB_mBJ}}$ (eV)	BB^{GGY} (eV)	$\text{BB}^{\text{TB_mBJ}}$ (eV)
Ir_2MnSi	-0,52	-0,48	0,03	0,17	0,55	0,65
Mn_2IrAl	-0,22	-0,28	0,21	0,20	0,43	0,48
Mn_2ReSb	0,05	-0,27	0,31	0,55	0,26	0,82
Ti_2ReSi	-0,18	-0,26	0,14	0,13	0,32	0,39

Çizelge 4.5'te görülmektedir ki Ir_2MnSi bileşiğinin VBM değerleri her iki yöntemde de oldukça yakındır. Fakat İBM değerleri incelendiğinde bu değerler arasındaki fark artmıştır. Bu artış miktarı Şekil 4.13a'da açıkça görülmektedir. GGY yöntemi kullanıldığında İBM değeri Fermi enerjisi seviyesine oldukça yakındır ve sadece 0,03 eV kadar üzerindeyken, bu değer TB_mBJ yöntemi kullanıldığında 0,17 eV olmuştur. Toplam bant boşlukları ise GGY ve TB_mBJ yöntemleri için sırasıyla 0,55 ve 0,65 eV olarak elde edilmiştir. Mn_2IrAl bileşiğinde gerek VBM gerekse İBM değerleri her iki yöntem içinde oldukça yakın elde

edilmiştir. Toplam bant boşlukları 0,43 ve 0,48 eV elde edilirken, Mn_2IrAl bileşiği hem GGY hem de TB_mBJ yöntemi kullanılarak yarı metal ferromanyetik malzeme olarak elde edilmiştir. Mn_2ReSb bileşiği azınlık elektron bant yapısında GGY yönteminde VBM değeri 0,055 eV iken İBM değeri 0,314 eV'dir. Dolayısıyla GGY yöntemi kullanıldığında bu bileşiğin metalik karakter gösterdiği söylenebilir. Fakat TB_mBJ yöntemi kullanıldığında VBM ile İBM -0,27 eV ve 0,55 eV değerlerini alarak Fermi enerji seviyesi etrafında 0,82 eV'luk bir bant boşluğu oluşturmuştur. Kısacası, kullanılan üç tam Heusler bileşik de spintronik uygulamalarında kullanılmak üzere yarı metal ferromanyetik bileşikler olarak elde edilmişlerdir.

4.2.4. Toplam ve kısmi manyetik momentler

Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi bileşiklerinin toplam ve kısmi manyetik moment değerleri incelenmiş olup, elde edilen veriler her bir bileşik için Şekil 4.15'te verilmiştir. Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi tam Heusler bileşikler için toplam manyetik moment değerleri sırasıyla 5,00; 2,00; 2,00 ve 1,00 $\mu_B/\text{b.f.}$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.15. Ir_2MnSi , Mn_2IrAl , Mn_2ReSb ve Ti_2ReSi tam Heusler bileşikler için örgü parametrelerinin fonksiyonları olarak toplam ve kısmi manyetik moment değerleri

Şekil 4.15’te kullanılan örgü parametreleri değerleri enerji-hacim optimizasyonu eğrisi elde edilirken kullanılan hacim değerlerine karşılık gelen örgü noktalarıdır. Yani bu değerler en kararlı duruma karşılık gelen denge örgü parametreleri değerleri civarındaki belli azalış ve artışlara denk gelmektedir. Denge örgü parametreleri 6,03 Å ve 6,17 Å olarak elde edilen Ir₂MnSi ve Mn₂ReSb bileşiklerinde toplam manyetik moment değerleri enerji-hacim optimizasyonu boyunca sabit olarak kalırken, Mn₂IrAl bileşiğinde toplam manyetik momenti denge örgü sabiti olan 5,93 Å’dan sonra düşüş göstererek toplam manyetik moment kararlılığı bozulmuştur. Toplam manyetik momentlere en çok katkı her bir bileşikte kullanılan Mn atomlarından gelir. Mn₂IrAl ve Mn₂ReSb bileşiklerinde başlangıç noktalarına yerleştirilen Mn(1) atomlarından gelen katkılar negatif bölgede olsa da sayısal büyüklük değeri artan örgü parametresi ile doğru orantılıdır. Tüm bu bileşiklerin toplam ve kısmi manyetik moment değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Ir₂MnSi, Mn₂IrAl ve Mn₂ReSb tam Heusler bileşiklerinin toplam ve kısmi manyetik momentlerinin değerleri

Bileşikler	M _{Toplam} (μ _B /f.u.)	M _{G,M.1} (μ _B)	M _{G,M.2} (μ _B)	M _{G,M.3} (μ _B)	M _Z (μ _B)
Ir ₂ MnSi	5,000	0,573	3,558	-	0,0241
Mn ₂ IrAl	2,000	-1,310	2,990	0,230	0,0110
Mn ₂ ReSb	2,000	-0,893	3,158	-0,287	0,0048
Ti ₂ ReSi	1,000	0,693	0,193	-0,125	0.0021

Elde edilen toplam manyetik moment değerleri yarı Heusler bileşiklerinde bahsedilen Slater-Pauling (SP) kuralı ile karşılaştırılmıştır. Ir₂MnSi bileşiğinin elektron dağılımları Ir: [Xe] 4f¹⁴ 5d⁷ 6s², Mn: [Ar] 3d⁵ 4s², Si: [Ne] 3s² 3p² iken Mn₂IrAl bileşiğinin elektron dağılımları Mn: [Ar] 3d⁵ 4s², Ir: [Xe] 4f¹⁴ 5d⁷ 6s², Al: [Ne] 3s² 3p¹’dir. Mn₂ReSb bileşiğinin elektron dağılımları Mn: [Ar] 3d⁵ 4s², Re: [Xe] 4f¹⁴ 5d⁵ 6s², Sb: [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p³ iken Ti₂ReSi bileşiğinin elektron dağılımları Ti: [Ar] 3d² 4s², Re: [Xe] 4f¹⁴ 5d⁵ 6s², Si: [Ne] 3s² 3p²’dir. Dolayısıyla valans elektronları sayısı Ir₂MnSi, Mn₂IrAl, Mn₂ReSb ve Ti₂ReSi bileşikleri için sırasıyla 29, 26, 26 ve 19’dur. SP kuralına göre yarı metal tam Heusler bileşikleri için toplam manyetik değerleri $M_H = N_V - 24$ hesaplaması ile uyumlu olması gerekir. Sonuç olarak Ir₂MnSi, Mn₂IrAl, Mn₂ReSb ve Ti₂ReSi tam Heusler bileşiklerinin SP kuralına göre

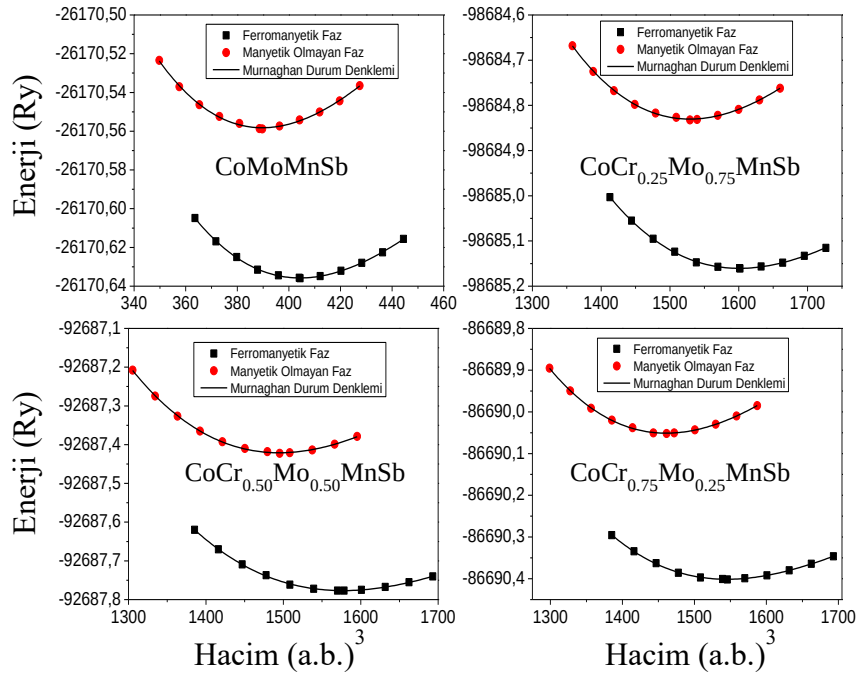
manyetik moment değerleri sırasıyla 5, 2, 2 ve 5 $\mu_B/b.f.$ olmalıdır. Hesaplamalar sonucunda Ir_2MnSi , Mn_2IrAl ve Mn_2ReSb bileşiklerinin toplam manyetik moment değerleri sırasıyla 5,00; 2,00 ve 2,00 $\mu_B/b.f.$ elde edilip SP kurallarına tam olarak uyum gösterirken Ti_2ReSi tam Heusler bileşiği yarı Heusler bileşikler için beklenen SP kuralına ($M_H = N_V - 18$) uymaktadır.

4.3. Cr_x ($x= 0, 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılanmış $Co(Mo, Tc)_{1-x}MnSb$ Bileşiklerinin İncelenmesi

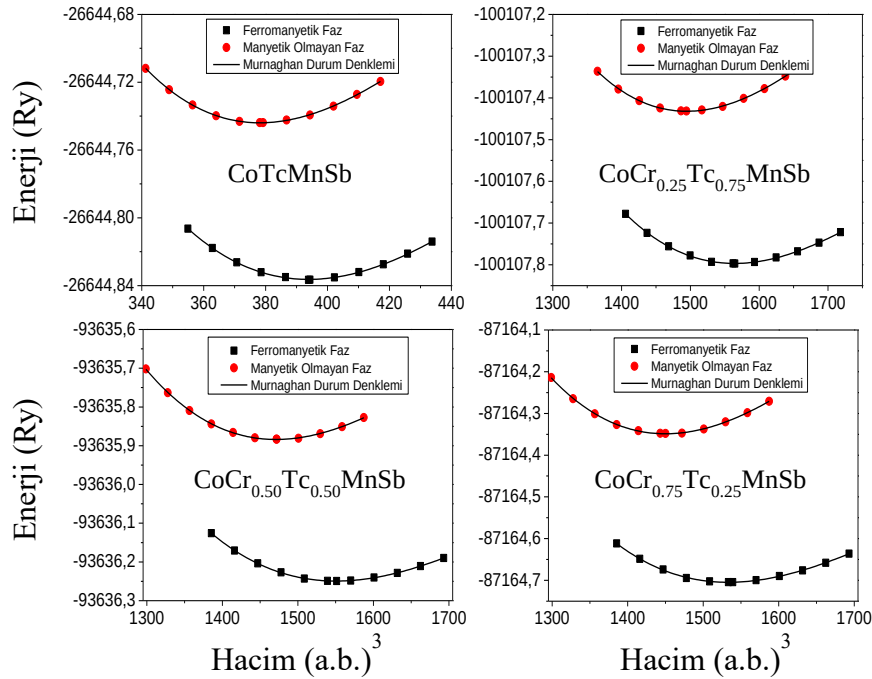
Bu bölümde yarı ve tam Heusler bileşiklere ek olarak $CoMoMnSb$ ve $CoTcMnSb$ dörtlü Heusler bileşikler ve bu bileşiklerdeki 4d geçiş metalleri olan Mo ve Tc elementlerine 0.25, 0.50 ve 0.75 oranlarında Cr katkılanarak oluşturulan yapıların elektronik, manyetik ve bant boşlukları hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Taban durum özellikleri

$Co(Mo, Tc)MnSb$ dörtlü Heusler bileşiği oluşturulurken atomlar sırasıyla Co: 0, 0, 0; Mn: 0,25; 0,25; 0,25, Mo/Tc: 0,50; 0,50; 0,50 ve Sb: 0,75; 0,75; 0,75 atomik koordinatlarına 216 uzay numarasında yerleştirilmişlerdir. 0.25 ve 0.75 katkıları ise $Co(Mo, Tc)MnSb$ dörtlü Heusler bileşiği için 215 uzay numarasında simetrisinde elde edilen yapıda Mo ve Tc atomları yerine Cr-geçiş metalleri konularak elde edilmiştir. $X=0.50$ katkılanmasında 111 uzay numarası ve P-42m simetri grubunda atomlar sırasıyla Co(1): 0, 0, 0; Co(2): 0,50; 0,50; 0; Co(3): 0,50; 0; 0,50; Mn: 0,25; 0,25; 0,25, Cr(1): 0,50; 0,50; 0,50, Cr(2): 0; 0; 0,50, Rh: 0; 0,50; 0 ve Sb: 0,75; 0,75; 0,75 atomik koordinatlarına yerleştirilmişlerdir. Tüm bu oluşturulan yapıların taban durum değerlerini elde edebilmek amacıyla hacim-enerji optimizasyon eğrileri çizilmiş, Murnaghan durum eşitliği ile fit edilmiş ve $CoMo_{1-x}MnCr_xSb$ ve $CoTc_{1-x}MnCr_xSb$ bileşikler için sırasıyla Şekil 4.16a ve 4.16b’de verilmiştir.



Şekil 4.16a. CoMoMnSb, CoCr_{0.25}Mo_{0.75}MnSb, CoCr_{0.50}Mo_{0.50}MnSb, CoCr_{0.75}Mo_{0.25}MnSb bileşikleri için hacim – enerji optimizasyon eğrileri



Şekil 4.16b. CoTcMnSb, CoCr_{0.25}Tc_{0.75}MnSb, CoCr_{0.50}Tc_{0.50}MnSb, CoCr_{0.75}Tc_{0.25}MnSb bileşikleri için hacim – enerji optimizasyon eğrileri

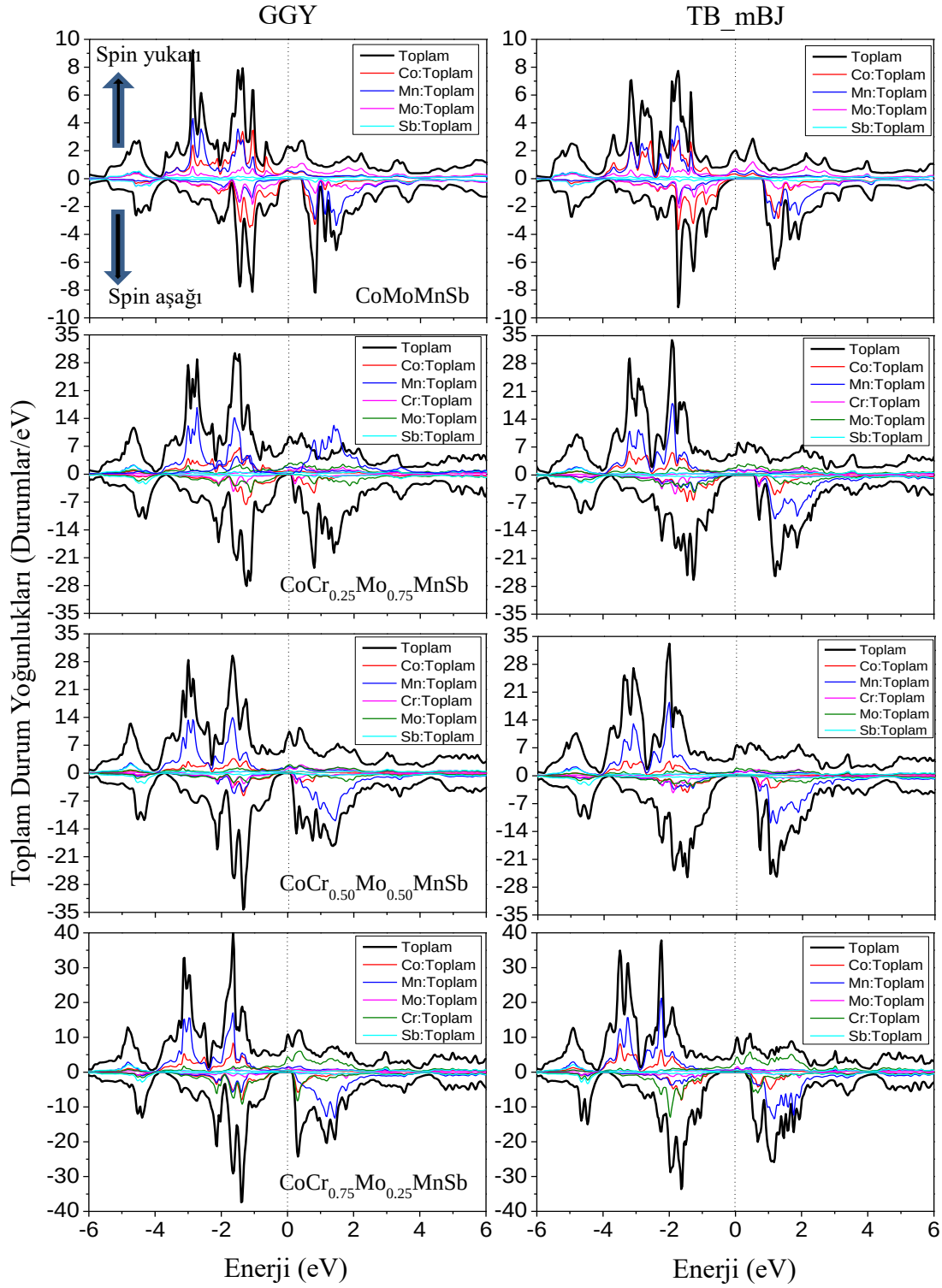
Hacim – enerji optimizasyon eğrilerinden elde edilen yapıların denge örgü parametreleri, balt modülleri ve basınç türevleri ile denge hacim ve enerji taban durum değeri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Taban durum değeriinden görüldüğü gibi bileşiklerin başlangıç değeri ile Cr katkılanma miktarları arasında örgü parametrelerinde ve basınca karşılık hacim değeriikliğinin ölçütü olan balt modülü değeriinde azalmalar gözlenmiştir.

Çizelge 4.7. Cr_x ($x= 0, 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılanmış $Co(Mo, Tc)_{1-x}MnSb$ bileşiklerinin denge örgü parametreleri, balt modülleri ve basınç türevleri ile denge hacim ve enerji taban durum değeri

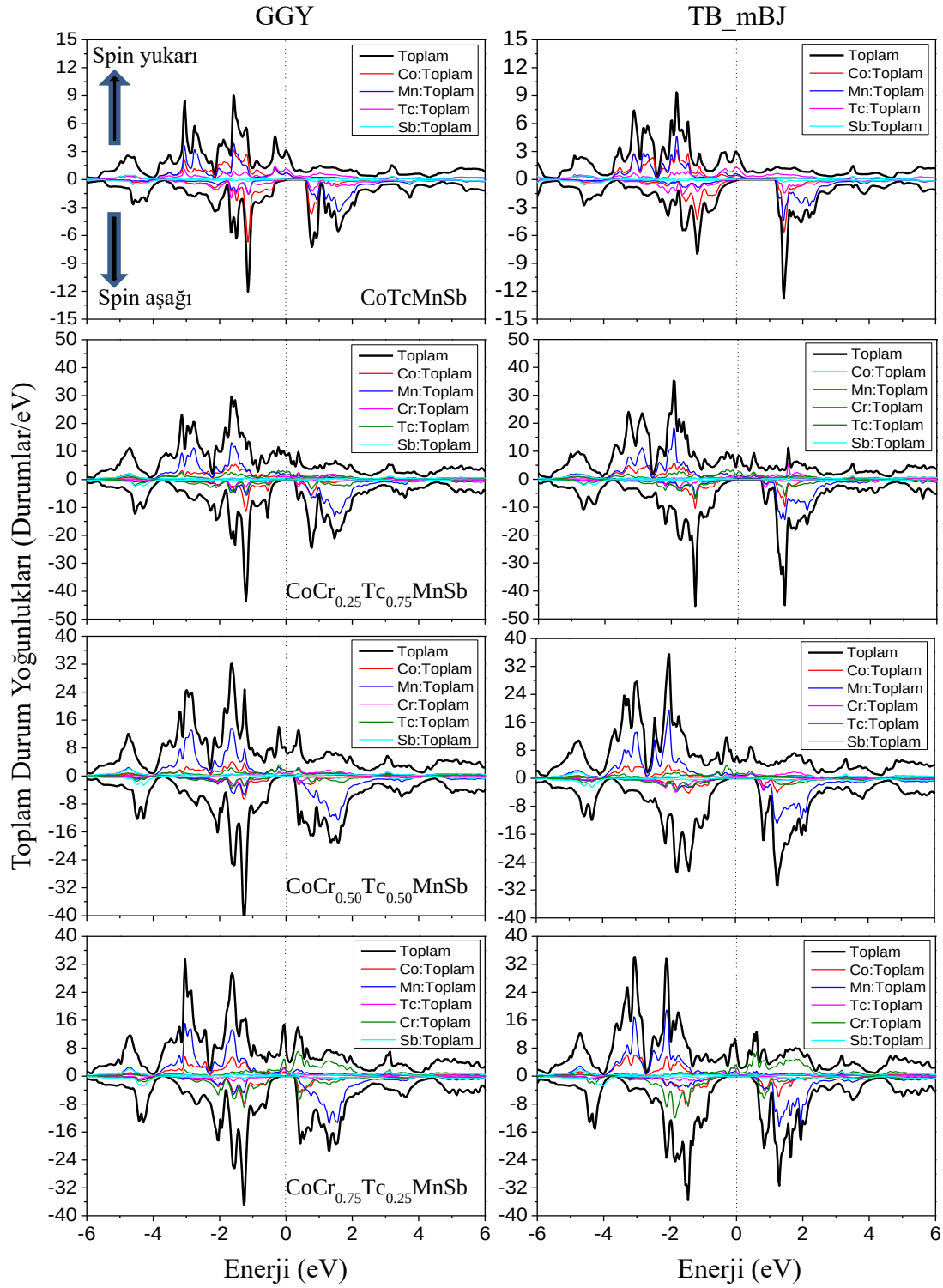
Bileşikler	a (Å)	B (GPa)	B'	V_0 (a.b.) ³	E_0 (Ry)
CoMoMnSb	6,21	179,39	4,820	404,383	-26170,636
CoCr _{0.25} Mo _{0.75} MnSb	6,19	161,46	4,710	1602,324	-98685,160
CoCr _{0.50} Mo _{0.50} MnSb	6,16	151,18	4,680	1578,842	-92687,776
CoCr _{0.75} Mo _{0.25} MnSb	6,16	143,27	5,930	1546,320	-86690,401
CoTcMnSb	6,16	191,00	4,060	393,881	-26644,836
CoCr _{0.25} Tc _{0.75} MnSb	6,14	174,81	4,810	1564,676	-100107,791
CoCr _{0.50} Tc _{0.50} MnSb	6,13	161,49	5,020	1551,611	-93636,249
CoCr _{0.75} Tc _{0.25} MnSb	6,10	150,66	5,780	1533,589	-87164,704

4.3.2. Toplam ve kısmi durum yoğunlukları

Atomik yapıları oluşturulup, enerji-hacim optimizasyon eğrii yardımcıyla taban durum değeri hesaplanan bileşiklerin, elektron yoğunluklarını gözlemlemek amacıyla Şekil 4.17a ve 4.17b’de sırasıyla Cr_x katkılı $CoMo_{1-x}MnSb$ ve $CoTc_{1-x}MnSb$ bileşiklerinin toplam durum yoğunlukları verilmiştir. Daha önce incelenen yarı ve tam Heusler bileşiklerinde toplam durum yoğunluklarına katkıların en fazla geçiş metallerinden ve geçiş metallerinin d-orbitallerinden geldiği gözlenirken, s-p grubu elementlerinden gelen katkılar geçiş metallerine kıyasla oldukça azdır. Bu bilgiden yararlanarak Cr_x katkılı $Co(Mo, Tc)_{1-x}MnSb$ bileşiklerinin s, p ve d orbitallerinin durum yoğunlukları bu kısımda incelenmemiştir. Ayrıca, hem GGY hem de TB_mBJ yöntemlerinde verilen toplam durum yoğunlukları dikkatlice incelendiğinde en çok katkıların yine geçiş metallerinden geldikleri açıkça görülmektedir.



Şekil 4.17a. Cr_x ($x = 0, 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılı $\text{CoMo}_{1-x}\text{MnSb}$ bileşiğinin hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen toplam durum yoğunlukları. Dikey noktalı çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedirler



Şekil 4.17b. Cr_x ($x=0, 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılı $\text{CoTc}_{1-x}\text{MnSb}$ bileşiğinin hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen toplam durum yoğunlukları. Dikey noktalı çizgiler Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedirler

Şekil 4.17a ve 4.17b’de kullanılan her iki yöntemde de kıyaslamaların düzenli bir şekilde yapılabilmesi, farklılıkların ya da benzerliklerin daha net görülebilmesi amacıyla gerek x-eksenleri gerek y-eksenleri aynı olarak verilmiştir. Şekil 4.17a ve Şekil 4.17b’ de açıkça görülmektedir ki hem Co(Mo, Tc)MnSb bileşikleri hem de tüm Cr katkılanmış fazlarının spin yukarı durumları Fermi enerji seviyelerini kestiğinden dolayı metalik özellik göstermektedirler. Tüm fazlarda enerji boşlukları bulunmadığından valans elektronları iletim bantlarına kolaylıkla geçiş yapabilmektedirler.

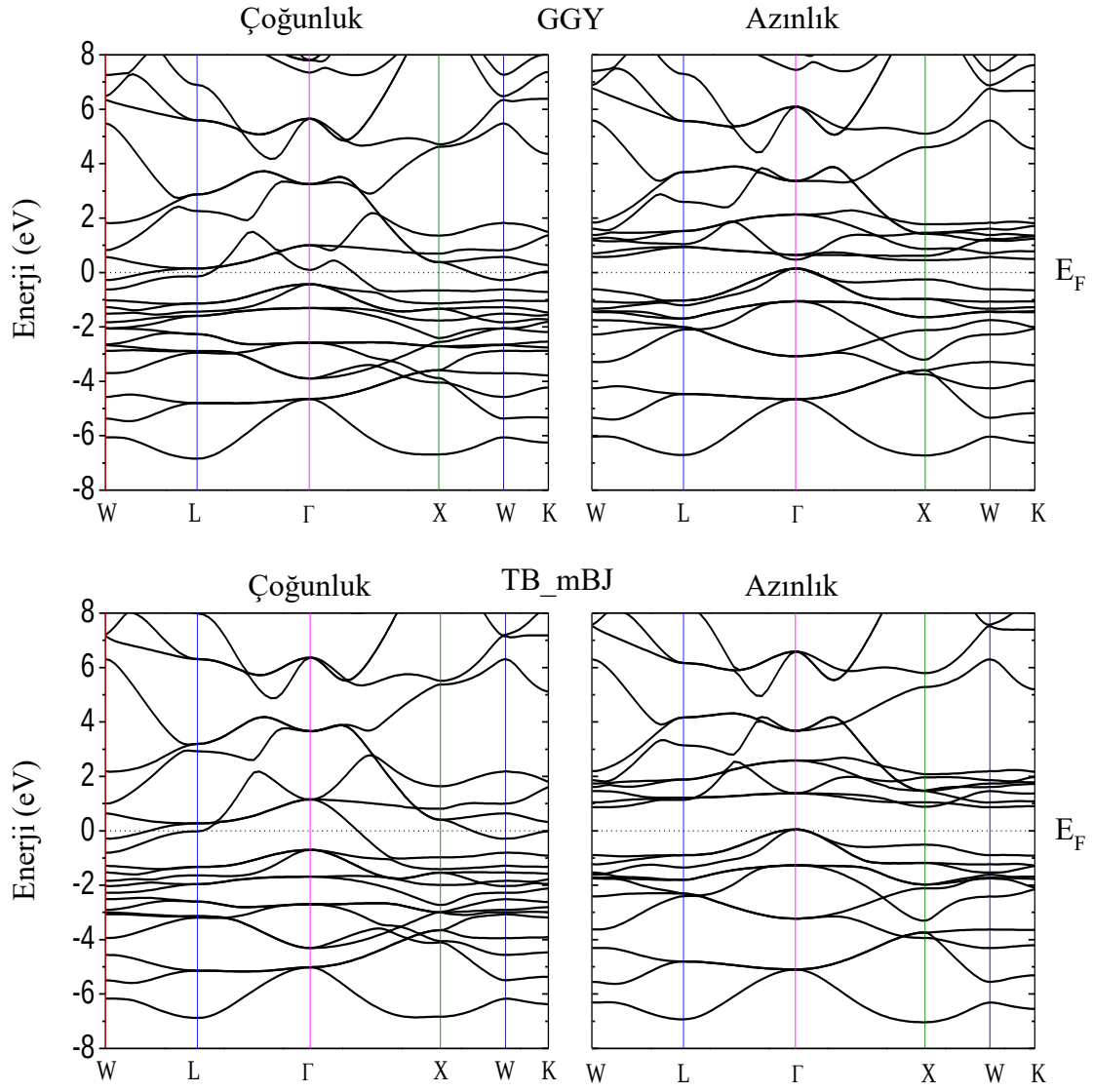
Aynı yapılar altında yöntem kıyaslaması yapıldığında, toplam durum yoğunluklarında elde edilen keskin pikler hemen hemen aynı enerji aralıklarındadır. Gerek GGY gerekse TB_mBJ yönteminde durum yoğunluklarında aynı enerji aralıklarında azalmalar ve artmaların meydana geldiği söylenebilir. Elde edilen durum yoğunlukları incelendiğinde bu durumu herhangi bir yönteme sabitlemek pek mümkün görünmemektedir. Fakat elde edilen tüm çizimlere bakıldığında göze çarpan ilk sonuçlar tüm durumlarda en çok katkının Mn atomlarından geldiği ve spin aşağı durumlarda Fermi enerji seviyeleri etrafında enerji boşluklarının olmasıdır. Bu boşlukların TB_mBJ yönteminde GGY yöntemine oranla daha da genişlediğini söylemek mümkündür.

4.3.3. Çoğunluk (spin yukarı) ve azınlık (spin aşağı) durumların bant yapıları

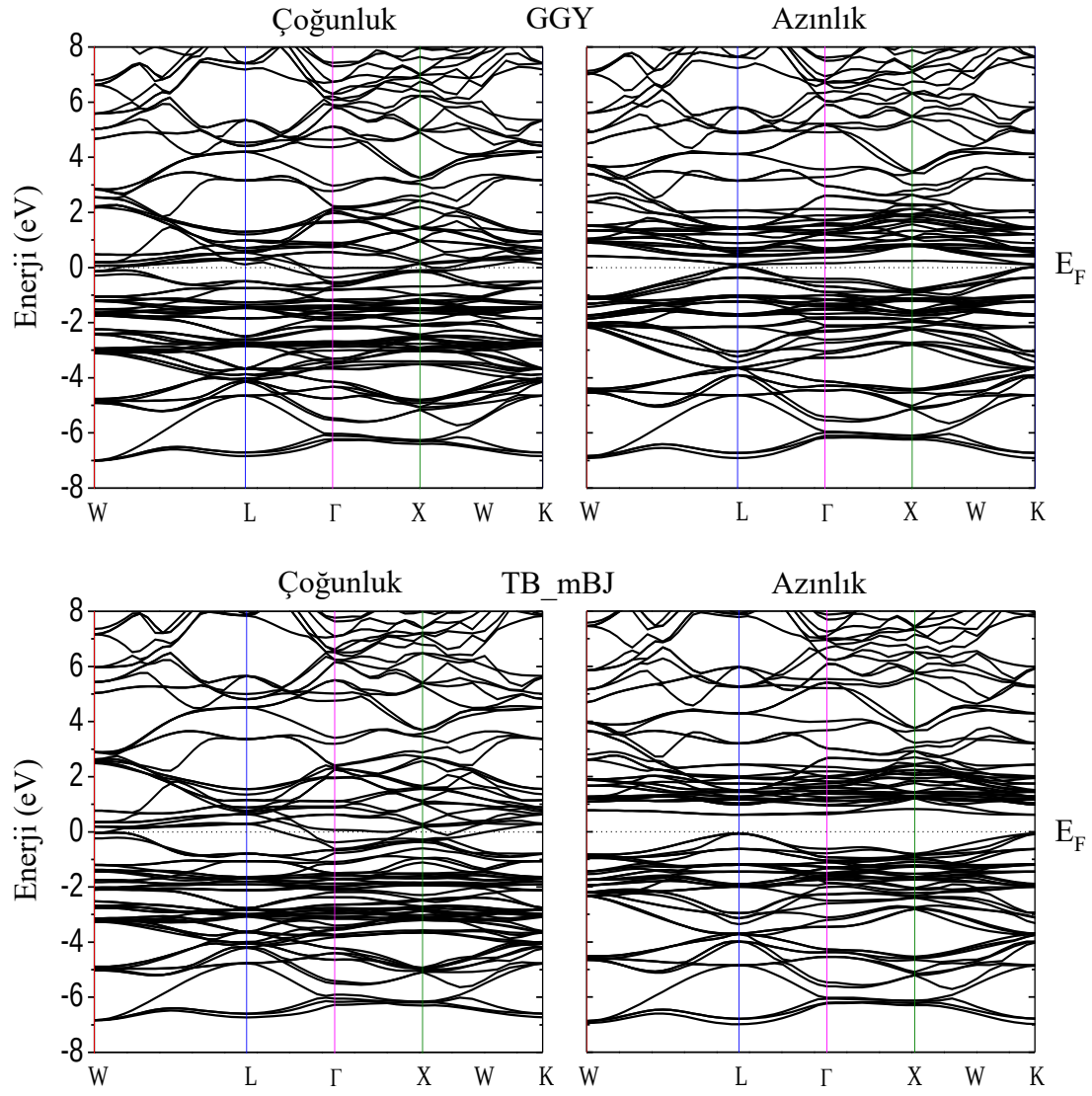
Toplam durum yoğunluklarındaki katkılara ek olarak bileşiklerin çoğunluk (spin yukarı) ve azınlık (spin aşağı) durumları için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri için bant yapıları CoMoMnSb, CoCr_{0.25}Mo_{0.75}MnSb, CoCr_{0.50}Mo_{0.50}MnSb ve CoCr_{0.75}Mo_{0.25}MnSb bileşikleri için sırasıyla Şekil 4.17a, 4.17b, 4.17c ve 4.17d’de verilirken, CoMnTcSb, CoCr_{0.25}Tc_{0.75}MnSb, CoCr_{0.50}Tc_{0.50}MnSb ve CoCr_{0.75}Tc_{0.25}MnSb bileşikleri için sırasıyla Şekil 4.18a, 4.18b, 4.18c ve 4.18d’de verilmişlerdir. Bant yapılarından elde edilen valans bant maksimum, iletim bant minimum ve bant boşlukları değerleri de Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanılarak Cr_x ($x= 0, 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılamaları için elde edilen valans bant maksimum, iletim bant minimum ve bant boşlukları değerleri

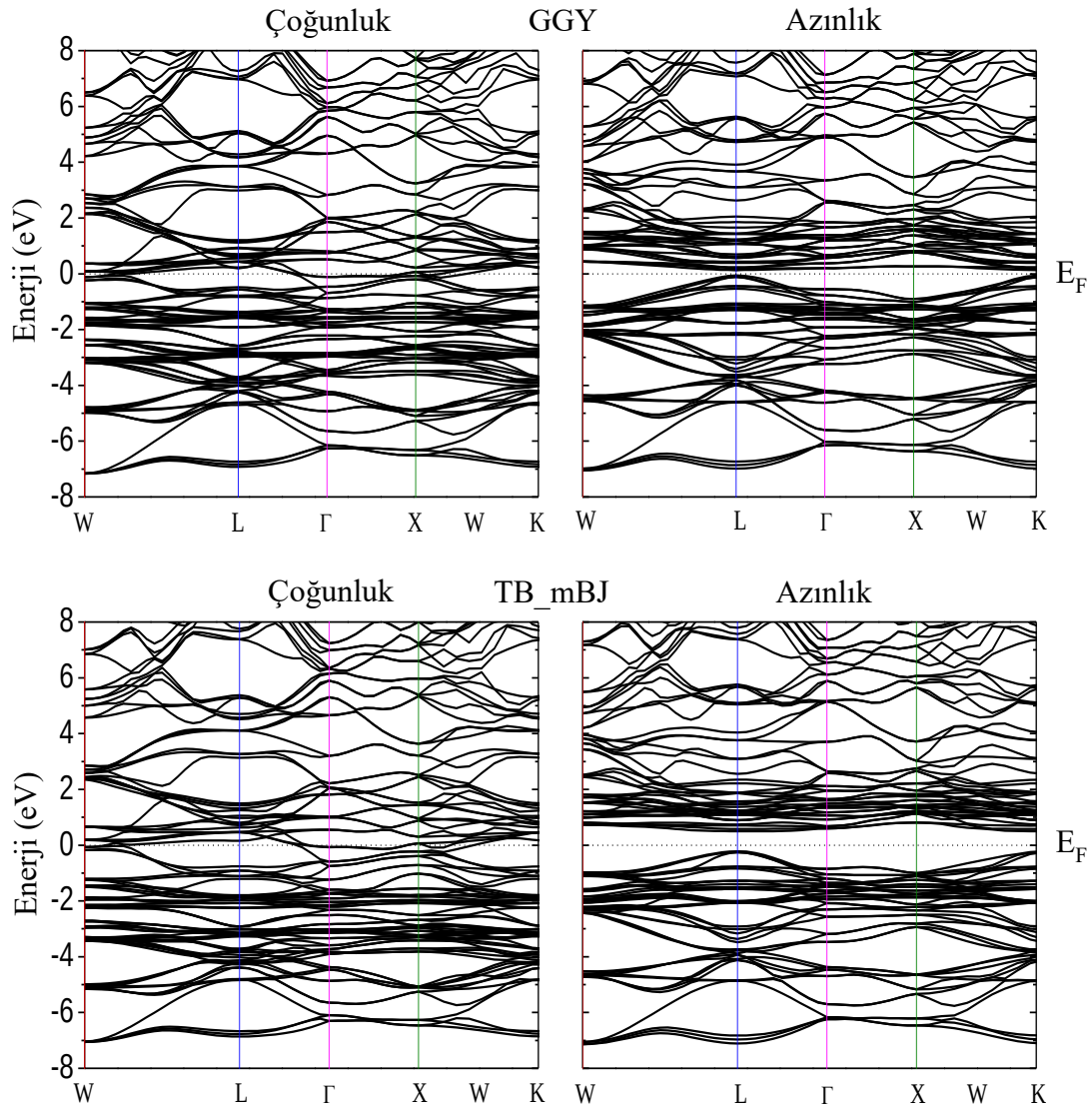
Bileşikler	VBM^{GGY} (eV)	VBM^{TB_mBJ} (eV)	$İBM^{GGY}$ (eV)	$İBM^{TB_mBJ}$ (eV)	BB^{GGY} (eV)	BB^{TB_mBJ} (eV)
CoMoMnSb	0,147	0,057	0,454	0,863	0,307	0,806
CoCr _{0.25} Mo _{0.75} MnSb	0,031	-0,063	0,110	0,616	0,079	0,679
CoCr _{0.50} Mo _{0.50} MnSb	-0,059	-0,216	0,135	0,499	0,194	0,715
CoCr _{0.75} Mo _{0.25} MnSb	-0,280	-0,435	0,155	0,337	0,363	0,772
CoTcMnSb	0,139	0,002	0,628	1,059	0,489	1,057
CoCr _{0.25} Tc _{0.75} MnSb	0,024	-0,043	0,281	0,753	0,257	0,796
CoCr _{0.50} Tc _{0.50} MnSb	-0,052	-0,155	0,253	0,638	0,305	0,793
CoCr _{0.75} Tc _{0.25} MnSb	-0,133	-0,261	0,286	0,475	0,419	0,736



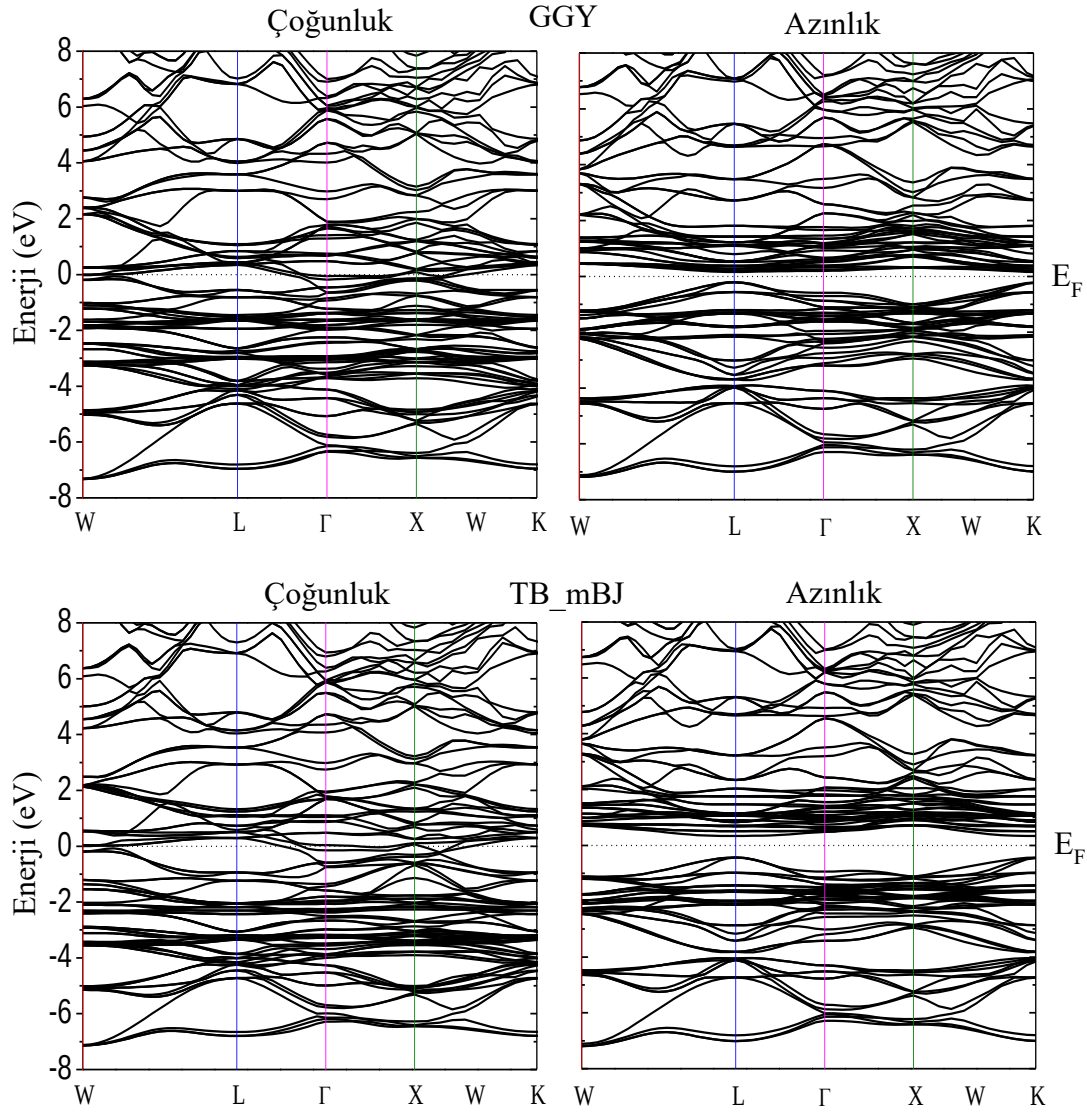
Şekil 4.18a. CoMoMnSb bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir



Şekil 4.18b. $\text{CoCr}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{MnSb}$ bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir



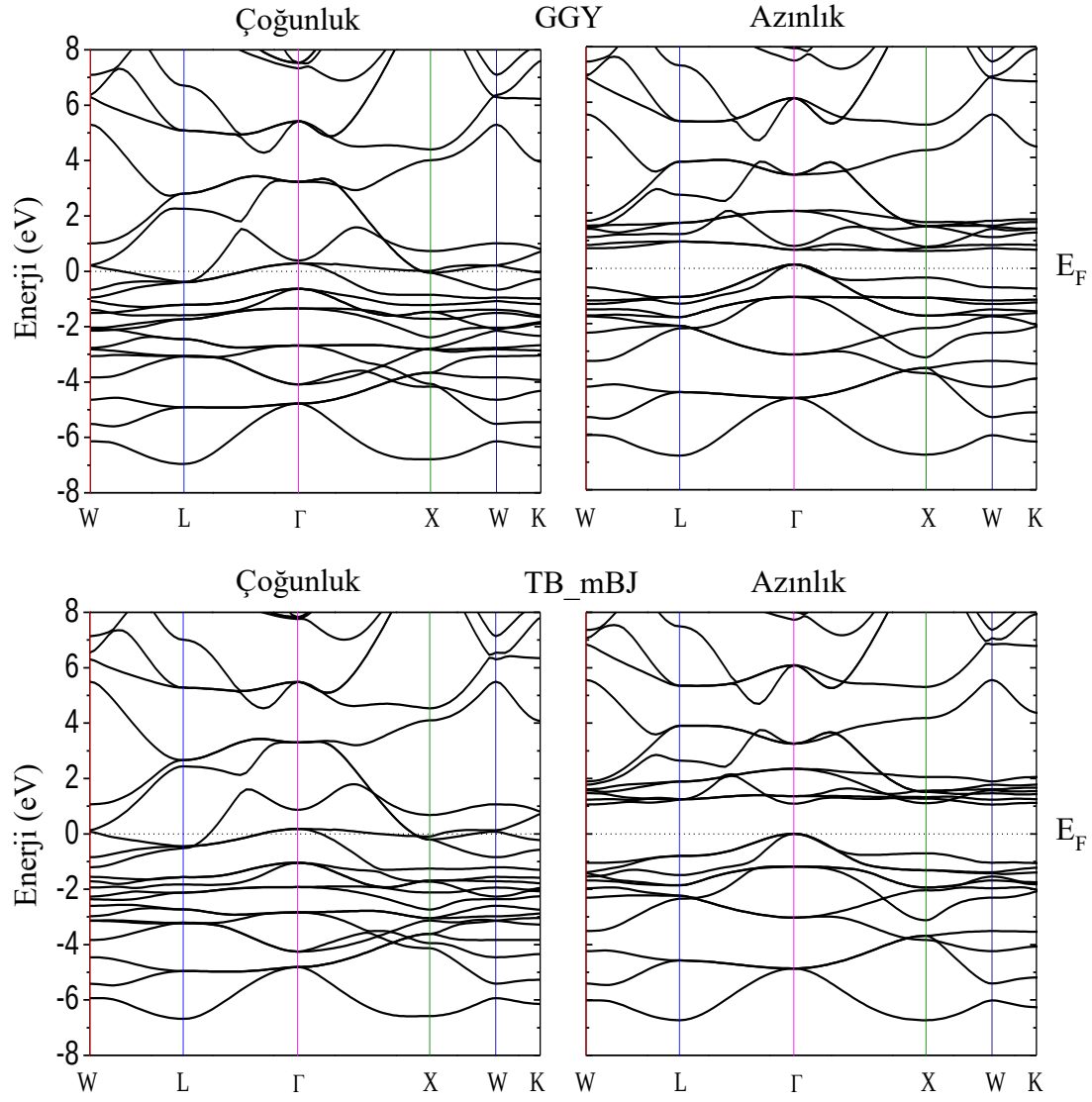
Şekil 4.18c. $\text{CoCr}_{0.50}\text{Mo}_{0.50}\text{MnSb}$ bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir



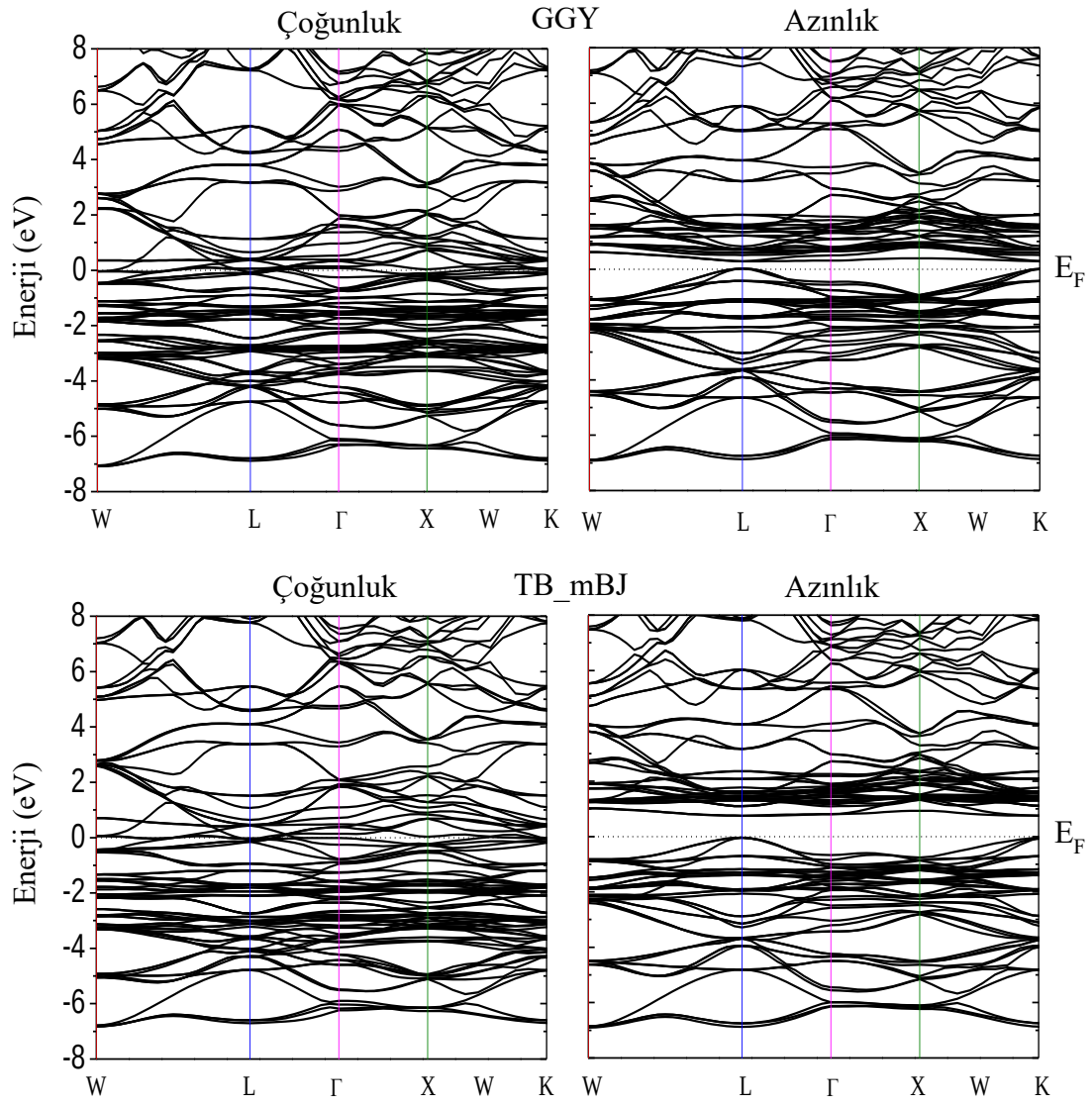
Şekil 4.18d. $\text{CoCr}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{MnSb}$ bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir

Şekil 4.18a, 4.18b, 4.18c ve 4.178'deki çizimler ve Çizelge 4.8'deki verilerden yola çıkarak GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanıldığında CoMoMnSb (a), $\text{CoCr}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{MnSb}$ (b), $\text{CoCr}_{0.50}\text{Mo}_{0.50}\text{MnSb}$ (c) ve $\text{CoCr}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{MnSb}$ bileşiklerinin elektronik yapılarından bahsetmek mümkündür. Bileşiklerin tamamında kullanılan yöntem ne olursa olsun tıpkı durum yoğunlukları çizimlerinde olduğu gibi spin yukarı bant yapılarının tamamı valans elektronları Fermi enerji seviyelerini keserek iletim bantlarına geçtiğinden dolayı metalik karakter göstermektedirler. Spin aşağı durumlarda ise CoMoMnSb bileşiğinin valans bant maksimum değeri GGY yöntemi kullanıldığında 0,147 eV iken iletim bant minimum değeri 0,454 eV'tur. TB_mBJ yöntemi kullanıldığında VBM değeri 0,057 eV iken İBM değeri

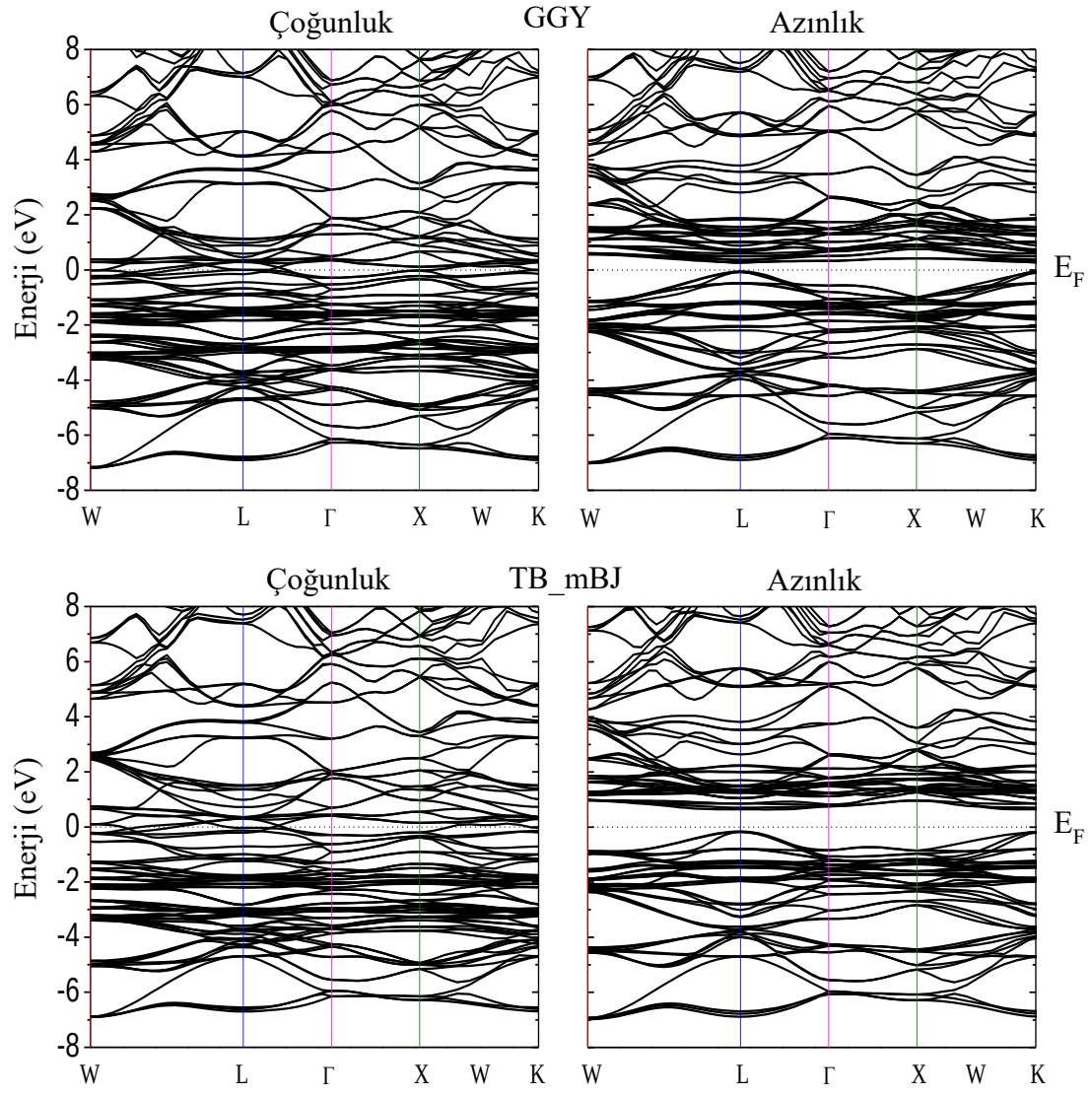
0,863 eV'tur. Her iki yöntemde de spin aşağı durumlarda valans elektron değerleri pozitif bölge kabul edilen iletim bantlarına geçebilme eğilimi gösterdiklerinden metalik karakterlere daha yatkındır. Buna rağmen GGY ve TB_mBJ yöntemleri kullanıldığında VBM ile İBM değerleri arasında sırasıyla 0,307 ve 0,806 eV'luk bir enerji boşluğundan bahsetmek mümkündür. Aynı özelliklerden $\text{CoCr}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{MnSb}$ bileşiğinin GGY ile gerçekleştirilen hesaplamaları için de bahsedilebilir. $\text{CoCr}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{MnSb}$ bileşiğinin VBM değeri 0,031 eV değerinde iken İBM değeri 0,110 eV değerindedir. VBM ile İBM değerleri arasındaki 0,079 eV'luk değer ile spin aşağı durumları metalik karakter göstermeye uygundur. Fakat TB_mBJ yöntemi kullanıldığında VBM değerlerinin -0,063 eV, İBM değerinin ise 0,616 eV olduğu hesaplanmıştır. Valans bant elektronları Fermi enerji seviyelerini keserek iletim bandına geçmemişlerdir. Her iki bant değerleri arasındaki 0,679 eV'luk enerji boşluğu miktarı ile spin aşağı durumları bu yöntemde yarı iletken karakter sergilemiştir. $\text{CoCr}_{0.50}\text{Mo}_{0.50}\text{MnSb}$ ve $\text{CoCr}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{MnSb}$ bileşiklerinde elde edilen hesaplamalara göre yarı metalik karakterler hem GGY hem de TB_mBJ yöntemlerinde açıkça gözlenmeye başlanmıştır. $\text{CoCr}_{0.50}\text{Mo}_{0.50}\text{MnSb}$ bileşiğinin VBM değeri ile İBM değerleri sırasıyla GGY yöntemi için -0,059 ve 0,135 eV olarak elde edilirken, TB_mBJ yöntemi için sırasıyla -0,216 ve 0,499 eV olarak elde edilmişlerdir. Fermi enerji seviyesi etrafında toplam bant boşlukları miktarı GGY ve TB_mBJ yöntemleri için sırasıyla 0,194 eV ve 0,715 eV olarak elde edilmiştir. $\text{CoCr}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{MnSb}$ bileşiğinde GGY yöntemi kullanıldığında elde edilen VBM ile İBM minimum değerleri sırasıyla -0,280 eV ve 0,155 eV iken, TB_mBJ yöntemlerinde bu değerler sırasıyla -0,435 eV ile 0,337 eV'tur. GGY ve TB_mBJ yöntemlerinde toplam bant boşlukları sırasıyla 0,363 eV ve 0,772 eV'tur. Cr_x ($x=0.25, 0.50$ ve 0.75) durumlarında Cr katkılama miktarları arttıkça elde edilen bant boşlukları miktarlarında artmalar olduğu gözlenmiştir. Bu artış miktarları kullanılan iki yöntem arasında oldukça fazladır. TB_mBJ yöntemleri GGY yöntemleri ile elde edilen bant yapılarına kıyasla daha büyük enerji boşluklarına sahip olduğu gözlenmiştir. CoMoMnSb bileşiği metal ferromanyetik bir malzeme karakterine sahipken, Cr_x katkılanmış durumları yarı metal ferromanyetik malzemeler olarak spintronik uygulamalarında kullanılmaya uygun malzemeler olarak elde edilmişlerdir.



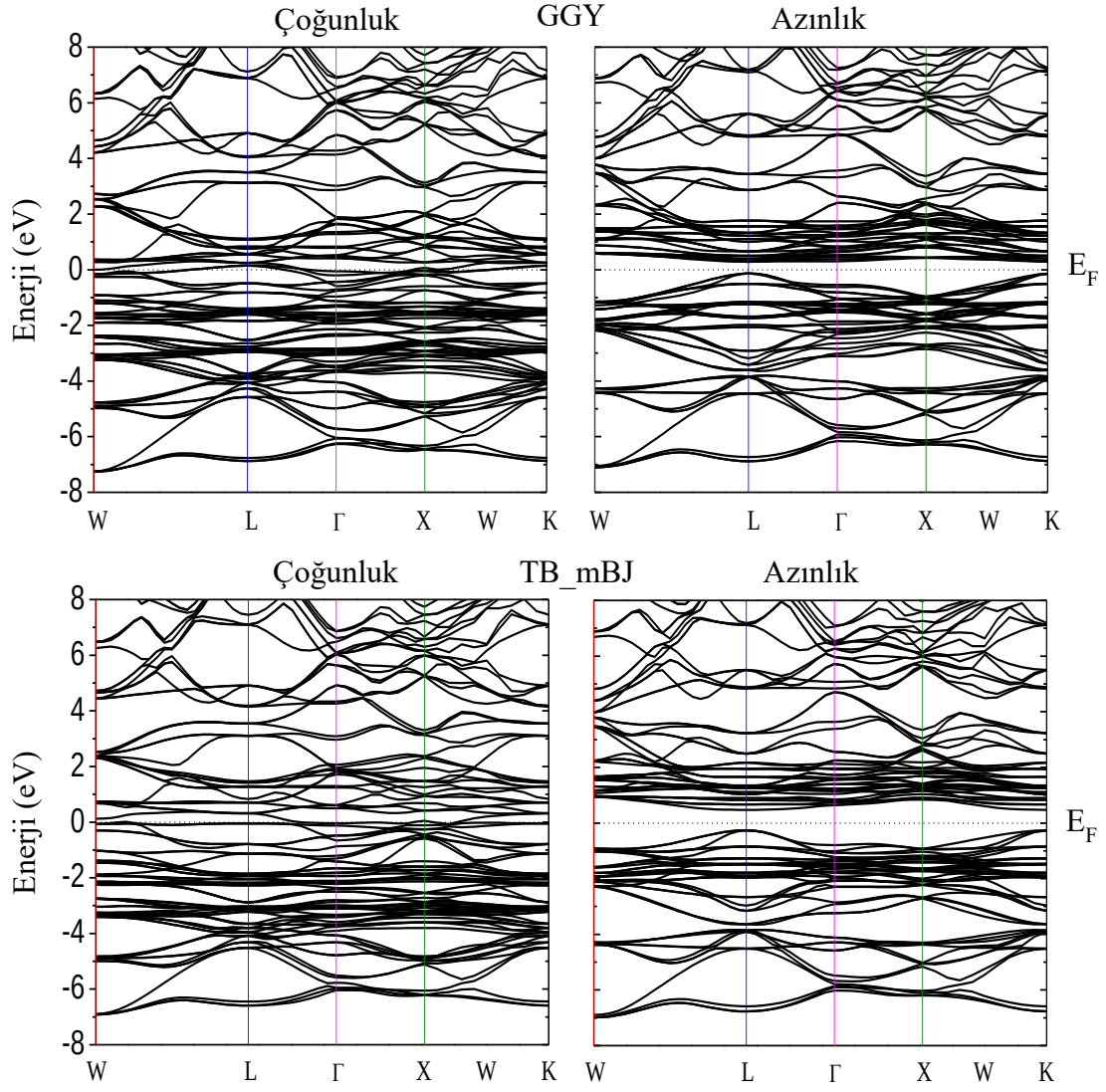
Şekil 4.19a. CoTcMnSb bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir



Şekil 4.19b. $\text{CoCr}_{0.25}\text{Tc}_{0.75}\text{MnSb}$ bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir



Şekil 4.19c. $\text{CoCr}_{0.50}\text{Tc}_{0.50}\text{MnSb}$ bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir



Şekil 4.19d. $\text{CoCr}_{0.75}\text{Tc}_{0.25}\text{MnSb}$ bileşiği için hem GGY hem de TB_mBJ yöntemleri kullanılarak elde edilen bant yapıları. Yatay noktalı çizgi Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir

Şekil 4.19a, 4.19b, 4.19c ve 4.19d’de gösterilen CoTcMnSb dörtlü bileşiği ile Cr_x ($x = 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılanmış durumlarında elde edilen bileşiklerde benzer durumlardan bahsetmek mümkündür. CoTcMnSb dörtlü bileşiğinde VBM ve İBM değerleri GGY yöntemi için $0,139$ eV ve $0,628$ eV olarak elde edilmişken, TB_mBJ yönteminde bu değerler $0,002$ eV ve $1,059$ eV olarak elde edilmişlerdir. Dolayısıyla toplam enerji bant boşlukları $0,489$ eV ile $1,057$ eV olarak hesaplanmıştır. GGY yöntemi kullanıldığında valans elektronlarının iletim bandına geçişi görülmektedir ve metalik karaktere sahiptir denilebilir. Aynı durum TB_mBJ yönteminde görünse de valans bant maksimum için elde edilen $0,002$ eV değeri oldukça küçüktür ve yarı metal karakterden bahsedilmesi mümkündür. $CoCr_{0.25}Tc_{0.75}MnSb$, $CoCr_{0.50}Tc_{0.50}MnSb$ ve $CoCr_{0.75}Tc_{0.25}MnSb$ bileşiklerinde GGY yöntemleri kullanıldığında elde edilen bant boşlukları değerleri sırasıyla $0,257$, $0,305$ ve $0,419$ eV iken, TB_mBJ yöntemi kullanıldığında bant boşlukları değerleri sırasıyla $0,796$, $0,793$ ve $0,736$ eV olarak elde edilmişlerdir. Daha önceki Cr-katkılanmış durumlarda olduğu gibi TB_mBJ yöntemi ile elde edilen bant boşlukları değerleri GGY yöntemiyle elde edilenlere kıyasla çok daha büyüktür. Elde edilen spin yukarı ve spin aşağı durumlarda bant hesaplamalarına ve enerji boşluklarına bakıldığında, bileşiklerin yarı metal ferromanyetik malzemeler olarak spintronik uygulamalarda deneysel çalışmalara yol gösterecek malzemeler olduklarından bahsetmek mümkündür.

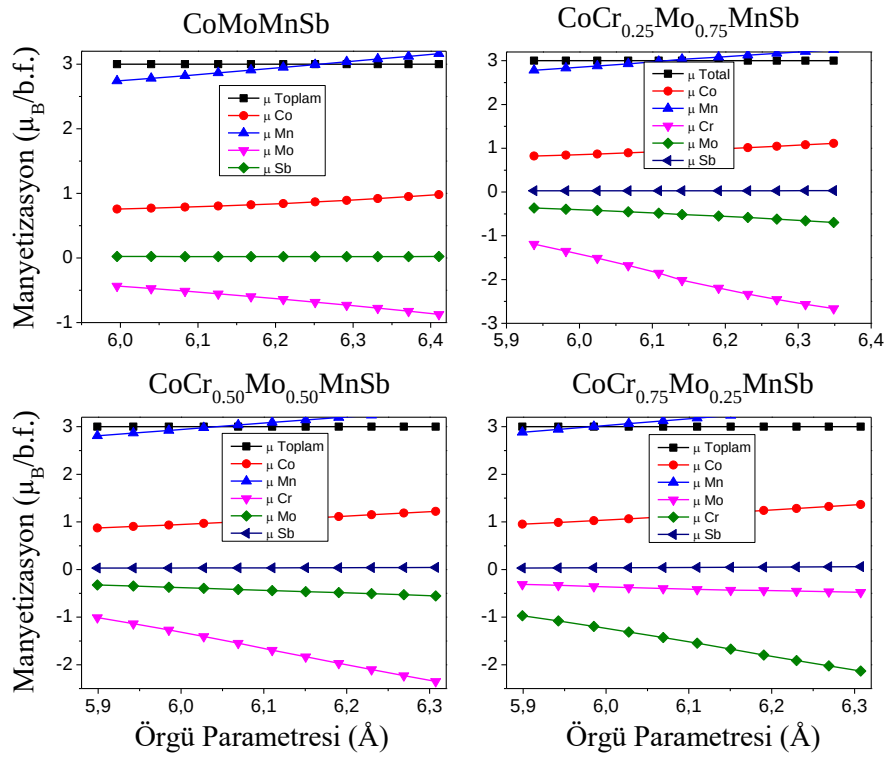
4.3.4. Toplam ve kısmi manyetik momentler

Elektronik özellikleri incelenen bileşiklerin manyetik moment hesaplamaları da yapılmıştır. Cr_x ($x = 0, 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılanmış $CoMo_{1-x}MnSb$ bileşiğinin tüm durumları için toplam manyetik moment değerleri $3,00 \mu_B/b.f.$ olarak elde edilmişlerdir. Bu değerler yarı metal bileşiklerin manyetik momentlerinin belirlenmesinde kullanılan Slater-Pauling (SP) kuralı ile tam olarak uyum içindedir. CoMoMnSb dörtlü bileşiğinin elektron dağılımları Co: $[Ar] 3d^7 4s^2$, Mn: $[Ar] 3d^5 4s^2$, Mo: $[Kr] 4d^5 5s^1$ ve Sb: $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^3$ ’dir. Dolayısıyla toplam valans elektronları sayısı 27 ’dir. SP kuralına göre yarı metal malzemenin beklenen manyetik moment değeri $M_H = N_V - 24$ formülüne göre $27 - 24 = 3 \mu_B$ ’dir. Bu beklenen değer CoMoMnSb dörtlü bileşiği için elde edilen değer ile tam olarak aynıdır. CoMoMnSb bileşiğine katkılanan Cr elementi ile Mo elementi aynı grupta olduklarından toplam valans elektronları sayısında bir değişiklik beklenmez ve SP kuralına göre katkılanan Cr miktarları

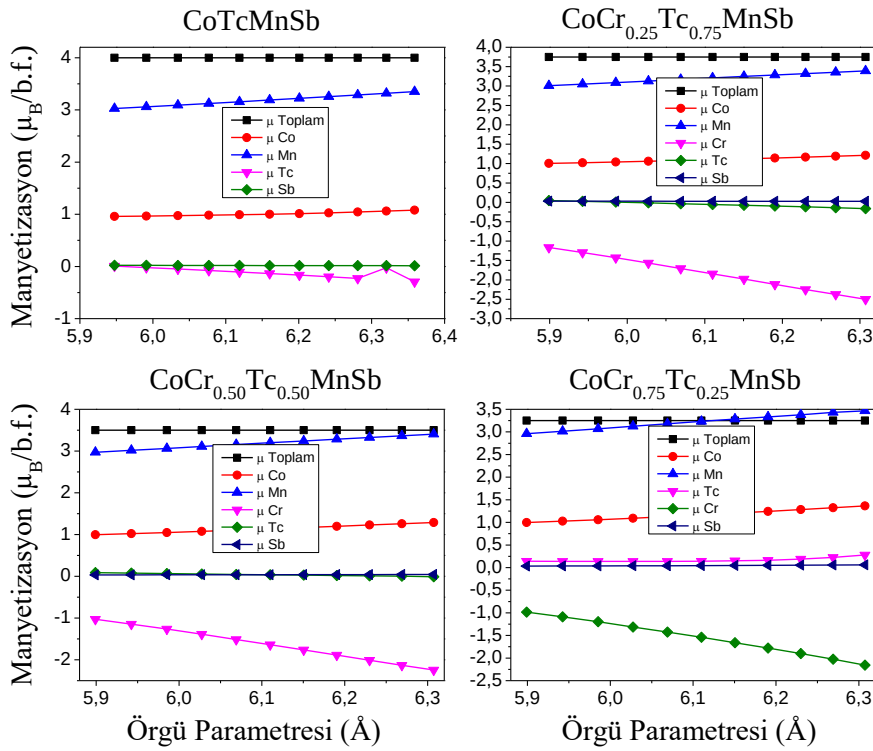
ne olursa olsun toplam manyetik moment değerlerinin $3 \mu_B$ çıkması beklenir. Yine bu beklentiler, hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler ile birebir uyuşmaktadır.

Ayrıca, Cr_x ($x = 0, 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılanmış $CoTc_{1-x}MnSb$ bileşiğinin toplam manyetik moment değerleri $x = 0, 0.25, 0.50$ ve 0.75 değerleri için sırasıyla $4,00; 3,75; 3,50$ ve $3,25 \mu_B/b.f.$ olarak elde edilmiştir. Elde edilen tüm değerler örgü parametrelerinin fonksiyonları olarak Şekil 4.20a ve 4.20b’de verilirken, denge örgü parametresinde elde edilen toplam ve kısmi manyetik moment değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. SP kuralına göre $x = 0$ durumu, yani $CoTcMnSb$ dörtlü bileşiğinin toplam valans elektronları sayısı 28 olduğundan, toplam manyetik moment değeri $M_H = N_V - 24$ yani $28 - 24 = 4 \mu_B$ çıkması beklenir. Hesaplamalar sonucu elde edilen toplam manyetik moment değeri ile SP kuralının tam olarak uyuştukları görülmektedir.

Cr_x ($x = 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılanmış $CoTc_{1-x}MnSb$ bileşiklerinin toplam manyetik moment değerleri $3,75; 3,50$ ve $3,25 \mu_B/b.f.$ olarak elde edilmiştir. Her 0.25 oranında Cr katkılanmasının toplam manyetik moment üzerinde $0,25 \mu_B/b.f.$ ’lik düşüşe neden olduğu açıktır. Bu düşüş, Cr geçiş metalinin valans elektronu sayısının Tc geçiş metalinin valans elektronu sayısından bir az oluşundan dolayı Cr katkılanmasının arttıkça düşüşün de artacağı yönünde desteklenebilir. Böylelikle $x = 1$ oranına denk gelen ve 2016 yılında Berri [44] tarafından hesaplamalarının gerçekleştirildiği ve toplam manyetik moment değeri $3,00 \mu_B/b.f.$ olarak elde edilen $CoMnCrSb$ bileşiği de bu çalışma ile desteklenmiş olmaktadır.



Şekil 4.20a. Cr_x ($x = 0, 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılanmış $\text{CoMo}_{1-x}\text{MnSb}$ bileşiğinin örgü parametrelerinin fonksiyonu olarak toplam ve kısmi manyetik momentlerinin değerleri



Şekil 4.20b. Cr_x ($x = 0, 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılanmış $\text{CoTc}_{1-x}\text{MnSb}$ bileşiğinin örgü parametrelerinin fonksiyonu olarak toplam ve kısmi manyetik momentlerinin değerleri

Çizelge 4.9. Cr_x ($x= 0, 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılanmış $Co(Mo, Tc)_{1-x}MnSb$ bileşiklerinin toplam ve kısmi manyetik momentlerinin değerleri

Bileşikler	M_{Toplam} ($\mu_B/f.u.$)	M_{Co} (μ_B)	M_{Cr} (μ_B)	$M_{Mo}-M_{Tc}$ (μ_B)	M_{Mn} (μ_B)	M_{Sb} (μ_B)
CoMoMnSb	3,000	0,844	-	-0,641	2,952	0,020
CoCr _{0.25} Mo _{0.75} MnSb	3,000	0,984	-2,196	-0,549	3,083	0,029
CoCr _{0.50} Mo _{0.50} MnSb	3,000	1,086	-1,866	-0,469	3,156	0,038
CoCr _{0.75} Mo _{0.25} MnSb	3,000	1,159	-1,572	-0,419	3,192	0,044
CoTcMnSb	4,000	1,000	-	-0,135	3,187	0,017
CoCr _{0.25} Tc _{0.75} MnSb	3,750	1,102	-1,857	-0,056	3,212	0,027
CoCr _{0.50} Tc _{0.50} MnSb	3,500	1,149	-1,689	0,033	3,217	0,038
CoCr _{0.75} Tc _{0.25} MnSb	3,250	1,158	-1,518	0,139	3,223	0,044

Çizelge minimum enerji maksimum kararlılık noktası olan denge örgü parametresinde elde edilen değerleri göstermektedir. Cr_x ($x= 0, 0.25, 0.50$ ve 0.75) katkılı $CoMo_{1-x}MnSb$ bileşiklerinin toplam manyetik momentleri tüm durumlarda sabit $3,00 \mu_B/b.f.$ olarak elde edilirken, $CoMo_{1-x}MnSb$ bileşiklerinin toplam manyetik moment değerleri $x=0$ iken $4,00 \mu_B/b.f.$, $x= 0.25, 0.50$ ve 0.75 durumlarında $0,25 \mu_B/b.f.$ 'lik düşüşler $3,75; 3,50$ ve $3,25 \mu_B/b.f.$ olarak elde edilmişlerdir. Her durumda pozitif değer katkılarının Mn ve Co-geçiş metallerinden geldiği açıktır. Fakat Cr geçiş metallerinden gelen katkılarının sahip oldukları negatif toplam manyetik moment değerleri spin durumlarının aşağı yönelimlerde en kararlı halde bulunduklarını göstermektedir. Bu sayısal değerler Co geçiş metallerinden gelen katkılardan her bir durum için daha fazlayken, Mn geçiş metallerinden gelen katkılardan ise oldukça küçüktür.

5. SONUÇ

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) çerçevesinde WIEN2k programı kullanılarak GGY ve TB_mBJ yöntemlerinde CoZrGe, VZrAs, VZrSb yarı Heusler; Ir₂MnSi, Mn₂IrAl, Mn₂ReSb, Ti₂ReSi tam Heusler ile Cr_x (x= 0, 0.25, 0.50 ve 0.75) katkılanmış Co(Mo, Tc)_{1-x}MnSb bileşiklerinin yapısal, elektronik, manyetik ve bant boşlukları hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen bileşikler nano boyutlardaki cihazların teknolojilerinde kullanılan spin yönlendirme teknikleri ile oluşturulan malzemelerin temelini sağlayacak malzemeler oldukları teorik olarak sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar tartışıldığında, başlangıç durumlarında malzemelerden beklenen sonuçların birçoğu karşılanmıştır. Bu sonuçlar, toplam durum yoğunluklarına ve manyetik momentlere en çok katkıların geçiş metallerinden gelmesi, manyetik momentlerin teorik değerlerinin Slater-Pauling (SP) kuralıyla uyumlu çıkmaları gibi örneklendirilebilir.

Elde edilen sonuçlar teorik hesaplamalara dayalı olduğundan hedeflenen amaç bu malzemelerin spintronik uygulamalarında deneysel çalışmalara yol gösterecektir. Elde edilen metal/yarı metal ferromanyetik malzemelerin yapısal durumları, uzay grupları, kübik yapıların örgü parametreleri değerleri, bant boşluk miktarları ile toplam manyetik moment değerlerinin tamamı deneysel olarak üretmek isteyenlere öncü olacaklardır. YFT çerçevesinde kullanılan WIEN2k programı tüm hesaplamaları gerçekleştirirken T= 0 °K olarak belirlenmiştir. Bu durumda kübik CoZrGe, VZrAs ve VZrSb yarı Heusler bileşiklerinin denge örgü parametreleri 5,91; 6,22 ve 6,50 Å olarak elde edilirken, toplam manyetik momentleri de sırasıyla 1,00; 4,00 ve 4,00 μ_B /b.f. olarak elde edilmişlerdir. Yarı metalik karakterler TB_mBJ yöntemi kullanıldığında bu üç yarı Heusler bileşiklerinde elde edilirken, GGY yöntemi kullanıldığında sadece VZrSb yarı Heusler bileşiğinde elde edilmiştir. Ir₂MnSi, Mn₂IrAl, Mn₂ReSb ve Ti₂ReSi bileşiklerinin FM durumları MO durumlarına göre enerji olarak daha kararlı elde edilmiştir ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 5,00; 2,00; 2,00 ve 1,00 μ_B /b.f. olarak hesaplanmıştır. Mn₂ReSb bileşiği GGY yöntemi sonucu neredeyse yarı metalik karakter gösterirken, diğer bileşikler için her iki hesaplama yöntemlerinde yarı metalik bant boşlukları elde edilmiştir. GGY yöntemi kullanıldığında bant boşlukları 0,55; 0,43; 0,26 ve 0,32 eV olarak elde edilirken, TB_mBJ yönteminde bu boşluklar 0,65; 0,48; 0,82 ve 0,39 eV olarak sırasıyla Ir₂MnSi, Mn₂IrAl, Mn₂ReSb ve Ti₂ReSi bileşikleri için hesaplanmıştır.

CoMoMnSb ve CoTcMnSb bileşiklerinin taban durum ve manyetik özellikleri 216 uzay numarası ve F-43m simetri grubu kullanılarak hesaplanmıştır. Bu bileşiklerde $\text{Cr}_{0.25}(\text{Mo/Tc})_{0.75}$ ve $\text{Cr}_{0.75}(\text{Mo/Tc})_{0.25}$ oranlarını sağlayabilmek için yapılar 215 uzay numarası ve P-43m simetri gruplarında oluşturulmuşlardır. $\text{Cr}_{0.50}(\text{Mo/Tc})_{0.50}$ yapısının oluşturulması için 111 uzay numarası ve P-42m simetri grubu kullanılmıştır. Atomik pozisyonları ve simetri gurupları oluşturulan bileşikler için toplam manyetik moment değerleri CoMoMnSb, $\text{CoCr}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{MnSb}$, $\text{CoCr}_{0.50}\text{Mo}_{0.50}\text{MnSb}$ ve $\text{CoCr}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{MnSb}$ bileşikleri için $3,00 \mu_B/\text{b.f.}$ olarak elde edilmiştir. Bu beklenen sonuçtur. Eklenen Cr elementi ve seyreltilen Mo elementi aynı grupta yer aldıklarından valans elektron sayıları aynıdır. Dolayısıyla toplam manyetik moment değerinde herhangi bir katkılamada değişim beklenmez. Bu beklenti yapılan hesaplamalar sonucunda da karşılanmıştır. CoTcMnSb, $\text{CoCr}_{0.25}\text{Tc}_{0.75}\text{MnSb}$, $\text{CoCr}_{0.50}\text{Tc}_{0.50}\text{MnSb}$ ve $\text{CoCr}_{0.75}\text{Tc}_{0.25}\text{MnSb}$ bileşikleri için toplam manyetik moment değerleri sırasıyla $4,00$; $3,75$; $3,50$ ve $3,25 \mu_B/\text{b.f.}$ olarak elde edilmiştir. Cr geçiş metalinin valans elektron sayısı Tc geçiş metalinin valans elektronu sayısından 1 az olduğundan, 0.25 oranlarındaki her katkılamanın toplam manyetik momentte aynı oranda azalmaya sebep olması beklentisi karşılanmıştır. Yarı metalik ferromanyetler hakkındaki beklentilerin tamamı bu çalışmalarda karşılanmıştır.

Bu tezdeki çalışmalar $T=0 \text{ } ^\circ\text{K}$ sıcaklığında WIEN2k programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla bu malzemelerin sıcaklıkla değişimleri ilerleyen çalışmalarda hem deneysel hem de teorik olarak tekrar incelenebilir. Farklı sıcaklık durumlarında farklı yapısal özellikler ya da farklı sıcaklıklarda manyetik momentlerindeki değişim miktarları incelenerek farklı ortamlar için kullanılabilecek yöntemleri değişkenlik gösterebilir. Teorik olarak elde edilen ve spintronik uygulamalarında yol gösterebilecek bu bileşikler geliştirilerek daha kullanılabilir oldukları gözlemlenebilir.

KAYNAKLAR

1. Hirohata, A., Yamada, K., Nakatani, Y., Prejbeanu, I. L., Dieny, B., Pirro, P., and Hillebrands, B. (2020). Review on spintronics: Principles and device applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 509, 166711.
2. Hirohata, A., and Takanashi, K. (2014). Future perspective for spintronic devices, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47, 193001.
3. Zhu, F., Li, D., Ding, Q., Lei, C., Ren, L., Ding, X., and Sun, X. (2020). 2D magnetic MoS₂-Fe₃O₄ hybrid nanostructures for ultrasensitive exosome detection in GMR sensor, *Biosensors and Bioelectronics*, 147, 111787.
4. Zou, C., Hu, J., Su, Y., Zhou, Z., Cai, B., Tao, Z., Huo, T., Hu, N., and Zhang, Y. (2020). Highly repeatable and sensitive three-dimensional γ -Fe₂O₃@reduced graphene oxide gas sensors by magnetic-field assisted assembly proces, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 306, 127546.
5. Sreevidya, P. V., Borole, U. P., Gawade, T., Khan, J., Prajapat, C. L., Kumar, Y., Barshilia, H. C., and Chowdhury, P. (2019). MgO based specular spin valve with reversible minor loop and higher exchange bias for futuristic linear magnetic field sensor, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 486, 165292.
6. Chakraborty, S., and Mandal, S.K. (2019). Magnetoelectric Zn_{0.2}Co_{0.8}Fe₂O₄-PbZr_{0.58}Ti_{0.42}O₃ nanocomposite for bistable memory and magnetic field sensor applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 491, 165573.
7. Sun, T., Li, Y., Dong, G., Zhang, S., Li, Z., Chu, K., Pu, X., Li, H., Ji, F., Zhang, H., Chen, Q., and Liu, X. (2019). La_{0.67}(Ca_{0.24}Sr_{0.09})MnO₃:xAg₂O (0<x<0.25) composites with improved room-temperature TCR and MR for advanced uncooling infrared bolometers and magnetic sensors, *Applied Surface Science*, 493, 448-457.
8. Krupa, M.M., Skirta, Y.B., Sharay, I.V., and Gerasimchuk, I.V. (2017). Magnetic field sensors based on the foil of amorphous cobalt alloy and NiMnGa martensite single-crystals, *Sensors and Actuators A: Physical*, 264, 165-171.
9. Hamidi, S. M., Mosaeii, B., Afsharnia, M., Aftabi, A., and Najafi, M. (2016). Magneto-plasmonic study of aligned Ni, Co and Ni/Co multilayer in polydimethylsiloxane as magnetic field sensors, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 417, 413-419.
10. Mitu, S.A., Dey, D. K., Ahmed, K., Paul, B. K., Luo, Y., Zakaria, R., and Dhasarathan, V. (2020). Fe₃O₄ nanofluid injected photonic crystal fiber for magnetic field sensing applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 494, 165831.
11. Cao, B., Wang, K., Xu, H., Qin, Q., Yang, J., Zheng, W., Jin, Q., and Cui, D. (2020). Development of magnetic sensor Technologies for point-of-care testing: Fundamentals, methodologies and applications, *Sensors and Actuators A: Physical*, 312, 112130.
12. Quiroz, H.P., Calderon, J. A., and Dussan, A. (2020). Magnetic switching control in Co/TiO₂ bilayer and TiO₂:Co thin films for Magnetic-Resistive Random Access Memories (M-RRAM), *Journal of Alloys and Compounds*, 840, 155674.

13. Ren, S., Dong, W., Tang, H., Tang, L., Li, Z., Sun, Q., Yang, H., Yang, Z., and Zhao, J. (2019). High-efficiency magnetic modulation in Ti/ZnO/Pt resistive random-access memory devices using amorphous zinc oxide film, *Applied Surface Science*, 488, 92-97.
14. Cui, H., Lim, J.H., Park, J.H., and Park, J.G. (2012). High polishing selectivity ceria slurry for formation of top electrode in spin-transfer torque magnetic random access memory, *Thin Solid Films*, 212-216.
15. Min, S.R., Cho, H.N., Kim, K.W., Cho, Y.J., Chao, S.H., and Chung, C. W. (2008). Etch characteristics of magnetic tunnel junction stack with nanometer-sized patterns for magnetic random Access memory, *Thin Solid Films*, 516, 3507-3511.
16. Sousa, R.C., and Prejbeanu, I.L. (2005). Non-volatile magnetic random Access memories (MRAM), *Comptes Rendus Physique*, 6, 1013-1021.
17. Papusoi, C., Conraux, Y., Prejbeanu, I.L., Sousa, R., and Dieny, B. (2009). Switching field dependence on heating pulse duration in thermally assisted magnetic random access memories, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 2467-2471.
18. Begunovich, L.V., Kuklin, A.V., Visotin, M.A., Kuzubov, A.A., Tomilin, F. N., Tarasov, A. S., Mikhalev, Y. G., and Avramov, P. V. (2020). Triple VTe₂/graphene/VTe₂ heterostructures as perspective magnetic tunnel junctions, *Applied Surface Science*, 510, 145315.
19. Li, F., Yang, B., Zhu, Y., Han, X., and Yan, Y. (2020). Four distinct resistive states in van der Waals full magnetic 1T-VSe₂/CrI₃/1T-VSe₂ tunnel junctions, *Applied Surface Science*, 505, 144648.
20. S. Tigunta, D. Sando, N. Chanlek, L. Supadee, and S. Pojprapai, Effect of gas atmospheres on degradation of MgO thin film magnetic tunneling junctions by deionized water, *Thin Solid Films*, 709 (2020) 138185.
21. Luo, M., Shen, and Y.H. (2016). Electric field induced transitional magnetic coupling in (Ga,Cr)N/GaN magnetic tunnel junctions, *Optik*, 127, 8951-8955.
22. Chen, S.P. (2013). Bias-voltage controlled resistance in a magnetic tunneling junction with an inserted thin metallic layer, *Thin Solid Films*, 537, 198-201.
23. Horikawat, J.I., Hamajima, T., Ogata, F., Kambara, T., and Gondaira, K. I. (1982). The spin polarised electronic band structure of chromium spinels: I. CuCr₂S₄, *Journal of Physics C Solid State Physics*, 15(12), 2613-2623.
24. De Groot, R.A., Mueller, F.M., van Engen, P.G., and Buschow, K. H. J. (1983). New class of materials: half-metallic ferromagnets, *Physical Review Letters*, 50, 2024-2027.
25. Fan, L., Chen, F., Li, C., Hou, X., Zhu, X., Luo, J., and Chen Z. Q. (2020). Promising spintronics: Mn-based Heusler alloys Mn₃Ga, Mn₂YGa (Y= V, Nb, Ta), ScMnVGa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 497, 166060.
26. Amudhavalli, A., Rajeswarapalanichamy, R., and Iyakutti, K. (2017). Structural, electronic, mechanical and magnetic properties of Mn based ferromagnetic half Heusler alloys: A first principles study, *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 1216-1233.

27. Schwarz, K. (1986). CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 16, L211.
28. Yanase, A., and Siratori, K. (1984). Band structure in High Temperature Phase of Fe₃O₄, *Journal of the Physical Society of Japan*, 53, 312.
29. Okimoto, Y., Katsufuji, T., Ishikawa, T., Urushibara, A., Arima, T., and Tokura, Y. (1995). Anomalous Variation of Optical Spectra with Spin Polarization in Double-Exchange Ferromagnet: La_{1-x}Sr_xMnO₃, *Physical Review Letters*, 75, 109.
30. Zhao, Q., Xiong, Z., Luo, L., Sun, Z., Qin, Z., Chen, L., and Wu, N. (2017). Design of a new two-dimensional diluted magnetic semiconductor: Mn-doped GaN monolayer, *Applied Surface Science*, 396, 480-483.
31. Mahmood, Q., Javed, A., Murtaza, G., and Alay-e-Abbas, S. M. (2015). Study of the Zn_{0.75}Mn_{0.25}Tr (M= Fe, Co, Ni) diluted magnetic semiconductor system by first principles approach, *Materials Chemistry and Physics*, 162, 831-838.
32. Özdemir, E. G., and Merdan, Z. (2020). Comparisons of half-metallic results of Al_{0.75}Co_{0.25}Sb diluted magnetic semiconductor with generalized gradient approximation (GGA) and Tran Blaha modified Becke-Johnson (TB_mBJ) potential methods, *Physica B: Condensed Matter*, 581, 411841.
33. Heusler, F. (1903). Über magnetische manganlegierungen, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5, 219.
34. Heusler, F., Starck, W., and Haupt, E. (1903). *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5, 220.
35. Galehgirian, S., and Ahmadian, F. (2015). First principles study on half-metallic properties of Heusler compounds Ti₂VZ (Z= Al, Ga, and In), *Solid State Communications*, 202, 52-57.
36. Dahmane, F., Semari, S., Doumi, B., Omran, S. B., Parkash, D., Verma, K.D., and Khenata, R. (2018). First-principle study of the electronic, magnetic and structural characteristic of the Mn₂CoAs_{1-x}Al_x (x= 0, 0.25, 0.50, 0.75) Heusler alloys, *Chinese Journal of Physics*, 56, 1764-1771.
37. Slater, J.C. (1936). The ferromagnetism of Nickel. II. Temperature effects, *Physical Review*, 49, 931.
38. Pauling, L. (1938). The nature of the interatomic forces in metal, *Physical Review*, 54, 899.
39. Romaka, L., Romaka, V.V., Melnychenko, N., Stadnyk, Y., Bohun, L., and Horyn, A. (2018). Experimental and DFT study of the V-Co-Sb ternary system, *Journal of Alloys and Compounds*, 739, 771-779.
40. Yousuf, S., and Gupta, D.C. (2018). Unravelling the magnetism, high spin polarization and thermoelectric efficiency of ZrFeSi half-Heusler, *Physica B: Condensed Matter*, 534, 5-9.

41. Zhao, J. S., Gao, Q., Li, L., Xie, H.H., Hu, X.R., Xu, C.L., and Deng, J.B. (2017). First-principles study of the structure, electronic, magnetic and elastic properties of half-Heusler compounds LiXGe ($\text{X} = \text{Ca}, \text{Sr}$ and Ba), *Intermetallics*, 89, 65-73.
42. Rani, D., Suresh, K.G., and Alam, A. (2020). Half-metallic ferromagnetism in equiatomic quaternary Heusler alloy CoRuMnSb , *AIP Conference Proceedings* 2265, 030558.
43. Alijani, V., Winterlik, J., Fecher, G.H., Naghavi, S.S., Chadov, S., Gruhn, T., and Felser, C. (2012). Quaternary Heusler compounds $\text{Co}_{2-x}\text{Rh}_x\text{MnZ}$ ($\text{Z} = \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Sb}$): crystal structure, electronic structure, and magnetic properties, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, 046001.
44. Berri, S. (2016). First-principles Study on Half-metallic properties of the CoMnCrSb Quaternary Heusler Compound, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29, 1309-1315.
45. Belkharroubi, F., Khelfaoui, F., Amara, K., Marbough, N., Ameri, M., and Abderrahmane, Y. S. (2019). Robust half metallicity state with the hydrostatic and tetragonal distortion for a new quaternary Heusler ZrTiRhGa : FP-LAPW calculations, *Physica B: Condensed Matter*, 557, 56-62.
46. Kim, K.W., Rhee, J.Y., Kudryavtsev, Y.V., Hyun, Y.H., Eom, T.W., and Lee, Y.P. (2009). *Giant diamagnetism in half-metallic Co_2CrAl Heusler alloy*, arXiv:0906.0824v1 [cond-mat.str-el].
47. Alves, R.F., Correa, M.A., Torquato, R.A., dos Passos, T.A., Bohn, F., da Silva, R.B., Gomes, R.M., and de Oliveira, D.F. (2020). Observation of quasi-diamagnetism and a transition from negative to positive in the exchange bias of a NiMnIn Heusler alloy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 493, 165691.
48. Candan, A., and Kushwaha, A.K. (2021). A first-principles study of the structural, electronic, optical, and vibrational properties for paramagnetic half-Heusler TiIrBi by GGA and GGA + mBJ functional, *Materials Today Communications*, 27, 102246.
49. Liu, H., Li, Z., Zhang, Y., Ni, Z., Xu, K., and Liu, Y. (2020). A large barocaloric effect associated with paramagnetic martensitic transformation in $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{2.5}\text{V}_{31.5}\text{Ga}_{16}$ quaternary Heusler alloy, *Scripta Materialia*, 177, 1-5.
50. Duan, Y.N., Fan, X.X., Kutluk, A., Du, X.J., Zhang, Z.W., and Song, Y.L. (2015). Possible martensitic transformation and ferrimagnetic properties in Heusler alloy Mn_2NiSn , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 386, 102-106.
51. Seredina, M., Gavrikov, I., Karpenkov, D., Zhelezny, M., Bazlov, A., Chatterjee, R., Umetsu, R.Y., and Khovaylo, V. (2019). Transport properties of ferrimagnetic Mn_2CoSn Heusler alloy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 485, 193-196.
52. Mustaq, M., Sattar, M.A., Dar, S.A., Quasim, I., and Muhammad, I. (2020). Search for half-metallicity in new ferrimagnetic quaternary MnXMoAl ($\text{X} = \text{Co}$ and Ti) Heusler alloys: A DFT based investigations, *Materials Chemistry and Physics*, 245, 122779.
53. Mizusaki, S., Douzono, A., Ohnishi, T., Ozawa, T.C., Samata, H., Noro, Y., and Nagata,

- Y. (2012). Effect of Fe substitution on magnetic properties of antiferromagnetic Heusler alloy Ru_2MnGe , *Journal of Alloys and Compounds*, 510, 141-146.
54. Li, J., Zhang, Q., Li, J., Yang, G., Ma, H., Zhou, G., Lu, Z., Fang, W., Xie, H., Liang, C., and Xin, F. (2017). A new stable antiferromagnetic semiconductor: The case of inverse Heusler compound Ti_2CrSn , *Intermetallics*, 85, 149-155.
 55. Lyange, M.V., Sokolovskiy, V.V., Taskaev, S.V., Karpenkov, D.Y., Bogach, A.V., Zheleznyi, M.V., Shchetinin, I.V., Khovaylo, V.V., and Buchelnikov, V.D. (2018). Effect of disorder on magnetic properties and martensitic transformation of Co-doped Ni-Mn-Al Heusler alloy, *Intermetallics*, 102, 132-139.
 56. Caraballo-Vivas, R.J., Tedesco, J.C.G., Checca, N.R., Fortunato, N.M., Gonçalves, J. N., Sanchez, D.R., Carvalho, A.M.G., Amaral, J.S., and Reis, M.S. (2019). Experimental and theoretical evidences that atomic disorder suppresses half-metallicity of Heusler compounds, *Intermetallics*, 111, 106502.
 57. Alrahamneh, M.J., Khalifeh, J.M., and Mousa, A.A. (2020). Ab-initio calculations of the structural, mechanical, electronic, magnetic and thermoelectric properties of Zr_2RhX (X= Ga, In) Heusler alloys, *Physica B: Condensed Matter*, 581, 411941.
 58. Romaka, V.V., Rogl, G., Grytsiv, A., and Rogl, P. (2020). Determination of structural disorder in Heusler-type phases, *Computational Materials Science*, 172, 109307.
 59. Luo, H., Liu, H., Yu, X., Li, Y., Zhu, W., Wu, G., Zhu, X., Jiang, C., and Xu, H. (2009). Effect of Fe substitution on the magnetic properties of half-Heusler alloy CoCrAl , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 1321-1324.
 60. Luo, H., Zhu, Z., Liu, G., Xu, S., Wu, G., Liu, H., Qu, J., and Li, Y. (2008). Ab-initio investigations of electronic properties and magnetism of half-Heusler alloys XCrAl (X= Fe, Co, Ni) and NiCrZ (Z= Al, Ga, In), *Physica B*, 403, 200-206.
 61. Wei, X. P., Zhang, Y. L., Chu, Y. D., Sun, X. W., Sun, T., Guo, P., and Deng, J. B. (2015). Electronic, magnetic and Fermi properties investigates on quaternary Heusler NiCoCrAl , NiCoCrGa and NiFeCrGa , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 82, 28-35.
 62. Yan, P.L., Zhang, J.M., and Xu, K.W. (2016). The structural, electronic and magnetic properties of quaternary Heusler alloy TiZrCoIn , *Solid State Communications*, 231-232, 64-67.
 63. Wang, X., Zhao, W., Cheng, Z., Dai, X., and Khenata, R. (2018). Electronic, magnetic, half-metallic and mechanical properties of a new quaternary Heusler compound ZrRhTiTi : Insights from first-principles studies, *Solid State Communications*, 269, 125-130.
 64. Momma, K., and Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography*, 44, 1272-1276.

65. Amudhavalli, A., Rajeswarapalanichamy, and Iyakutti, K. (2018). Half metallic ferromagnetism in Ni based half Heusler alloys, *Computational Materials Science*, 148, 87-103.
66. Amudhavalli, A., Rajeswarapalanichamy, Iyakutti, K., and Kushwaha, A.K. (2018). First principles study of structural and optoelectronic properties of Li based half Heusler alloys, *Computational Condensed Matter*, 14, 55-66.
67. Graf, T., Felser, C., and Parkin, S.S.P. (2011). Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Progress in Solid State Chemistry*, 39, 1-50.
68. Al-zyadi, J.M.K, and Asker, H.I. (2021). A study half-metallic surfaces of the full-Heusler Sc_2CrGe compound and the interface of $\text{Sc}_2\text{CrGe}/\text{InSb}$ (111), *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 249, 147060.
69. Wakeel, M., Murtaza, G., Ullah, H., Khan, S., Laref, A., Ameer, Z., and Khan, S.A. (2021). Structural, electronic, and magnetic properties of palladium based full Heusler compounds: DFT study, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 608, 412716.
70. Drews, J., Eberz, U., and Schuster, H.U. (1986). Optische Untersuchungen an farbigen Intermetallischen Phasen, *Journal of the Less Common Metals*, 116, 271-278.
71. Gao, G.Y., Hu, L., Yao, K.L., Luo, B., and Liu, N. (2013). Large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys CoFeZrZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge}$): A first-principles study, *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 539-543.
72. Paudel, R., and Zhu, J. (2018). Structural, electronic, magnetic, elastic, and thermal properties of Co-based equiatomic quaternary Heusler alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 453, 10-16.
73. Khan, M.I., Arshad, H., Rizwan, M., Gillani, S.S.A., Zafar, M., Ahmed, S., and Shakil, M. (2020). Investigation of structural, electronic, magnetic and mechanical properties of a new series of equiatomic quaternary Heusler alloys CoYCrZ ($Z = \text{Si, Ge, Ga, Al}$): A DFT study, *Journal of Alloys and Compounds*, 819, 152964.
74. Kaufman, A.A., Hansen, R.O., and Kleinberg, R.L.K. (2008). Chapter 6 Paramagnetism, Diamagnetism, and Ferromagnetism, *Meth. Geoch. Geophys.* 42, 207-254.
75. Schön, S.J. (2011). Chapter 10 – Magnetic Properties, *Handbook of Petroleum Exploration and Production*, 8, 373-391.
76. Arfken, G.B., Griffing, D.F., Kelly, D.C., and Priest, J. (1984). Chapter 36 – Magnetic Properties of Matter, *University. Physics*, 686-701.
77. Ozerov, R.P., and Vorobyev, A.A. (2007). 5 – Magnetic, *Physics for Chemists*, 305-360.
78. Bube, R.H. (1992). 11 – Magnetic Properties, *Electrons in Solids (Third Edition)*, 242-265.
79. Becke, A.D. (2014). Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics, *The Journal of Chemical Physics*, 140, 18A301.

80. Hohenberg, P., and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136, B864.
81. Kohn, W., and Sham, L.J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140, A1133.
82. Thomas, L.H. (1927). The calculation of atomic fields, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 542-548.
83. Fermi, E. (1927). Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Proprietà dell'Atomo, *Accademia Nazionale dei Lincei*, 6, 602.
84. Dirac, P.A.M. (1930). Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26, 376-385.
85. Teller, E. (1962). On the Stability of Molecules in the Thomas-Fermi Theory, *Reviews of Modern Physics*, 34, 627.
86. Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory And methods, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89-110.
87. Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2), 126-148.
88. Slater, J.C. (1951). A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Physical Review Journals Archive*, 81, 385.
89. Slater, J.C. (1974). *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*, McGrawHill, New York.
90. Becke, A.D. (1982). Numerical Hartree-Fock-Slater calculations on diatomic molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 76, 6037; (1983). 78, 4787.
91. Parr, R.G., and Yang, W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
92. Perdew, J.P., and Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, 23, 5048.
93. Vosko, S.H., Wilk, L., and Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of Physics*, 58, 80-159.
94. Perdew, J.P., and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B*, 45, 13244; (2018). 98, 079904(E).
95. Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J., and Fiolhais, C. (1993). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Physical Review B*, 46, 6671; 48, 4978(E).

96. Becke, A.D. (1992). Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction, *The Journal of Chemical Physics*, 96, 2155.
97. Proynov, E.I., Ruiz, E., Vela, A., and Salahub, D.R. (1995). Determining and extending the domain of exchange and correlation functionals, *International Journal of Quantum Chemistry*, 56, 61-78.
98. Hammer, B., Jacobsen, K.W., and Nørskov, J.K. (1993). Role of nonlocal exchange correlation in activated adsorption, *Physical Review Letters*, 70, 3971.
99. Hammer, B., and Scheffler, M. (1995). Local Chemical Reactivity of a Metal Alloy Surface, *Physical Review Letters*, 74, 3487.
100. Hamann, R. (1996). Generalized Gradient Theory for Silica Phase Transitions, *Physical Review Letters*, 76, 660.
101. Philipsen, P.H.T., Velde, G.te, and Baerends, E.J. (1994). The effect of density-gradient corrections for a molecule-surface potential energy surface. Slab calculations on Cu(100)c(2x2)-CO, *Chemical Physics Letters*, 226, 583-588.
102. Zupan, A., Perdew, J.P., Burke, K., and Causá, M. (1998). Density-gradient analysis for density functional theory: Application to atoms, *International Journal of Quantum Chemistry*, 61, 835-845.
103. Perdew, J.P. (1991). In *Electronic Structure of Solids*, edited by P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin.
104. Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*, 77, 3865.
105. Becke, A.D., and Johnson, E.R. (2006). A simple effective potential for exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 124, 221101.
106. Becke, A.D., and Roussel, M.R. (1989). Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model, *Physical Review A*, 39, 3761.
107. Tran, F., and Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Physical Review Letters*, 102, 226401.
108. Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., and Trickey, B. (1990). Full-potential linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, *Computer Physics Communications*, 59, 399-415.
109. Blaha, P., Schwarz, K., Tran, F., Laskowski, R., Madsen, G.K.H., and Marks, L.D. (2020). WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solid, *The Journal of Chemical Physics*, 152, 074101.
110. Murnaghan, F.D. (1944). The Compressibility of Media under Extreme Pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences, United States of America* 30, 244-247.

111. Özdemir, E.G., and Merdan, Z. (2019). Half-metal calculations of CoZrGe half-Heusler compound by using generalized gradient approximation (GGA) and modified Becke-Johnson (mBJ) methods, *Material Research Express*, 6, 116124.
112. Özdemir, E.G., and Merdan, Z. (2019). First-principles calculations on half-metal ferromagnetic results of VZrAs and VZrSb half-Heusler compounds and $\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{As}$ (M= Co, Fe and $x= 0.0625, 0.125, 0.25$) diluted magnetic semiconductors, *Journal of Alloys and Compounds*, 807, 151656.
113. Özdemir, E.G., Eser, E., and Merdan, Z. (2018). Investigation of structural, half-metallic and elastic of a new full-Heusler compound- Ir_2MnSi , *Chinese Journal of Physics*, 56, 1551-1558.
114. Özdemir, E.G., and Merdan, Z. (2019). First-principles predictions on structural, electronic, magnetic and elastic properties of Mn_2IrAl Heusler alloy, *Material Research Express*, 6, 036101.
115. Özdemir, E.G., and Merdan, Z. (2020). The effect of structural changes on the half metallic properties by using Tran Blaha modified Becke Johnson (TB_mBJ) method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 514, 167198.
116. Özdemir, E.G., and Merdan, Z. (2021). First-principles calculations to investigate half-metallic band gap and elastic stability of $\text{Co}(\text{Mo,Tc})\text{MnSb}$ compounds, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 133, 114790.
117. Benkabou, M.H., Harmel, M., Haddou, A., Yakoubi, A., Baki, N., Ahmed, R., Al-Douri, Y., Syrotyuk, S.V., Khachai, H., Khenata, R., Voon, C.H., and Johan, M.R. (2018). Structural, electronic, optical and thermodynamic investigations of NaXF_3 (X= Ca and Sr): First-principles calculations, *Chinese Journal of Physics*, 56, 131-144.
118. Hofmeister, A.M. (1991). Pressure derivatives of the bulk modulus, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 96, 21.
119. Stacey, F.D., Brennan, B.J., and Irvine, R.D. (1981). Finite strain theories and comparisons with seismological data, *Geophysical Surveys*, 4, 189-232.



GAZİ GELECEKTİR...