



**Li₂XY (X=Cu, Ag, Au; Y=Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In) BİLEŞİKLERİN
YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, DİNAMİK VE
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL
TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

Amir KAFFASHNIA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2014

Amir KAFFASHNIA tarafından hazırlanan “ Li_2XY (X=Cu, Ag, Au; Y=Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In) BİLEŞİKLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Şule UĞUR

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan : Prof. Dr. Hüseyin ÜNVER

Fizik Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Prof. Dr. Bahtiyar SALAMOV

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 28/08/2014

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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.

(Amir Kaffashnia)

(28/08/2014)

Li_2XY (X = Cu, Ag, Au; Y = Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In) BİLEŞİKLERİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, ELASTİK, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Amir KAFFASHNIA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2014

ÖZET

Bu tezde genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) altında yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) ve *ab-initio* pseudo-potansiyel yöntemi kullanılarak Li_2XY (X=Cu, Ag, Au; Y=Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In) Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik, fonon ve termodinamik özellikleri incelendi. Bu çalışmada örgü sabiti, yığın modülü ve yığın modülün basınca göre birinci türevi, elastik sabitleri ve Debye sıcaklıkları hesaplandı. Ayrıca bu alaşımların hepsi için toplam manyetik moment sıfıra eşittir ve buna göre alaşımlar manyetik değildir. Elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu bu malzemeler için çizildi. Durum yoğunluğu eğrisindeki Fermi seviyesinde bant aralığı yoktur. Bu yüzden Li_2XY (X=Cu, Ag, Au; Y=Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In) alaşımları metaldır. Hesaplanan sonuçlar mevcut deneysel ve teorik verilerle karşılaştırıldı. Yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi (YFPT) üzerine kurulu lineer-tepki yaklaşımı kullanarak fonon frekansları ve durum yoğunlukları bulundu. Fonon hesaplamalarından Li_2AgSb ve Li_2AgSn alaşımlarının L_{21} fazı dinamik olarak kararlı bulundu.

Bilim Kodu : 202.1.167

Anahtar Kelimeler : Heusler Alaşımlar, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Elektronik Bant Yapısı, Elastik Özellikler, Fonon

Sayfa Adedi : 134

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Şule UĞUR

THE INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTIC,
DYNAMICAL AND THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF Li_2XY ($\text{X}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au};$
 $\text{Y}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) COMPOUNDS WITHIN THE DENSITY FUNCTIONAL
THEORY

(M. Sc. Thesis)

Amir KAFFASHNIA

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2014

ABSTRACT

In this thesis, the structural, electronic, elastic, phonon and thermodynamical properties for Heusler alloys of Li_2XY ($\text{X}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{Y}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) in the L_{21} -phase are investigated by using the density functional theory (DFT) and *ab-initio* pseudopotential method within the generalized gradient approximation (GGA). In this study lattice constant, bulk modulus, first-order pressure derivative of the bulk modulus, elastic constants and Debye temperatures are calculated. In addition, the total magnetic moment for all of these alloys is equal to zero suggesting that these alloys are non-magnetic. The electronic band structure and densities of states (DOS) are plotted for this materials. There is no band gap in the DOS curve at the Fermi level, and, hence, Li_2XY ($\text{X}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{Y}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) alloys are metallic. The calculated results are compared with the available experimental and theoretical data. A linear-response approach to the density functional perturbation theory (DFPT) is used to derive the phonon frequencies and density of states. the L_{21} phase of Li_2AgSb and Li_2AgSn alloys is found to be dynamically stable according to the phonon calculation.

Science Code : 202.1.167

Key Words : Heusler Alloys, Density Functional Theory, Electronic Band Structure, Elastic Properties, Phonon

Page Number : 134

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Şule UĞUR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaştığım tüm zorlukların çözümlenmesinde her türlü desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Şule UĞUR'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Her konuda desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen, Quantum-Espresso programını kullanırken karşılaştığım zorlukları çözmemde yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Ahmet İYİGÖR ve Abdullah CANDAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca hayatımın her evresinde maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme ve eşim Arezoo SAFARLOU'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÇOK CİSİM PROBLEMİ.....	5
2.1. Giriş.....	5
2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	6
2.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları.....	7
2.3.1. Hartree yaklaşımı.....	7
2.3.2. Hartree-Fock (HF) yaklaşımı.....	10
2.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT).....	12
2.4.1. Thomas Fermi (TF) teorisi.....	15
2.4.2. Hohenberg ve Kohn (HK) teoremleri.....	18
2.4.3. Kohn-Sham (KS) denklemleri.....	20
2.4.4. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY).....	22
2.4.5. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY).....	24
2.5. Tüm Elektron Metodu.....	26
2.6. Düzlem Dalga Pseudo-Potansiyel Metodu.....	26
2.6.1. Bloch teoremi.....	27

	Sayfa
2.6.2. Düzlem dalga gösterimi.....	27
2.6.3. Pseudo-potansiyel metodu (PP).....	29
3. TEMEL TEORİK BİLGİLER.....	33
3.1. Kristal Yapıları.....	33
3.2. Ters Örgü Vektörleri.....	37
3.3. Birinci Brillouin Bölgesi ve Yüksek Simetri Noktaları.....	41
3.4. Yığın Modülü.....	43
3.5. Elastik Sabitleri.....	45
3.6. Elektronik Bant Yapısı.....	50
3.6.1. Metallerin elektriksel iletkenliği.....	54
3.6.2. Fermi enerjisi ve fermi sıcaklığı.....	55
3.7. Kristallerin Fonon Özellikleri.....	56
3.7.1. Örgü dinamiği.....	56
3.7.2. İki atomlu örgü titreşimleri.....	59
3.7.3. Üç boyutta kristallerin örgü titreşimleri.....	61
3.7.4. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri.....	62
3.7.5. Yoğunluk fonksiyonel teorisi içinde lineer tepki.....	64
3.7.6. Fonon frekanslarının durum yoğunluğu.....	69
3.8. Kristallerin Termodinamik Özellikleri.....	69
3.8.1. Debye öz ısı denklemi.....	71
4. MALZEMELERİN YAPISI VE KULLANILAN YÖNTEM.....	73
4.1. Giriş.....	73
4.2. Heusler Alaşımların Yapısal Özellikleri.....	74
4.3. Quantum-Espresso Programı.....	74

Sayfa

4.4. Quantum-Espresso Programının Kod Yapısı.....	76
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	79
5.1. Li ₂ XY (X=Cu, Ag, Au; Y=Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In) Heusler Alaşımlarının Yapısal Özellikleri.....	79
5.2. Li ₂ XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) Heusler Alaşımlarının Elektronik Bant Yapısı.....	84
5.3. Li ₂ XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) Heusler Alaşımlarının Elastik Sabitleri.....	106
5.4. Li ₂ XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) Heusler Alaşımlarının Fonon Özellikleri.....	107
5.5. Li ₂ XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) Heusler Alaşımlarının Termodinamik Özellikleri.....	118
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	121
KAYNAKLAR.....	123
ÖZGEÇMİŞ.....	133

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Yedi kristal sistemi ve bunların Bravais örgü örnekleri.....	35
Çizelge 3.2. Kübik, basit hekzagonal, yüzey merkezli kübik ve cisim merkezli kübik örgülerin, a birimlerinde, ilkel vektörleri.....	40
Çizelge 3.3. kübik, basit hekzagonal, yüzey merkezli kübik ve cisim merkezli kübik örgülerin, $2\pi a$ birimi ile, ilkel ters örgü vektörleri.....	40
Çizelge 3.4. $C_{\alpha\beta}$ ve C_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki Voigt bağıntıları.....	47
Çizelge 5.1. Li_2AgY ($\text{Y}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) alaşımlarının örgü sabitleri (a_0), yığın modülleri (B), yığın modülünün basınca göre 1. türevleri (B').....	82
Çizelge 5.2. Li_2AuY ($\text{Y}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) alaşımlarının örgü sabitleri (a_0), yığın modülleri (B), yığın modülünün basınca göre 1. türevleri (B').....	83
Çizelge 5.3. Li_2CuY ($\text{Y}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) alaşımlarının örgü sabitleri (a_0), yığın modülleri (B), yığın modülünün basınca göre 1. türevleri (B').....	84
Çizelge 5.4. Li_2XY ($\text{X}=\text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu}$; $\text{Y}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$) alaşımları için Fermi enerjileri.....	85
Çizelge 5.5. Li_2XY ($\text{X}=\text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu}$; $\text{Y}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$) alaşımlarının $n(E_F)$ değerleri.....	87
Çizelge 5.6. Li_2XY ($\text{X}=\text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu}$; $\text{Y}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$) Heusler alaşımlarının yığın modülü (B) ve elastik sabitleri (C' , C_{11} , C_{12} ve C_{44}).....	107
Çizelge 5.7. Li_2XY ($\text{X}=\text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu}$; $\text{Y}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$) alaşımlarının Debye sıcaklıkları.....	119

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Tüm elektron potansiyel ve pseudo-potansiyel ile dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi.....	31
Şekil 3.1. Birim hücre.....	34
Şekil 3.2. Wigner-Seitz ilkel hücresinin gösterimi. (b) merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına bir çizgi çizilir. (c) Her çizginin orta dikmeleri çizilir. (d) En küçük kapalı alanın oluşturduğu bölge Wigner- Seitz hücresi olarak bilinir.....	36
Şekil 3.3. Üç boyutta Wigner-Seitz hücresi (a) cisim merkezli kübik yapı (bcc) (b) cisim merkezli kübik yapının Wigner-Seitz hücresi (c) yüzey merkezli kübük örgü (fcc) (Wigner-Seitz hücresi için merkez örgü noktaları) (d) yüzey merkezli kübik yapının Wigner-Seitz hücresi [96]	37
Şekil 3.4. Basit kübik yapının birillouin bölgesi.....	42
Şekil 3.5. Kartezyen koordinatlarda yüzey merkezli kübik yapı (fcc) için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları.....	42
Şekil 3.6. Cisim merkezli kübik (bcc) yapı için birinci Brillouin bölgesi.....	43
Şekil 3.7. Bir katıda elektronlar için izinli ve yasak enerji bölgeleri.....	52
Şekil 3.8. $T = 0^{\circ}\text{K}$ sıcaklıkta iletim ile valans bantlarındaki elektron doluluk durumları ve bantların enerji eksenine göre konumları.....	53
Şekil 3.9. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (a) $T = 0^{\circ}\text{K}$, (b) $T > 0^{\circ}\text{K}$	55
Şekil 3.10. Kütleleri özdeş ve kuvvet sabiti C olan tek atomlu kristal yapı.....	57
Şekil 3.11. Frekansın (ω), dalga vektörüne (k) göre değişimi.....	58
Şekil 3.12. İki atomlu kristal yapıdaki atomik düzlemlerin yer değiştirmeleri.....	59
Şekil 3.13. İki atomlu doğrusal zincirde optik ve akustik titreşimleri.....	60
Şekil 3.14. İki atomlu örgü için Frekansın (ω), dalga vektörüne (k) göre değişimi.....	61
Şekil 3.15. Üç boyutlu iki atomlu örgüde optik ve akustik modlar.....	62
Şekil 3.16. Kristallerin Einstein ve Debye denklemlerinden bulunan öz ısılarının deneysel sonuçlarla kıyaslanması. Debye denkleminde bulunan değerler deneysel verilerle çakışmaktadır. Burada Debye sıcaklığı denilen θ_D her kristal için karakteristiktir [116].....	70

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. Yarı ve tam Heuler tipi alaşımların kristal yapıları (a) Yarı-Heusler $C1_b$ yapı (XYZ) (b) Tam-Heusler $L2_1$ yapı (X_2YZ).....	74
Şekil 5.1. İki farklı pseudopotansiyel için $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgAl alaşımların farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi (a) 1. tip pseudo-potansiyel (b) 2. tip pseudo-potansiyel.....	81
Şekil 5.2. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	88
Şekil 5.3. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgAl alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi...	88
Şekil 5.4. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgGa alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	89
Şekil 5.5. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgGa alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi...	89
Şekil 5.6 . $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgGe alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	90
Şekil 5.7. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgGe alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi...	90
Şekil 5.8. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgIn alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	91
Şekil 5.9. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgIn alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi...	91
Şekil 5.10. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgSb alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	92
Şekil 5.11. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgSb alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi..	92
Şekil 5.12. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgSn alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	93
Şekil 5.13. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgSn alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi	93
Şekil 5.14. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	94
Şekil 5.15. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuAl alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi	94
Şekil 5.16. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuGa alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	95
Şekil 5.17. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuGa alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi	95

Şekil	Sayfa
Şekil 5.18. L_{21} kristal yapısındaki Li_2AuGe alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	96
Şekil 5.19. L_{21} kristal yapısındaki Li_2AuGe alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi	96
Şekil 5.20. L_{21} kristal yapısındaki Li_2AuIn alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	97
Şekil 5.21. L_{21} kristal yapısındaki Li_2AuIn alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi	97
Şekil 5.22. L_{21} kristal yapısındaki Li_2AuSb alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	98
Şekil 5.23. L_{21} kristal yapısındaki Li_2AuSb alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi	98
Şekil 5.24. L_{21} kristal yapısındaki Li_2AuSn alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	99
Şekil 5.25. L_{21} kristal yapısındaki Li_2AuSn alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi	99
Şekil 5.26. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	100
Şekil 5.27. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuAl alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi	100
Şekil 5.28. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuGa alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	101
Şekil 5.29. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuGa alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi	101
Şekil 5.30. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuGe alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	102
Şekil 5.31. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuGe alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi	102
Şekil 5.32. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuIn alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	103
Şekil 5.33. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuIn alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi	103
Şekil 5.34. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuSb alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	104
Şekil 5.35. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuSb alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi	104
Şekil 5.36. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuSn alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.....	105

Şekil	Sayfa
Şekil 5.37. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuSn alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi	105
Şekil 5.38. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	109
Şekil 5.39. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgGa alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	110
Şekil 5.40. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgGe alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	110
Şekil 5.41. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgIn alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	111
Şekil 5.42. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgSb alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	111
Şekil 5.43. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgSn alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	112
Şekil 5.44. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	112
Şekil 5.45. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuGa alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	113
Şekil 5.46. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuGe alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	113
Şekil 5.47. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuIn alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	114
Şekil 5.48. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuSb alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	114
Şekil 5.49. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuSn alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	115
Şekil 5.50. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	115
Şekil 5.51. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuGa alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	116
Şekil 5.52. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuGe alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	116

Şekil	Sayfa
Şekil 5.53. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuIn alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	117
Şekil 5.54. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuSb alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	117
Şekil 5.55. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuSn alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	118
Şekil 5.56. Li_2AgAl alaşımının öz ısısının sıcaklığa göre değişimi.....	119

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
a_0	Örgü sabiti
B	Yığın modülü
B'	Yığın modülünün basınca göre birinci türevi
bcc	Cisim merkezli kübik örgü
fcc	Yüzey merkezli kübik örgü
sc	Basit kübik örgü
$\vec{R}_L$	Örgü vektörü
C	Elastik sabiti
C_v	Öz ısı
$C_{ai,\beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_L')$	Atomlar arası kuvvet sabitleri
$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$	Dinamik matris
σ	Zor tensörü
$\mathcal{E}$	Zorlanma tensörü
E_{cut}	Kesme enerjisi
E_{es}	Elektron-elektron etkileşim enerjisi
E_F	Fermi enerjisi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_H	Hartree enerjisi
E_T	Sistemin toplam enerjisi
E_{xc}	Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
$\vec{G}$	Ters örgü vektörü
H	Hamiltonyen operatörü
H_{el}	Elektronik Hamiltoniyen
M_t	Toplam manyetik moment
$n(E_F)$	Fermi seviyesindeki elektron yoğunluğu
$n(\vec{r})$	Elektron yoğunluğu

Simgeler**Açıklama**

T	Kinetik enerji fonksiyoneli
$V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$	Dış potansiyel
V_{H}	Hartree potansiyeli
V_{iyon}	İyon potansiyeli
$V_{\text{KS}}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$	Kohn-Sham potansiyeli
V_{SCF}	Öz-uyum(SCF) yoğunluk fonksiyonel potansiyeli
$V_{\text{xc}}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$	Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli
$\Psi(\vec{r})$	Elektronik dalga fonksiyonu
θ_{D}	Debye sıcaklığı

Kısaltmalar**Açıklama**

a.u.	Atomic unit (atomik birim)
DEPT	yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi
HF	Hartree-Fock
K-S	Kohn-Sham
LA	Boyuna akustik mod
LO	Boyuna optik mod
PP	Pseudo potansiyel
PW	Düzlem dalga
QE	Quantum-Espresso
SCF	Öz uyum alanı
TA	Enine akustik mod
TF	Thomas-Fermi
TFD	Thomas-Fermi-Dirac
TO	Enine optik mod
YFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
YYY	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGY	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
LMTO	Linearized-Muffin-Tin Orbitals
FLAPW	Full Potential Linearized Augmented Plane Waves

1. GİRİŞ

İlk olarak Heusler alaşımları 1903 yılında Friedrich Heusler tarafından Cu-Mn-Al alaışımının Ferromanyetik özellik göstermesiyle bulundu ve daha sonraki yıllarda bu tür alaşımlar onun adı ile isimlendirildi [1, 2]. Heusler tipi alaşımlar iki sınıf olarak bilinir. Yarı Heusler¹ ve tam Heusler² tipi alaşımların stokiyometrik kompozisyonları sırasıyla XYZ ve X₂YZ formu ile belirtilir ve kristal yapıları sırasıyla C1_b ve L2₁ ile adlandırılır. C1_b tipi alaşımların uzay grubu $F\bar{4}3m$ iken L2₁ tipi alaşımlarının ise $Fm\bar{3}m$ 'dir. X ve Y elementleri periyodik tablonun geçiş metali grubundan iken Z elementleri periyodik tablonun III-V grubunun elementidir [1, 3, 4].

Heusler tipi alaşımlarının birçoğu ferromanyetiktir ve ilginç manyetik özellikler gösterirler. Bu alaşımlar magneto-elektronik uygulamalarda ideal malzemelerdir. Ayrıca bu alaşımlar yüksek Curie sıcaklığına sahip olmaları, yarıiletken ve yarı-metalik özelliği göstermeleri nedeniyle son zamanlarda birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir ve birçok elektronik cihaz yapımında kullanılacak ideal bir malzeme grubu olmasına neden olmuştur. Heusler tipi alaşımların önemli özelliklerinden biri de manyetik şekil hafıza³ etkisine sahip olabilmeleridir [5, 6]. Bu sayede uygun bir ısı işlemi ile gerçek şekline ve boyutuna geri dönebilme yeteneğine sahip olabilirler. Heusler tipi alaşımlar bugün başta sensörler olmak üzere şekil hafıza etkisi de ilave edilerek yangın güvenlik valfi, medikal uygulamalarda süperelastik klavuz tel, yüksek deformasyon sağlayan gözlük çerçeveleri gibi teknolojinin bazı alanlarında kullanılmaktadır [2, 7-9].

Bu çalışmada, Li₂XY (X=Cu, Ag, Au; Y=Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In) alaşımları için yapılan bütün *ab-initio*⁴ hesaplamalar yoğunluk fonksiyonel teorisine (YFT) dayalı Quantum-ESPRESSO programı [10] kullanılarak gerçekleştirildi. Elektronik değiş-tokuş korelasyon potansiyeli, Perdew, Burke ve Ernzerhof'un [11] kullandığı genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) ile hesaplandı. Aynı yaklaşımı kullanan iki farklı tip pseudo-potansiyel (ultrasoft, normconserving) yapısal özellikleri hesaplamaları için kullanılmıştır. Tek parçacık dalga fonksiyonları 40 Ry'lik kinetik kesme enerjisiyle kurulan düzlem dalgalarda

¹ Half-Heusler

² Full-Heusler

³ Shape memory

⁴ Deneysel verilerin kullanılmadığı, teorik ilkeler üzerine kurulu kuantum kimyasal hesaplamalara *ab initio* denir.

geliştirildi. Elastik sabitleri örgüye hacim korunumlu küçük gerilmeler uygulanarak hesaplandı. Bu bileşiklerin titreşim özelliklerini belirlemek için yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (DFPT) [12] çerçevesinde pseudo-potansiyel metot (PP) kullanıldı. Dinamik matrisler, indirgenemez Brillouin bölgesinin $4 \times 4 \times 4$ q-noktaları için değerlendirildi. Son olarak Fourier dönüşümü yapılarak fonon dağılım eğrileri çizildi.

Bu tezde çalışılan bileşiklerle ilgili, ilk çalışmalar H. Pauly ve arkadaşları tarafından 1968 yılında yapılmıştır. Bu araştırmacılar Li_2EX ($\text{E}=\text{Cu, Ag, Au}$; $\text{X}=\text{Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi}$) alaşımlarının kristal yapılarını deneysel olarak incelediler [13]. Bir yıl sonra 1969 yılında Hans-Uwe Schuster ve arkadaşları LiMe_2X und Li_2MeX ($\text{Me} = \text{Cu, Ag veya Au}$; $\text{X} = \text{Si, Ge veya Sn}$) bileşiklerini deneysel olarak incelediler ve bu bileşiklerin örgü parametrelerin hesapladılar [14]. 2008 yılında X. Dai ve arkadaşları bu tezde incelenen alaşımların aynısının yani Li_2XY ($\text{X}=\text{Cu, Ag, Au}$; $\text{Y}=\text{Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In}$), iki farklı tiplerinin (L2_1 -tipi ve CuHg_2Ti -tipi) elektronik yapılarını teorik olarak incelediler ve L2_1 -tipi ($Fm\bar{3}m$ uzay guruplu) bileşiklerinin metalik olduklarını ve CuHg_2Ti -tipi ($F\bar{4}3m$ uzay guruplu) Li_2XSb ($\text{X}=\text{Cu, Ag, Au}$) bileşiklerinin yarıiletken oldukları sonucuna vardılar. X. Dai ve arkadaşları CuHg_2Ti -tipi Li_2CuSb alaşımı için de 0.48 eV'lu bir indirekt band aralığı hesapladılar [15].

H. Lin ve arkadaşları 2010, 2013 yıllarında ve Lukas Mücher 2012 yılında CuHg_2Ti -tipi yapılı ($F\bar{4}3m$ uzay guruplu) non-Heusler lityum (Li) tabanlı üçlü intermetalik serisini Li_2MX ($\text{M}=\text{Cu, Ag, Au}$; $\text{X}=\text{Sb, Bi}$), deneysel ve teorik olarak incelemişler ve bu alaşımların topolojik izolatör olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca bu üç makalede araştırmacılar, bu yapıda olan Li_2AgSb ve Li_2CuSb bileşiklerinin sırasıyla yarımetalik ve yarıiletken olduğunu, Li_2AuSb 'nin de metalik olduğunu göstermişlerdir [16-18].

Pearson 1990 yıllarında Kübik $F\bar{4}3m$ yapıda olan Li_2AgAl 'in üzerinde çalışmış ve örgü parametresini bulmuştur [19]. Sonraki yıllarda Laurence Lacroix ve arkadaşları, Li-Al-Ag üçlü sistemlerinin üzerinde çalışmışlar ve bu sistemlerin kristal ve elektronik yapılarını deneysel olarak incelemişlerdir [20]. M. Zwilling ve arkadaşları 1978 yılında yayınladığı makalede Li_2AgIn alaşımın örgü sabitini deneysel olarak hesaplamışlar ve alaşımın optik özelliğini incelemişlerdir [21]. Bir başka makalede Li_2AgIn 'in optik özelliği yeniden incelenmiştir [22].

Literatürde Li_2CuSb bileşiğı ile ilgili çok sayıda makale bulunmaktadır. Araştırmacılar, bu alaşımanın farklı uzay guruplarını ($Fm\bar{3}m$ ve $F\bar{4}3m$) deneysel ve teorik olarak inceleyip, örgü sabitini, elektronik band yapısını ve durum yoğunluklarını hesaplamışlardır [13, 15-18, 23-28]. Li_2CuSn bileşiğı de iki farklı makalede teorik ve deneysel olarak incelenmiştir. J.T. Vaughey çalıştığı makalede deneysel çalışarak Li_2CuSn 'nin ($Fd3m$ uzay guruplu) örgü sabitini bulmuştur ve E. Nordstörn bileşiğın hiperfine parametresini teorik olarak hesaplamış ve hesaplanan hiperfine parametresini deneysel değerlerle karşılaştırmıştır [29, 30].

Literatürde bu alaşımların titreşim, elastik ve termodinamik özellikleri ile ilgili hiç bir çalışma yapılmamıştır. Bu tezin amacı, Li_2XY ($\text{X}=\text{Cu, Ag, Au}$; $\text{Y}=\text{Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In}$) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, titreşim ve termodinamik özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak incelenmesidir. Bu çalışmanın ikinci bölümünde çok cisim problemi açıklandı, yoğunluk fonksiyonel teorisi ve tüm gerekli yaklaşımlar verildi. Üçüncü bölümde, kristal yapısı ve örgü dinamiğı, temel özellikler ve teoriler anlatıldı. Dördüncü bölümde Heusler alaşımlarının yapısı, yöntem ve kullanılan bilgisayar programı açıklandı. Beşinci bölümde ise bu çalışmada elde edilen bulgular tartışıldı ve yorumlandı. Gerekli tüm grafik, veri ve tablolar paylaşılıp gerekli yorum ve açıklamalar yapıldı. Altıncı ve son bölümde ise bu çalışmadan elde edilen sonuçlar yorumlandı, gerekli öneriler yapııcı bir şekilde verildi.

2. ÇOK CİSİM PROBLEMİ

2.1. Giriş

Çok elektronlu nötr bir atomun $+Ze$ yüklü çekirdeği etrafında her biri $-e$ yüküne sahip Z tane elektron vardır. Bu elektronlar, çekirdeğin çekici Coulomb kuvveti ve diğer $Z-1$ elektronun itici Coulomb kuvveti etkisinde hareket ederler. Bu kuvvetlerin yanında, daha küçük de olsa, spin açısal momentumla ilgili olan gibi, diğer bazı kuvvetler de vardır. Böyle bir sistem için oldukça karmaşık olan Schrödinger denkleminin tam çözümünün bulunması esasen imkânsızdır. Buna rağmen, çok elektronlu atomlara oldukça uygun teorik ifadeler mevcuttur [31].

Helyum gibi küçük atomlar için elektronlar arasındaki etkileşmeler baştan dikkate alınmayıp çözüme gidilir ve bu etkileşmeler, sonradan, pertürbasyon olarak ilâve edilir. Fakat, çok sayıda elektrona sahip sistemlerde, elektronlar arası etkileşmeler pertürbasyon olarak düşünölmeyecek kadar büyüktür. Bu durumda pertürbe olmamış sistem için Schrödinger denklemi, Z denklemlili bir takıma ayrılır, ki bunlar çok zorlukla karşılaşılmadan çözümlenebilir. Çünkü, bunların her biri bir tek elektronun koordinatlarıyla ilgilidir [31].

Etkileşen çekirdek ve elektronlardan oluşan bir kristalin Hamiltoniye'n'i şu şekilde ifade edilebilir.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j^m \frac{\nabla_j^2}{M_j} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^m \sum_{j \neq i}^m \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.1)$$

Burada n elektron ve m iyondan¹ oluşan bir sistem için verilen eşitlikteki ilk terim; elektronlar için kinetik enerji operatörü, ikinci terim; çekirdekler için kinetik enerji operatörüdür. Üçüncü terim ise elektronlar arasındaki Coulomb itme etkileşmesi;

¹ İyonlar, çekirdek ve sıkıca bağlı çekirdek elektronlarından oluşur.

Dördüncü terim çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim alanıdır. Beşinci terim çekirdekler arasında meydana gelen Coulomb itme etkileşimidir [32-34].

Bu şekilde tanımlanan sistem, N tane parçacıktan oluşan çok parçacık sistemidir ve zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminin çözümüyle belirlenir:

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) \quad (2.2)$$

Burada $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, s)$ çok parçacıklı sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin enerjisidir. Bu problemin çözümü zor olduğundan bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlar, Born-Oppenheimer yaklaşımı, dalga fonksiyonu yaklaşımı (Hartree-Fock yaklaşımı), yoğunluk fonksiyoneli teorisi, tüm elektron metodu ve pseudo-potansiyel metodudur.

2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşım, 1927 yılında Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiş olup günümüzde de kullanılan bir yaklaşımdır [35, 36]. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, elektronlar iyonlara göre hafif ve iyonların hareketleriyle karşılaştırıldığında çok daha hızlı parçacıklar olduklarından, iyonlar elektronların anlık pozisyonlarından etkilenmezler. Ancak elektronların ortalama hareketlerinden etkilenebilirler. Dolayısıyla, iyonlar sadece elektronların oluşturduğu ortalama alanda hareket edebilirler ve elektronların tek tek ani hareketleri iyon pozisyonlarını değişmez bırakır. Bir başka deyişle n tane elektronun, hareketsiz olduğu kabul edilen çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülmüştür. Bu yüzden bu yaklaşım altında Eş. 2.1'deki Schrödinger denklemi oldukça basitleşir. Çekirdeklerin kararlı olacaklarından kinetik enerjileri sıfır alınabilir (ikinci terim). Çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşmesi sabit olacağından uygun bir referans enerjisi seçimi ile sıfır olur (beşinci terim). Kristalin bulunduğu dış alan da sıfır alınırsa Eş. 2.1'deki hamiltoniyen sadece üç terimden oluşacak ve elektronik hamiltoniyen ifadesi,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.3)$$

Sonuç olarak, Eş. 2.3'de görüldüğü üzere çekirdek potansiyelinin etkisinde hareket eden elektronların oluşturduğu elektron bulutunun kinetik enerjisi, elektron-elektron

etkileşiminin oluşturduğu potansiyel enerji ve çekirdeğin elektronlar üzerinde oluşturduğu dış potansiyel (V_{ext}) kalır. Yani,

$$H = T_{el} + V_{el-el} + V_{ext} \quad (2.4)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen her zaman geçerli olmayabilir. Bu yaklaşım, elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığı zamanlarda geçerli değildir. Örnek vermek gerekirse uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar çok hızlı hareket ederki, elektron bu hareketi aynı anda algılayamaz [37].

Hamiltoniyenin bu basit haline rağmen Schrödinger denklemi hala çözülemeyecek kadar karmaşıktır. Çünkü çok-elektron dalga fonksiyonu, $N \approx 10^{26}$ olmak üzere $3N$ tane değişken içermektedir.

2.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

Tezin bu bölümünde elektron-elektron etkileşimlerinde kullanılan yöntemler anlatılmıştır. Kuantum mekaniğine dayanan bu *ab-initio* yöntemlerinde iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır; dalga fonksiyonu yaklaşımı ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT)¹. Dalga fonksiyonu modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yaklaşım, molekül geometrisinin ve molekül frekanslarının hesaplanması için uygundur. YFT modelinde, molekül dalga fonksiyonları yerine elektron olasılık yoğunluğu hesaplanır ve molekül özelliklerinin belirlenmesinde çok daha doğru sonuçlar verir.

Dalga fonksiyonu yaklaşımda temel değişken olarak dalga fonksiyonu kullanılmaktadır. Hartree Teorisi ve Hartree-Fock Teorisi bu yaklaşımının temelini oluşturur [38].

2.3.1. Hartree yaklaşımı

Ab-initio yöntemlerinin ve yarı deneysel kuantum mekaniksel yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock Alan yöntemidir. Bu yöntem ilk olarak 1928 yılında Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonraları V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir [39].

¹ Density Functional Theory

Moleküler sistemdeki her elektronu temsil eden dalga fonksiyonlarının belirlenmesi için, sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Ancak çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denklemi tam olarak çözülmemektedir. Moleküler orbital hesaplarını en karmaşık hale getiren elektron-elektron itme enerjisinin varlığıdır. Bu enerji elektronlar arasındaki uzaklığa bağlıdır. Hartree [40] teorisinin dayandığı yaklaşıma göre, moleküldeki bir elektron, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin ortalaması kadar ortalama bir enerjiye sahip, küresel bir alan içinde hareket eder. Bu yaklaşım kullanılarak schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünün elektronun yerine bağlı olduğu, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükünde değişeceği kabul edilir. Bu yaklaşım diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder. Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve hesaplamalar atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Birinci hesaplama aşamasının sonunda moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilir. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve hemen ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir [41]. Başka bir deyişle Hartree çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretmiştir. Değişmeyen bir sistem içinde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir. Toplam enerji minimize edilirse sistemin taban durum özellikleri doğru olarak açıklanabilir [42].

Hartree değişim metodunu kullanarak, çok-elektronlu sistemin Hamiltonyen denklemini ifade etti. N elektronlu sistem için, N tane denklem vardır. N tek-elektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine oldukça benzer. Diğer elektronların hareketi sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasına yakından bağlıdır. Böylece elektron tek parçacık olarak ayrılabilir. Dolayısıyla Hartree yaklaşımı, kristal içindeki elektronlar için yaklaşık olarak tek-parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplanmasına izin verir, bu durumda diğer özelliklerde belirlenebilir. Fakat bu yaklaşım, nötral homojen bir sistemde katı içinde elektronları tutan bağlama enerjileri olmayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar vermez.

Hartree yaklaşımında çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, tek electron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır [42, 43]. Bu durumda dalga fonksiyonu,

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod \quad (2.5)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada bir elektronla, ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlayan Hartree potansiyeli (V_H) vardır. Elektronlara etki eden bu potansiyele değiş-tokuş potansiyeli adı verilir. Bu yüzden i . elektrona etki eden potansiyel,

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (2.7)$$

eşitliği ile verilir.

Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamıdır. Eş. 2.5'den yararlanarak V_{iyon} ve $V_{Hartree}$ potansiyelleri,

$$V_{iyon}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|} \quad (2.8)$$

$$V_H(\vec{r}) = -\int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.9)$$

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

$$n(\vec{r}) = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.10)$$

şeklinde verilir.

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (2.11)$$

şeklinde ifade edilen hamiltoniyenin Eş. 2.6 ile alınan beklenen değerini (toplam enerjiyi) en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklem,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 2.12, orbitaller için öz uyumlu çözüldüğünde Eş 2.6 ile sistemin dalga fonksiyonu elde edilmiş olacaktır.

Pauli dışarılama ilkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki fermiyon bulunamaz. Bu ilke açıkça, aynı kuantum setlerine sahip özdeş fermiyon çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder. Matematiksel olarak Pauli dışarılama ilkesi, parçacık çiftlerinin değiş-tokuşu sırasında antisimetrik olan dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır. Fermiyonların değiş-tokuş işlemi sırasında sadece işaretleri değişir. Hartree dalga fonksiyonları antisimetrikten ziyade simetrik bir özelliktedir. Yani Hartree yaklaşımı, Pauli dışarılama ilkesini ihmal eder. Başka bir deyişle Hartree yaklaşımı atomdaki elektronların birbirinden bağımsız hareket ettiğini fakat her elektronun diğer elektronların alanı ile etkileştiğini söyler. Yani değiş-tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katmaz ve bu yüzden günümüzde oldukça az kullanılmaktadır [34, 44, 45].

2.3.2. Hartree-Fock (HF) yaklaşımı

1930 yılında, Hartree yaklaşımına Fock ve Slater tarafından sistemin dalga fonksiyonunun antisimetri özelliğini de taşıyacak şekilde bir değişiklik önerilmiştir [40]. Böylece tek-elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree teorisinden daha iyi ifade etti. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşıktır. Fakat bu fonksiyon Slater determinantı ile tanımlanabilir. Bu önerinin başlamasıyla değişim ilkesi boyunca sistem için, Hamiltonyen denklemini açıklamak tekrar mümkün hale geldi. Antisimetrik dalga fonksiyonu kullanan değiş-tokuş potansiyeli doğrudan Pauli dışarılama ilkesiyle ilgilidir ve bu potansiyel yüksüz bir homojen sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine katkıda bulunur. Böylece Hartree teorisinin başlıca yetersizliği düzeltilmiş olur. Fakat Hartree-Fock teorisi fiziğin bazı dallarının ihmal edildiği basit durumlarda Hartree teorisinden daha kötü sonuçlar verir. Bir yere kadar değiş-tokuş etkisi ihmal edilirse o zaman Hartree teorisini kullanmak daha uygun sonuçlar

verir. Yukarıdaki iki metot katı içindeki elektronların çok-cisim problemini çözmede başarılı olmasalar da iki önemli fiziksel işlemi (değiş-tokuş ve korelasyon) açıklamışlardır [44]. Hartree-Fock yaklaşımı aynı zamanda, öz uyum alanı metodu (SCF)¹, olarak bilinir [40].

Bu yaklaşım kısaca özetlenirse; Bir elektronun seçilerek potansiyelin, diğer bütün elektronların dağılımının sabit olarak alınmasıyla hesaplanmasıdır. Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözülür ki bu onun için yeni bir orbital verir. İşlem sistem içindeki diğer tüm elektronlar için tekrarlanır. Burada potansiyel kaynağı olarak sabitlenmiş orbitaller içindeki elektronların hareketi kullanılır. Sonuçta başlangıç setinden yeni orbitaller vardır. İşlemler orbitaller içinde değişim olmadığı veya çok az oluncaya kadar devam eder.

Hartree-Fock yaklaşımı [43, 46] etkileşmeyen elektron orbitallerine karşı gelen dalga fonksiyonlarını temsil etmek için kullanılan bir yaklaşımdır. Sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini sağlayacak şekilde seçilir. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışlama ilkesi gereği, sistemdeki iki elektronun yerdeğiştirmesi altında

$$\Psi (...,\vec{r}_i,...,\vec{r}_j,...) = -\Psi (...,\vec{r}_j,...,\vec{r}_i,...) \quad (2.13)$$

antisimetrik olmalıdır.

Eş. 2.13'i sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinantı ile verilir ve

$$\Psi(\vec{r}_1\sigma_1,...,\vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & ... & \Psi_N(\vec{r}_1\sigma_1) \\ . & . & . \\ . & . & . \\ \Psi(\vec{r}_N\sigma_N) & ... & \Psi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilir [47]. Burada $(\vec{r}_i\sigma_i)$, elektronun uzay ve spin koordinatlarını göstermektedir. Slater determinantının temel özellikleri şunlardır:

Satırlar bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını gösterir. Sütunlar bir orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını gösterir. Determinantta iki satırın yer değiştirmesi

¹ Self consistent field

durumunda determinantın işareti değişir¹. İki tane özdeş sütun varsa determinantın değeri sıfır olur². Çoğu uygulamada işlemi basitleştirmek için, Slater determinantının sol üst köşesinden sağ alt köşesine uzanan köşegen elemanları kullanılır.

Eş. 2.12'e benzer olan Hartree-Fock denklemi de enerji beklenen değerini en küçük yapan Eş. 2.14'deki tek elektron dalga fonksiyonlarını verir ve,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\Psi_j(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.15)$$

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

Bu yaklaşımın avantajı da tek elektron dalga fonksiyonunu içeren Eş. 2.14 ile verilen Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu göz önüne almaz. Bu yüzden elektron sistemlerinin tanımlanması dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu kullanılarak yapılır [34, 36].

2.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT)'nin temeli, 1927 yıllarda Thomas ve Fermi [48-50] tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg ve Kohn teoremleri [51] ve onun devamı olan Kohn–Sham teoremlerine [52] dayanmaktadır [44].

Hartree-Fock (HF) metodu, çok elektronlu sistemlerin temel hal enerjilerinin hesaplanmasında ve sisteme ait dalga fonksiyonlarının belirlenmesinde başarılı bir metod olmasına rağmen bir takım eksiklikleri de vardır. Hartree-Fock metodunda N elektronlu bir sistemde herhangi bir elektronun kendisi dışındaki $N-1$ tane elektrondan kaynaklanan ortalama bir potansiyelle etkileştiği düşünülerek elektronik potansiyel enerji yazılmaktadır. Bu durumda elektronların anlık pozisyonları dikkate alınmaktadır.

¹ Bu durum dalga fonksiyonunun anti simetrikliğine karşılık gelir.

² Bu durum Pauli dışlama ilkesine karşılık gelir.

Teorem çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yük yoğunluğu olan $n(\vec{r})$ 'yi temel değişken kabul eder. $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu, uzayda $\vec{r}$ noktasında birim hacim başına elektronların sayısı olarak tanımlanır [52, 53]. Enerji $n(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Konuma bağlı olan bu elektron yoğunluğu ifadesi taban durum ve tüm uyarılmış durumlar için çok elektron dalga fonksiyonlarındaki bütün bilgiyi içermektedir.

Başka bir deyişle YFT' nin amacı etkileşen bir elektronlar sistemini çok-cisim dalga fonksiyonları yoluyla değil elektron yoğunluğu olarak tanımlayabilmektir. N elektronlu bir katı için, Pauli dışarlama ilkesine uyan ve Coulomb potansiyelinden dolayı birbirini iten bir katıdaki sistemin temel değişkeni $3N$ serbestlik derecelerine (x, y, z uzaysal koordinatlara) bağlıdır. Gerçek durumda elektronlar birbirini itmekte ve birbirinden uzaklaşmak istemektedir. Dolayısıyla bir elektronun uzayda diğer elektronlara yakın olduğu noktalardaki bulunma olasılıkları daha küçük olacaktır. Bu etki Coulomb korelasyonu şeklinde ifade edilmektedir.

HF metodunda elektron-elektron etkileşmelerinde korelasyon etkileri dikkate alınmadığı için elektronlar arasındaki etkileşim potansiyel enerjisi gerçek enerjiden bir miktar fazla olmakta HF enerjisi gerçek toplam enerjiye bir üst limit oluşturmaktadır. Bir sistemin göreceli olmayan tam enerjisi (ε_0) ile Hartree-Fock metoduyla elde edilen (E_{HF}) arasındaki farka korelasyon enerjisi (E_c) denir.

$$E_c = \varepsilon_0 - E_{HF} \quad (2.16)$$

Hartree-Fock enerjisi varyasyonel metotla hesaplandığından dolayı $E_{HF} \geq \varepsilon_0$ eşitsizliği daima geçerlidir. Bu nedenle korelasyon enerjisi negatif olur [54].

HF metodunda dikkate alınan elektronlar arasındaki ortalama etkileşmeler, elektron-elektron etkileşmesinde en baskın etkileşme olduğundan enerji hesaplamalarında korelasyon enerjisinin değeri çok fazla değildir. Hatta HF enerjisine katkısının çok küçük olduğu da söylenebilir. Elektron korelasyon etkilerinin enerjiye katkısı çok az olmakla birlikte diğer moleküler özelliklerin hesaplanmasında çok büyük bir öneme sahiptirler.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT), elektron korelasyon problemine alternatif bir yaklaşım sunar. HF metoduyla YFT metodlarının çok elektronlu sistemlere bakış açıları arasında farklılıklar vardır. N elektronlu bir sistemde YFT, HF metodunda olduğu gibi bireysel olarak elektronların hareketleriyle ilgilenmez. YFT uzayın herhangi bir noktasında lokalize olmuş elektron yoğunluklarıyla ilgilenir. HF metodunda sisteme ait dalga fonksiyonlarının yerini, YFT de sistemin elektron yoğunluk fonksiyonelleri almaktadır.

YFT'nin temelinde iki ana teorem vardır:

- Durağan bir kuantum mekaniksel sistemin her gözlenebilir, örneğin enerji, prensipte tam olarak sadece temel hal yoğunluğundan hareketle hesaplanabilir. Yani, her gözlenebilir temel hal yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazılabilir.
- Temel hal yoğunluğu, varyasyonel metod kullanarak tam olarak hesaplanabilir.

YFT metotları ile elektronik enerji şu şekilde tanımlanır:

$$E = E_T + E_V + E_{es} + E_{xc} \quad (2.17)$$

E_T = Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerjiye ait terim.

E_V = Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerjiyi tanımlayan terimleri içerir.

E_{es} = Elektron-elektron itmesine ait terim.

E_{xc} = Geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Kısaca değişim-korelasyon terimi olarak adlandırılır.

E_{xc} terimi genellikle “değiş-tokuş” ve “korelasyon” olarak iki kısma ayrılır.

$$E_{xc}(n) = E_x(n) + E_c(n) \quad (2.18)$$

YFT, prensipte temel durum özellikleri için iyi bir tanım verirken, YFT'nin pratiksel uygulamaları değişim-korelasyon potansiyeli yaklaşımlara dayanıyor. Değişim-korelasyon potansiyeli elektronların elektrostatik etkileşimi ötesinde Coulomb potansiyelini ve Pauli prensibinin etkilerini tanımlar. Tam değişim-korelasyon potansiyeline sahip olunması,

esnek olmayan katılara açık bir şekilde uygulanabilir olmayan, çok-cisim problemi çözümüne sahip olunması anlamındadır [45, 55].

Çok sayıda çalışmada ayrıntılı olarak incelenen Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi; parçacıklar arasındaki etkileşme ve korelasyon etkilerini de içeren bağımsız parçacık yaklaşımlarının geliştirilmesinde önemli bir kaynak olmuştur [32, 56-60]. Bu nedenle malzemelerin elektronik yapısının hesaplanmasında artan bir öneme sahiptir.

2.4.1. Thomas Fermi (TF) teorisi

1927 yılında Thomas–Fermi (TF) modeli [48, 50] çok parçacıklı bir elektron-iyon sistemine ait toplam enerjinin elektron yoğunluğuna bağlı olarak belirlenebileceğini ileri sürmüştür. Elektronların dalga fonksiyonları yerine toplam yük yoğunluğu ile çalışmak, hesabı oldukça kolaylaştırır. Çünkü N elektron için HF metodunda N tane dalga fonksiyonu üzerinden çözüm yapılırken TF yaklaşımında yalnızca elektron yoğunluğu üzerinden hesap yapılabilir. Böylece iyon-elektron ve elektron-elektron etkileşme de elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilebilir ve sistemin toplam enerjisi minimize edilir. TF metodu elektronların faz uzayında homojen¹ dağıldığı hipotezine dayanmaktadır ve elektronlar bağımsız parçacıklar olarak düşünülür.

Sistemin toplam enerjisini oluşturan terimlerden biri elektron-elektron etkileşim enerjisidir ve sadece elektrostatik enerjiden kaynaklanır [56].

$$E_{es}[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.19)$$

kinetik enerji fonksiyoneli terimi ise

$$T[n(\vec{r})] = \int t[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.20)$$

¹ Tek tip, heryeri bir veya aynı, içerisinde farklılıklar taşımayan anlamlarına gelir.

şeklinde ifade edilir. $t[n(\vec{r})]$, $n(\vec{r})$ yoğunluklu etkileşmeyen elektronlar sisteminin kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli. Homojen elektron gazı için kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli,

$$t[n(\vec{r})] = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_f} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} dk \quad (2.21)$$

şeklinde verilir. Burada Fermi dalga vektörü

$$k_f = [3\pi^2 n(\vec{r})]^{1/3} \quad (2.22)$$

eşitliği ile verilir. Buradan,

$$C_k = \frac{3}{10m} \hbar^2 (3\pi^2)^{2/3} \quad (2.23)$$

olmak üzere kinetik enerji fonksiyoneli, Eş. 2.24 şeklinde verilir.

$$T[n(\vec{r})] = C_k \int [n(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r} \quad (2.24)$$

Elektronik sistemin toplam enerjisindeki son terim ise iyon-elektron arasındaki elektrostatik çekim enerjisidir. Dolayısıyla elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak sistemin toplam enerjisi,

$$E_{TF}[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + C_k \int n^{5/3}(\vec{r}) + \int n(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.25)$$

şeklinde yazılır. Burada

$$V(\vec{r}) = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (2.26)$$

iyonlardan kaynaklanan statik Coulomb potansiyelidir. Elektronların sayısının sabit olduğu varsayıldığında yani,

$$N = \int n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.27)$$

ile verilen yoğunluğa göre $E[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli varyasyon metodu kullanılarak minimize edilebilir.

$$\delta \left\{ E[n(\vec{r})] - \lambda \left(\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (2.28)$$

varyasyonu alındığında Thomas-Fermi denklemi,

$$\frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{5}{3} C_k \int n^{2/3}(\vec{r}) + V_{ext} - \lambda = 0 \quad (2.29)$$

şeklinde elde edilir [54].

Thomas-Fermi teorisinde kinetik enerjinin, konum uzayının birim hacim elemanına karşılık gelen bir Fermi küresini dolduran elektron yoğunluğuna göre tanımlanması, değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin eksikliği bu teorinin doğruluğunu sınırlamıştır ve bu modelin ancak basit atomik sistemler için anlamlı sonuç verebilmesine neden olmuştur.

1930 yılında değiş-tokuş enerjisi Dirac tarafından TF yaklaşımına eklendi. Thomas-Fermi-Dirac (TFD) teorisinde, elektronik sistemin toplam enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak,

$$E_{TFD}[n(\vec{r})] = E[n(\vec{r})] - \frac{3}{4} C_e \int n^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.30)$$

şeklinde yazılır [61, 62]. Bu denklemin sağ tarafındaki ikinci terim Dirac değişim terimi olarak adlandırılan değiş-tokuş enerjisidir ve C_e pozitif bir sabittir. TFD teorisi pek çok uygulamada tam doğru sonuçlar vermemiştir. Bunun en önemli nedeni kinetik enerjinin

temsilinden kaynaklanmakta olup, ayrıca değiş-tokuş enerjisinden ve elektron korelasyonu'nun tümünden ihmal edilişı bunun nedenleri arasındadır [44, 54].

2.4.2. Hohenberg ve Kohn (HK) teoremleri

1964 yılında Hohenberg ve Kohn [51] homojen olmayan elektron gazının taban durumunu bulmak için YFT'yi geliştirmişlerdir. Bu teoreme göre genel bir dış $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyeli içinde etkileşen N-elektron sistemi için taban durum yoğunluğu $n(\vec{r})$, $V(\vec{r})$ 'yi belirler.

$$n(\vec{r}) \rightarrow V(\vec{r}) \quad (2.31)$$

HK teoreminde temel değişken olarak bir sistemin temel durum elektron yoğunluğu dikkate alınmaktadır. Sistemin taban durum özelliklerini belirleyen en önemli karakteristikler, temel durum elektron yoğunluğu ve E toplam enerjisidir. Böylece, bu yaklaşımda sistemin diğer bütün taban durum özellikleri, Hartree-Fock Teorisinde kullanılan tek electron dalga fonksiyonunun yerine temel durum elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak ifade edilir. Başka bir deyişlele, Hamiltoniyeni $n(\vec{r})$ belirlediğine göre Hamiltoniyenden türetilen her özelliği de $n(\vec{r})$ belirlemiş olur.

Bu teoriyi diğer teorilerden çekici yapan nedenler:

- Hesaplama açısından daha kolay,
- 3-boyutlu elektronik yoğunluk dağılımı $n(\vec{r})$ 'nin, 3N-boyutlu dalga fonksiyonuna göre daha kolay ele alınabilir olması,
- Sonsuz boyutlu periyodik sistemlerin yanı sıra çok sayıda atom içeren ve periyodik olmayan sistemlerin ele alınabilir olması şeklinde sıralanabilir.

M çekirdek ve N elektrondan oluşan bir sistem için, atomik birimler ($m = \hbar = e = 1$) cinsinden temel Hamiltonyen,

$$H = H_{el} + H_{nucl} \quad (2.32)$$

olarak yazılır. Burada,

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.33)$$

$$H_{nucl} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (2.34)$$

dır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre [35] eğer çekirdek uzayda hareketsiz ise kinetik enerjileri sıfırdır ve çekirdek-çekirdek itmelerinden dolayı potansiyel enerjileri sadece bir sabittir. Sonuç olarak Eş. 2.32'deki Hamiltonyen, H_{el} elektronik Hamiltonyene indirgenir. Böylece sistemin çözümü sadece elektronik dalga fonksiyonudur. sistemin toplam enerjisi,

$$E_{tot} = E_{el} + E_{nucl} \quad (2.35)$$

ile verilir. Burada E_{nucl} Eş. 2.34'deki terimdir ve bir sabit olarak görülür. Böylece bu yaklaşımda elektronik sistemin taban durum enerjisi,

$$E_{el} [V_{ext}, n(\vec{r})] = F [n(\vec{r})] + \int V_{ext} n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.36)$$

şeklinde yazılır. Burada $F [n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyoneldir ve Hohenberg-Kohn fonksiyonu olarak adlandırılır. Eş. 2.32'de doğru $n(\vec{r})$ kullanılır ise minimum taban durum enerjisi elde edilir.

$$F [n(\vec{r})] = T_0 [n(\vec{r})] + E_H [n(\vec{r})] + E_{xc} [n(\vec{r})] \quad (2.37)$$

Eş. 2.37'de, $T_0 [n(\vec{r})]$ etkilemeyen elektronlar sisteminin kinetik enerjisini, $E_H [n(\vec{r})]$ elektron-elektron etkileşme enerjisini ve son terim $E_{xc} [n(\vec{r})]$ ise $n(\vec{r})$ 'nin fonksiyoneli olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisini ifade eder [63].

2.4.3. Kohn-Sham (KS) denklemleri

1965 yılında, Kohn ve Sham [52] değişimsel yaklaşımda basit bir düzenleme yaparak Hamiltoniyen denklemini yeniden yazmışlardır. Bu denklem Kohn-Sham denklemi olarak adlandırıldı. Kohn-Sham denklemi zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir formudur. Aradaki fark; elektronların potansiyelinin, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmesidir. Elektron-iyon etkileşmesinden gelen katkı eklendiğinde elektron-elektron etkileşme potansiyeli, değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ve Hartree potansiyeli olarak iki gruba ayrılır.

Kohn-Sham Teoreminin amacı, Eş. 2.3 ile verilen Hamiltoniyen'i sağlayan çok elektron sistemini daha kolay çözülebilecek bir sistemle değiştirmektir. Bu nedenle gerçek sistem ile aynı elektron yoğunluğuna sahip yardımcı etkileşmeyen bir sistemin varlığını düşünerek etkileşen sistemin elektron yoğunluğunun, etkileşmeyen sistemin tek elektron dalga fonksiyonları cinsinden yazılabileceğini söylemişlerdir.

Eş. 2.36'da verilen bir dış potansiyelde sistemin taban durum enerjisi,

$$E_{el} \left[V_{ext}, n(\vec{r}) \right] = T_0 \left[n(\vec{r}) \right] + E_H \left[n(\vec{r}) \right] + E_{xc} \left[n(\vec{r}) \right] + \int V_{ext} n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.38)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $n(\vec{r})$ taban durum yük yoğunluğudur ve E_{el} 'i minimize eder. Eş. 2.36 ile verilen enerji fonksiyonelinin minimum özellikleri elektronların sabit konumlu durumuna bağlıdır. Toplam elektron sayısı,

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.39)$$

olmak üzere. Lagrange çarpanları yöntemini [64] kullanarak

$$E_{el} \left[V_{ext}, n(\vec{r}) \right] - \mu N \quad (2.40)$$

ifadesini elde ederiz. Burada μ Lagrange parametresidir. Kohn-Sham teorisinin sistemin taban durumunu belirlemesi gerektiğinden Eş. 2.39 ifadesinin varyasyonu sıfıra eşitlenerek

$$\frac{\delta \left\{ E_{el} \left[V_{ext}, n(\vec{r}) \right] - \mu N \right\}}{\delta n(\vec{r})} = 0 \quad (2.41)$$

sonucu bulunur. Eş. 2.38'yi kullanılarak Eş. 2.42'yi elde ederiz.

$$\frac{\delta T_0 \left[n(\vec{r}) \right]}{\delta n(\vec{r})} + V_{KS} \left[n(\vec{r}) \right] = \mu \quad (2.42)$$

Burada V_{KS} , Kohn-Sham potansiyelini temsil etmektedir. V_{KS} ; dış potansiyeli, Hartree potansiyelini ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelin toplamıdır.

$$V_{KS} \left[n(\vec{r}) \right] = V_{ext} \left[n(\vec{r}) \right] + V_H \left[n(\vec{r}) \right] + V_{xc} \left[n(\vec{r}) \right] \quad (2.43)$$

Burada Hartree potansiyeli ve değiş-tokuş korelasyon potansiyeli aşağıdaki gibi verilir.

$$V_H \left[n(\vec{r}) \right] = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{\left| \vec{r} - \vec{r}' \right|} d\vec{r}' \quad (2.44)$$

$$V_{xc} \left[n(\vec{r}) \right] = \frac{\delta E_{xc} \left[n(\vec{r}) \right]}{\delta \left[n(\vec{r}) \right]} \quad (2.45)$$

Eş. 2.41'in çözümü etkileşmeyen elektronların varyasyonel dalga fonksiyonları için tek parçacık Schrödinger denklemlerinin çözümlerine eşdeğerdir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS} \left[n(\vec{r}) \right] \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.46)$$

Eş. 2.46'da E_i ve $\Psi_i(\vec{r})$ etkileşmeyen tek parçacığın dalga fonksiyonu ve enerji özfonksiyonudur. Taban durum yoğunluğu

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \left| \Psi_i(\vec{r}) \right|^2 \quad (2.47)$$

şeklinde verilir. Bu denklem özuyumu gerektirmektedir ve özuyuma ulaşıldığı zaman $T_0[n(\vec{r})]$ aşağıdaki gibi türetilir.

$$T_0[n(\vec{r})] = \sum_i \left\langle \Psi_i \left| E_i - V_{KS}[n(\vec{r})] \right| \Psi_i \right\rangle \quad (2.48)$$

Sistemin taban durumu özelliklerinin taban durum yoğunluğunun fonksiyoneli olarak formüle edilmesine rağmen, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini içeren E_{xc} tam olarak bilinmemektedir. E_{xc} etkin olarak kullanılan iki yaklaşım ile ifade edilmektedir. Bunlar Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)¹ ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımıdır (GGY)² [51, 52, 63].

2.4.4. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)

Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremleri çok parçacık Schrödinger denklemini tek parçacık Schrödinger denklemlerine indirgemesine ve etkin potansiyeli elektronik yoğunluğun bir fonksiyonu olarak yazmasına rağmen değiş-tokuş korelasyon enerjisi kısmı hala sorundur. Yerel yoğunluk yaklaşımını (YYY) kullanarak değiş-tokuş enerjisini ve korelasyon enerjisini (E_{xc}) elde edebiliriz. Bu yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı kabul edilir. Başka bir söyleyişle bu yaklaşım homojen elektron gazı için kullanılır ve elektron yoğunluğu uzay boyunca sabit sayılır. Bu sınır şartına göre elektron yoğunluğu oldukça yavaş değişir.

Bu yaklaşıma göre bir katı maddenin toplam değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. YYY'da değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli,

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] &= \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{unif}[n(\vec{r})] d^3\vec{r} \\ &= \int n(\vec{r}) \left[\varepsilon_x^{unif}[n(\vec{r})] + \varepsilon_c^{unif}[n(\vec{r})] \right] d^3\vec{r} \end{aligned} \quad (2.49)$$

¹ LDA-Local Density Approximation

² GGA-Generalized Gradient Approximation

şeklinde verilir. Ve potansiyel ise

$$V_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})]}{\delta [n(\vec{r})]} = \varepsilon_{xc}^{unif}[n(\vec{r})] + \frac{n(\vec{r})\delta \varepsilon_{xc}^{unif}[n(\vec{r})]}{\delta [n(\vec{r})]} \quad (2.50)$$

şeklinde ifade edilir. buradaki $\varepsilon_{xc}^{unif}[n(\vec{r})]$ uzaysal olarak homojen bir $n(\vec{r})$ yoğunluğuna sahip olan elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve iki kısma ayrılır. Homojen elektron gazının değiş-tokuş enerjisi analitik olarak Dirac [62] metoduyla hesaplanmıştır. Değiş-tokuş enerji Eş. 2.51 ile belirlenir.

$$E_x^{LDA}[n(\vec{r})] = -c_x \int n^{4/3}(\vec{r})$$

ve $c_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$ (2.51)

Parçacık başına düşen YYY değiş-tokuş enerjisi,

$$\varepsilon_x^{unif}[n(\vec{r})] = -c_x \int n^{1/3}(\vec{r}) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s} \quad (2.52)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(\vec{r})} \right)$ bir elektron yükünü içeren kürenin yarıçapıdır.

$\varepsilon_c^{unif}[n(\vec{r})]$ korelasyon kısmı için ise tam değerler mevcuttur ve Quantum Monte Carlo (QMC) hesaplamalarında Ceperly ve Alder tarafından verilmiştir [65, 66]. Genelde kullanılan yöntem, Perdew ve Zunger tarafından kuruldu [67, 68]. Spin polarize olmayan sistemler için Perdew ve Zunger'in parametrizasyonu Hatree biriminde Eş. 2.53'de verilmiştir.

$$\varepsilon_x = -\frac{0,4582}{r_s} \quad (2.53)$$

$$\varepsilon_c = \begin{cases} -0,0480 + 0,031 \ln r_s & , \quad r_s \geq 1 \\ -0,0116 r_s + 0,002 r_s \ln r_s & , \quad r_s < 1 \end{cases}$$

Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ise,

$$V_{xc} \left[n(\vec{r}) \right] = E_{xc} \left[n(\vec{r}) \right] - \frac{r_s}{3} \frac{dE_{xc} \left[n(\vec{r}) \right]}{dr_s} \quad (2.54)$$

şeklinde ifade edilir [44].

Homojen sistemler için YYY'nin oldukça doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. Temel durum özellikleri (örgü sabiti, bulk modülü v.b.) iyi bir şekilde açıklar. Ayrıca band hesaplamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [69]. YYY'nin başarısının yanı sıra eksiklikleri de vardır ve bunun sebebi bazı malzemelerde yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olmasıdır. Bu yüzden çok sayıda yerel olmayan yaklaşımlar da bulunulmuştur.

2.4.5. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY)

YYY'da elektron yoğunlunun yavaş değişmesini bir şart olarak alınmıştı. Oysa moleküller içinde yoğunluk oldukça yavaş olarak değişmemektedir. Bu yüzden YYY fonksiyonlarının ötesinde bir yaklaşım fonksiyonu gereklidir. Uzaysal yoğunluk değişimini işlemlere dahil eden yaklaşımlara GGY denir. Bu yaklaşım diğer yaklaşımlar içinde daha doğru sonuçlar verir. GGY sistemlerin örgü sabitlerini, temel durum özelliklerini doğru bir şekilde bulup bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi iyi tahmin eder [70]. GGY sayesinde yeni fonksiyonlar geliştirilmiştir. Bu yaklaşım açıkça elektron yoğunluğu eğrisi üzerinde değiş-korelasyonunun bağılılığıdır¹. Bu işlemler için pek çok araştırmacı tarafından kurallar geliştirildi. Ancak en iyi GGY yaklaşımı üzerinde bir fikir birliği yoktur [65, 67, 71-74].

Moleküller, homojen elektron gazı değildirler ve çekirdek yakınında şiddetlenen ve elektronların homojen olmayan dağılımlarını içerir. Homojensizliği en iyi şekilde tanımlamamız gerekir. Yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimini alarak, yoğunluğun değişim hızını bulabiliriz. Bu yaklaşımda spin polarize olmayan sistemler için değiş-tokuş korelasyon enerjisi Eş. 2.55 ile ifade edilir.

$$E_{xc}^{GGA} \left[n(\vec{r}) \right] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{GGA} \left[n(\vec{r}) \right] F_{xc} \left[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}) \right] d^3 \vec{r} \quad (2.55)$$

¹ Her değiş-tokuş fonksiyonu herhangi bir korelasyon fonksiyonuyla birleştirilebilir.

Burada F_{xc} boyutsuz bir nicelik olan değiş-tokuş iyileştirme faktörüdür¹. Bu iyileştirme faktörü tek değildir ve araştırmacılar tarafından çeşitli türleri önerilmiştir.

Genellikle kullanılan GGY fonksiyonları arasında:

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

sayılabilir.

YYY'nin üzerine olası gelişmeler sağlayabilir düşüncesiyle YFT hesaplarında GGY'nin kullanımı giderek artmaktadır. GGY, genellikle toplam enerjinin tanımlanması, iyonizasyon enerjisi, atomların elektron eğilimi, moleküllerin atomizasyon enerjileri ve katıların özelliklerini geliştirmede kullanılır. Bundan başka GGY, frekans ayrışması için deneyle tutarlı aktivasyon enerjisi elde etmede çok önemlidir.

Genel olarak YYY yaklaşımında bağ enerji değerleri ve bulk modülü deneysel değerlerden büyük, örgü sabiti değerleri ise deneysel değerlerden küçük sonuçlar vermektedir. Katılarda ve moleküllerde GGY hesaplarında bağ uzunlukları ve örgü sabitleri deneysel sonuçlardan büyük, bulk modülü ise küçük çıkmaktadır. YYY ve GGY basit metallerin bant yapılarını deneylere çok yakın bulmasına rağmen, yarıiletkenlerde hem YYY, hem de GGY uygulandığında bant aralığı deneysel değerden düşük hesaplanmaktadır.

¹ Enhancement factor

2.5. Tüm Elektron Metodu

Bir atomu, çekirdek, kor elektronları ve değerlik (valans) elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünebiliriz [75]. Kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir ve genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon koru denilir. Elektron-iyon etkileşmelerinde değerlik elektronları ve iyon korları arasındaki potansiyel, bir dış potansiyel (V_{ext}) olarak tanımlandı. V_{ext} 'in çözümü için iki metot tanımlanabilir. Bunlar, Tüm elektron metodu ve Pseudo-potansiyel metodudur.

Tüm electron metodu Linearized-Muffin-Tin Orbitals (LMTO) ve Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FLAPW) metotları olarak ikiye ayırabiliriz. Her iki metotta elektron-iyon etkileşmesinde coulomb potansiyeli dikkate alınır. Buna rağmen metotlar dalga fonksiyonunu farklı verir. LMTO metodunda, Wigner-Seitz hücresinin hacmiyle aynı hacimdeki küreler yer değiştirir ve dalga fonksiyonu boş küresel bölge içinde ve bölge üzerinde atomik orbital çiftlerinin toplamı olarak yazılır. Kürenin yarıçap değeri $\sum_l S_l^3 = NS_{ws}^3$ şartıyla belirlenir. Burada hücre içindeki N atom üzerinden toplam alınır.

LMTO metodu metaller ve yarıiletkenlerin elektronik ve taban durum özelliklerinin belirlenmesinde iyi sonuçlar vermiştir ve formalizmi basit bir metottur [76].

FLAPW metodu Wimmer tarafından çok iyi tanımlanmıştır [77]. Metot küresel atomik orbitaller içinde küresel harmonikleri kullanır. Ayrıca atomik orbitaller dışında da çok sayıda küresel düzlem dalgalar kullanır. FLAPW metodu kullanılarak deneysel sonuçlar ile iyi bir uyum elde edilmiştir. Fakat LMTO metodundaki gibi oldukça yanlış kuvvet hesaplamalarından dolayı sıkıntı çekilmiştir [63].

2.6. Düzlem Dalga Pseudo-Potansiyel Metodu

Pseudo-potansiyel metodu ilk olarak 1966'da Harrison [78] tarafından ve onun devamında 1970'de Cohen ve Heine'nin ortak çalışmasında [79] ortaya çıkmıştır. Bu kısımda pseudo-potansiyel (PP), Bloch teoremi ve düzlem dalga baz setleri kısaca açıklanıp bazı önemli noktalarından bahsedilecektir.

2.6.1. Bloch teoremi

Bloch teorisi, ilk defa Felix Bloch tarafından önerilmiştir [80]. Teoriye göre bir Bloch dalgası ya da durumu, periyodik potansiyel içerisinde bulunan bir parçacığa ait dalga fonksiyonudur. Teori böyle bir sisteme ait olan özvektörlerin bir düzlem dalga fonksiyonuyla bir periyodik fonksiyonun (periyodik Bloch fonksiyonu) $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ çarpımından elde edilebileceğini söyler [81]. Periyodik bir sistem içinde elektronik dalga fonksiyonu Bloch teoremine göre,

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.56)$$

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

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.57)$$

bir fonksiyondur. Bu formüller her hangi bir $\vec{R}$ vektörü içindir. Eş. 2.57'deki şart, Eş. 2.56'da yerine yazılırsa, Eş. 2.58 elde edilir.

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (2.58)$$

Bunlara karşılık gelen enerji özdeğerleri $\varepsilon_n(k) = \varepsilon_n(k + K)$, ters örgü vektörünün K vasıtasıyla periyodiklik kazanır. n indeksine karşılık gelen her bir enerji k dalga vektörü ile sürekli değişir ve band indeksi n ile tanımlanan bir enerji bandı şeklini alır. Verilen bir n değerine karşılık gelen özdeğerler k da periyodiktir; $\varepsilon_n(k)$ ya ait tüm kesikli değerler ters örgünün ilk Brillouin bölgesindeki k -değerleri içerisinde yerlerini alırlar.

2.6.2. Düzlem dalga gösterimi

Düzlem dalgalar periyodik katıların hesabı için idealdır ve *ab-initio* kodlarında düzlem dalgalar baz setleri olarak kullanılır. Elektronik durumların fiziksel bir portresini elde

etmek için düzlem dalgalar normal uzaya veya ters uzaya transfer edilmelidir. Bu işlem Fourier dönüşümleri ile oldukça verimli şekilde yapılabilir. Block teoremine göre periyodik bir sistem içinde elektronik dalga fonksiyonu Eş. 2.56'da verilmiştir.

Düzlem dalga gösterimi,

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n\vec{k},\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.59)$$

şeklinde verilebilir. Burada Ω ilkel birim hücrenin hacmi ve $\vec{G}$ ters-örgü uzay vektörüdür. Eş. 2.59'de $u_{n\vec{k}}$ dalga fonksiyonun farklı karmaşık Fourier setleridir. Katsayılar ters dönüşüm yardımıyla bulunabilir ve bu katsayılar elektronu tanımlamakta kullanılır.

$$C_{n\vec{k},\vec{G}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int u_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.60)$$

Ters uzayda bir düzlem dalganın kinetik enerjisi,

$$T_n = -\frac{1}{2} \langle u_{n\vec{k}} | \nabla^2 | u_{n\vec{k}} \rangle = \frac{1}{2\Omega} \sum_{\vec{G}} |k + \vec{G}|^2 |C_{n\vec{k}}|^2 \quad (2.61)$$

şeklin ifade edilir. Düzlem dalga baz seti, sadece belirli kesme enerjisinden (E_{cut}) daha küçük kinetik enerjiye sahip olan düzlem dalgaları içerecek şekilde kesilebilir. Başka bir deyişle baz setlerinin boyutları E_{cut} enerjisiyle tanımlanır ve bu Eş. 2.62'deki şartını sağlar.

$$\frac{1}{2} |k + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.62)$$

Düzlem dalga baz setinin sonlu bir kesme enerjisi değerinde kesilmesi hesaplanan toplam enerjide bir hataya neden olacaktır. Bu durumda kesme enerji değeri artırılarak hata miktarı azaltılabilir. Teorik olarak, hesaplanan toplam enerji yakınsak bir değer alınca kadar kesme enerjisi artırılmalıdır.

2.6.3. Pseudo-potansiyel metodu (PP)

Bloch teoremi elektronik dalga fonksiyonlarının, düzlem dalga setlerini kullanarak açılabilirliğini ifade etmesine rağmen, sıkıca bağlı kor elektronlarını açmak ve kor bölgesindeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonlarının hızlı titreşimlerini takip etmek için çok fazla sayıda düzlem dalgaya ihtiyaç duyulur. Bu durumda, kor elektronlarının dalga fonksiyonlarını düzlem dalga bazlarının toplamı şeklinde yazmak iyi bir yaklaşım değildir. Tüm elektron hesaplarını gerçekleştirmek için oldukça geniş bir düzlem dalga baz setine ihtiyaç duyulacaktır ve elektronik dalga fonksiyonlarını hesaplamak için de fazlasıyla uzun bir hesaplama zamanına ihtiyaç duyulacaktır.

Kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir kristal düşünelim. Pseudo-potansiyel yaklaşımı, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde kor elektronlarını yok sayarak sadece değerlik elektronları ile ilgilenir ve böylece elektron sayısı az olduğu için çok daha az sayıda düzlem dalga baz seti kullanarak elektronik dalga fonksiyonlarının açılabilmesine izin verir [79, 82-84]. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için aşağıdaki gibi bir Schrödinger denkleminde yararlanılabilir.

$$H\Psi = \epsilon\Psi \quad (2.63)$$

Sistemin hamiltoniyeni,

$$H = T + V_A \quad (2.64)$$

şeklinde verilir. Burada T sistemin kinetik enerjisi ve V_A çekirdekten kaynaklanan çekici potansiyelidir. Eş. 2.63'te Ψ gerçek dalga fonksiyonu ise, değerlik elektronlarından gelen ve etkisi az olan bir Φ fonksiyonu ve iyon korlarından kaynaklanan Φ_c fonksiyonlarının toplamı,

$$\Psi = \Phi + \sum_c b_c \Phi_c \quad (2.65)$$

şeklinde olarak yazılabilir [75]. b_c , Ψ ve Φ_c 'nin birbirine ortagonal olması durumunda belirlenir. Bu şart Eş. 2.66 ile verilmiştir.

$$\langle \Psi | \Phi_c \rangle = 0 \quad (2.66)$$

Eş. 2.66 ve Eş. 2.65, Eş. 2.63'de yazılırsa sistemin Schrödinger denklemi,

$$H\Phi + \sum_c (\varepsilon - E_c) |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle = \varepsilon \Phi \quad (2.67)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada E_c kor durumlarının özdeğeridir. Bu denklemi aşağıdaki gibi elde edebiliriz.

$$(H + V_R)\Phi = \varepsilon \Phi \quad (2.68)$$

Burada V_R , kor elektronlardan kaynaklanan itici bir potansiyel operatörüdür. Eş. 2.64'nı Eş. 2.68'te yazarsak,

$$(T + V_{ps})\Phi = \varepsilon \Phi \quad (2.69)$$

elde edilir. Eş. 2.69'in çözümünde düzlem dalga baz setleri ve düzgün dalga fonksiyonları kullanılır. Phillips ve Kleinman [83] pseudo-potansiyel operatörünü,

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (2.70)$$

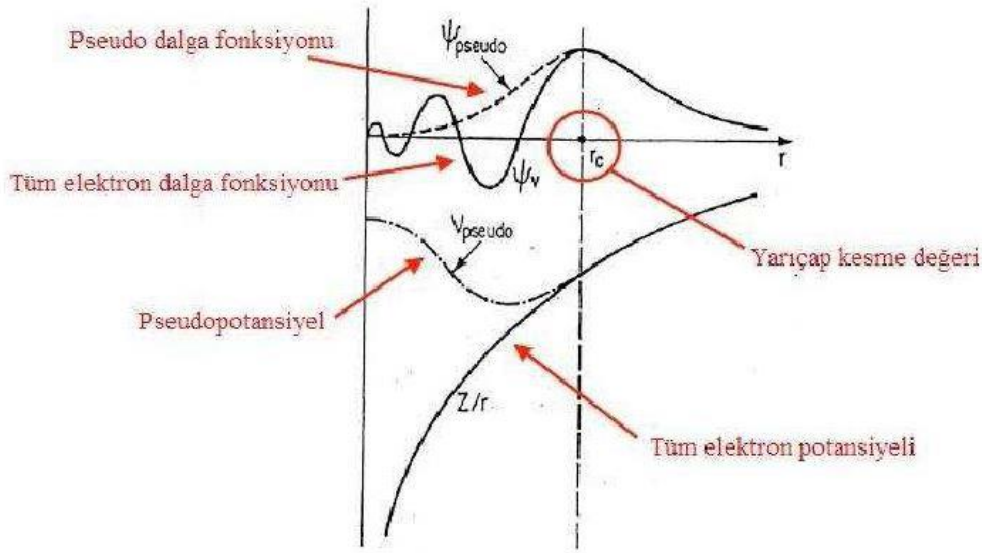
şeklinde göstermiştir. V_{ps} zayıf ve düzgün potansiyel operatörü veya pseudo-potansiyel olarak adlandırılır. Bu potansiyel itici potansiyel V_R ve çekici potansiyel V_A arasındadır. V_{ps} kısa menzilli bir potansiyeldir ve dalga fonksiyonu hesaplamalarında tercih edilir. Burada Φ' ye de pseudo dalga fonksiyonu denir.

Böylece bu yaklaşımda, valans elektronları gerçek dalga fonksiyonları, pseudo dalga fonksiyonlarıyla ve güçlü iyonik potansiyel de daha zayıf bir pseudo-potansiyel ile yer değiştirir. Tüm elektron metoduyla pseudopotansiyel metodu Şekil 2.1'de kıyaslanmıştır.

Dikkat edilirse valans elektronları dalga fonksiyonları, çekirdeğin yakınında bulunan bölgede (kor elektronları ile doldurulan bölge), etkin iyonik potansiyel nedeniyle hızlı titreşirler. Bu hızlı titreşimler, kor elektronları dalga fonksiyonları ile valans elektronları dalga fonksiyonları arasındaki ortogonalliği koruyacak şekildedir. Pseudo-potansiyel ideal olarak yapılandırıldığında, pseudo dalga fonksiyonlarının saçılma özellikleri ve faz

kaymaları, valans elektronları dalga fonksiyonları için iyonların ve kor elektronlarının saçılma özellikleriyle aynı olur. Kor bölgesinin dışında iki potansiyel aynıdır ve saçılmayı ayırt etmek zordur. Bu bölgede iki dalga fonksiyonları da birbirinin aynısıdır.

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi gerçek potansiyel sonsuzda yakınsarken, pseudo-potansiyel daha çabuk yakınsamaktadır. Bu sebeple dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir [85].



Şekil 2.1. Tüm elektron potansiyel ve pseudo-potansiyel ile dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi

3. TEMEL TEORİK BİLGİLER

3.1. Kristal Yapıları

Kristal yapıya sahip olan katılarda atomların birbirlerine göre konumları tekrarlı bir düzen içerir. Başka bir deyişle kristal, atomların üç boyutlu ve belirli düzende dizilmesiyle meydana gelir [33, 86-88]. Atom merkezlerinin koordinatları uzayda işaretlendiğinde tekrarlayan nokta kümelerinden oluşan bir kefes yapısı elde edilir. Bu yapı kristal kafesi veya örgü olarak adlandırılır [89]. Nokta kafeslerin¹ tekrarlabılır olması, onları tanımlayabilecek olan birim hücre² (Şekil 3.1) olarak adlandırılan basit geometrilere indirgenmelerine olanak sağlar. Üç boyutlu bir kristalde örgü, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Buna göre $\vec{r}$ konumlu bir yerdeki atomdan baktığımızda kristalin görünümü nasıl ise, $\vec{r}'$ konumlu bir yerde de aynı olur ve konum vektörü,

$$\vec{r}' = \vec{r} + (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) \quad (3.1)$$

şeklindeir. Buradaki n_1 , n_2 ve n_3 tamsayılar, $(n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3)$ ise öteleme vektörüdür [86]. Öteleme, kristallerin önemli bir özelliğidir. Tüm öteleme seti uzayda bir örgü oluşturur ve bu uzaydaki bir örgü öteleme operasyonu

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (3.2)$$

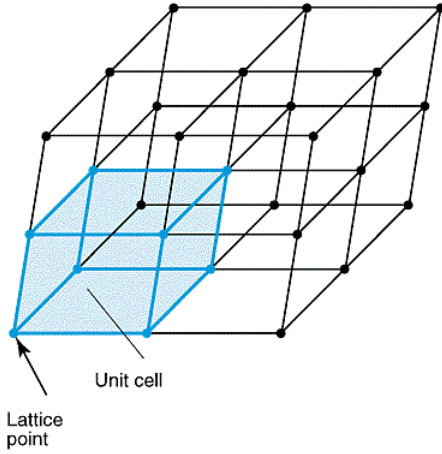
ile gösterilen bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Eş. 3.1 ile tanımlanan $\vec{r}'$ noktaları örgü kümesidir. Kristali iki ayrı parçadan meydana gelmiş gibi düşünebiliriz, örgü ve baz. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bu bazın uzayda tekrarlanması ile kristal oluşur. Sembolik olarak,

Kristal yapı = örgü+baz

şeklinde ifade edilebilir.

¹ Lattice point

² Unit cell



Şekil 3.1. Birim hücre

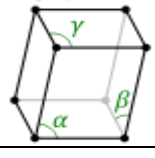
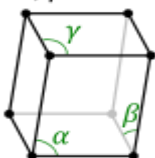
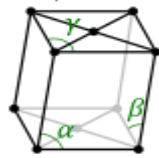
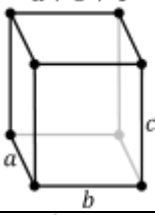
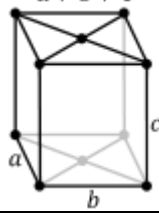
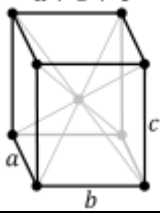
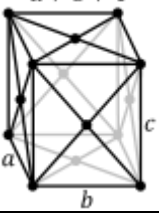
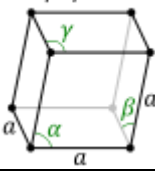
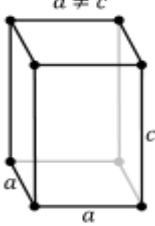
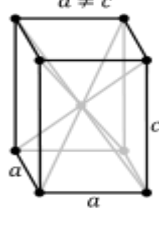
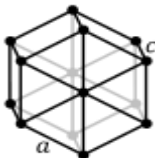
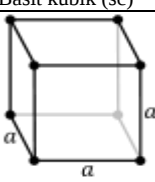
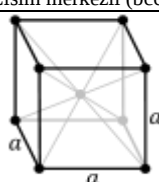
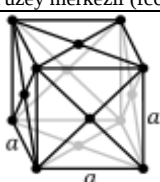
$\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ ilkel eksenleriyle tanımlanan paralelkenar prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlayarak tüm uzayı doldurur. Bu hücre aynı zamanda minimum hacimli hücredir ve bu hacim aşağıdaki gibi ifade edilebilir [86].

$$V_c = \left| \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \right| \quad (3.3)$$

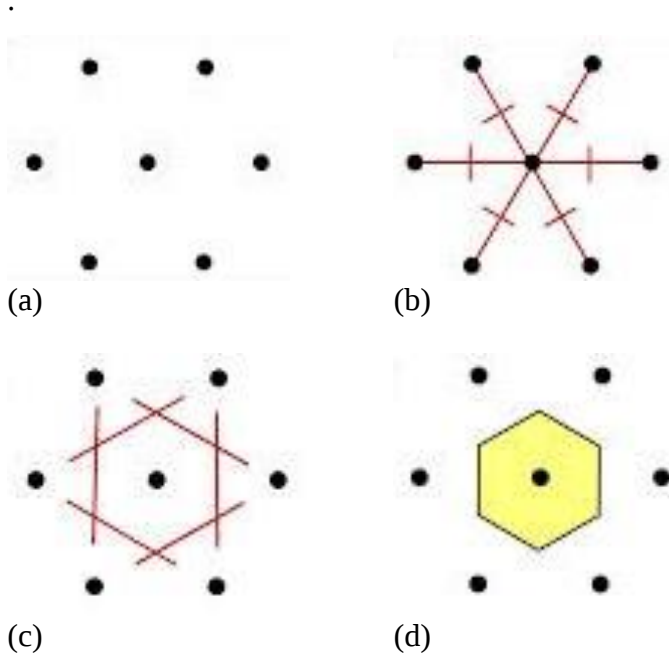
Kristal eksenlerini oluşturan $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ vektörleri birbirlerine dik olabildikleri gibi aralarında farklı açılarda bulunabilir. Bu vektörlerin uzunlukları ile aralarındaki açılar belirli bir kristalin özelliklerini ortaya koyar.

Kristalitenin keşfi maden ve mineral bilimine dayanmaktadır. Kristalitenin keşfi, metal, metal oksit ve hidratların mineral halde olduğunun keşfini takip etmiştir. Kristaller ve kristallerin belirli bir oryantasyonda olduğu İngiliz mineralog William Hallowes Miller tarafından 1832 yılında bulunmuştur [90, 91]. Miller mineralleri incelerken, belirli bir ufacık yapının sürekli tekrar ettiğini fark etmiştir. Bu en küçük tekrarlayan yapıya birim hücre demiştir ve bu birim hücrelerin üç boyutlu olarak kendini tekrarlamasıyla katıda bir düzen oluştuğunu ortaya koymuştur. Ayrıca bu birim hücrelerin karakteristik özellikleri vardı ve her biri farklı minerallere aittir. Miller, hangi mineralin hangi kristal yapıya sahip olduğunu bildiğinden, mineralın taşhisi çok çabuk yapabiliyordu. Miller'in çalışmalarından etkilenen Auguste Bravais 1850 yılında yayınladığı makalesi ile yedi adet temel birim hücreyi (Çizelge 3.1) ve bunların mineralden minerale değişmediğini sadece birim hücrenin bir veya başka ölçülerinin değiştiğini ortaya koydu [92, 93].

Çizelge 3.1. Yedi kristal sistemi ve bunların Bravais örgü örnekleri [94]

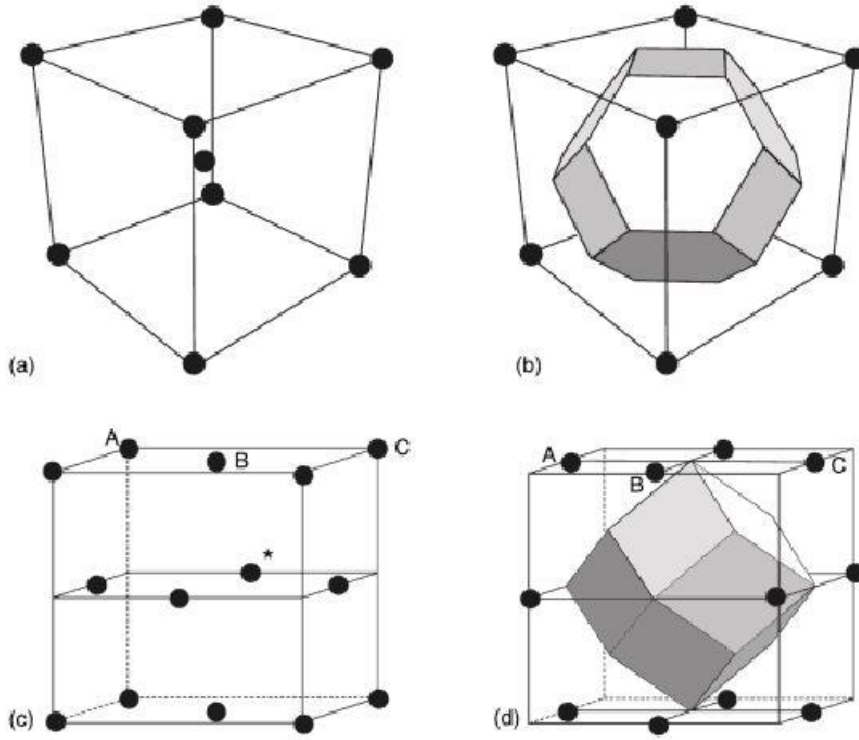
Kristal sistemi (7 Adet)	Bravais kafesi (14 Adet)			
1. Triklilik	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
2. Monoklinik	Basit $\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	Basit, taban merkezli $\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 		
3. Ortorombik	Basit $a \neq b \neq c$ 	Taban merkezli $a \neq b \neq c$ 	Cisim merkezli $a \neq b \neq c$ 	Yüzey merkezli $a \neq b \neq c$ 
4. Rombohedral	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 			
5. Tetragonal	Basit $a \neq c$ 	Hacim merkezli $a \neq c$ 		
6. Hegzagonal				
7. Kübik	Basit kübik (sc) 	Cisim merkezli (bcc) 	Yüzey merkezli (fcc) 	

Wigner-Seitz hücresi başka bir birim hücre türüdür. Bu hücre, paralel yüzlü birim hücresinin bir alternatifi olarak çok sık kullanılır. Bu hücrede her bir noktanın merkeze uzaklığı, herhangi bir başka noktaya olan uzaklığından daha kısa ve örgü noktalarından biri hücrenin merkezinde bulunur. Bu hücreyi kurmak için, merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına bir çizgi çizilir. Bunun ardından her çizginin orta dikmeleri çizilir. En küçük kapalı alanın oluşturduğu bölge Wigner- Seitz hücresi olarak bilinir [95]. Şekil 3.2 iki boyutlu bir örgü için hücresinin elde edilış yöntemini açıklamaktadır [86, 96].



Şekil 3.2. Wigner-Seitz ilkel hücresinin gösterimi. (b) merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına bir çizgi çizilir. (c) Her çizginin orta dikmeleri çizilir. (d) En küçük kapalı alanın oluşturduğu bölge Wigner- Seitz hücresi olarak bilinir

Üç boyutta Wigner-Seitz hücresi örnekleri Şekil 3.3’de verilmiştir. Merkezi noktadan itibaren çizilen öteleme vektörlerinin orta dikme düzlemlerinin kapattığı bölgeye üç boyutta Wigner-Seitz hücresi denir. Wigner-Seitz hücresi hesaplamalarda, bir merkez örgü noktasına en yakın noktaların oluşturduğu çok özel ve tek hücre olması ve ilkel ötelemelerin seçiminden bağımsız olup Bravais örgünün tüm simetri özelliklerine sahip olduğu için çok faydalı olur.



Şekil 3.3. Üç boyutta Wigner-Seitz hücresi (a) cisim merkezli kübik yapı (bcc) (b) cisim merkezli kübik yapının Wigner-Seitz hücresi (c) yüzey merkezli kübük örgü (fcc) (Wigner-Seitz hücresi için merkez örgü noktaları) (d) yüzey merkezli kübik yapının Wigner-Seitz hücresi [96]

3.2. Ters Örgü Vektörleri¹

$\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ vektörleriyle belirlenmiş bir kristal örgü, bütün geometrik özellikleri aynı kalacak şekilde bir ters örgü ile ifade edilebilir. Peryodik yapıların analitik olarak incelenmesinde ters örgü önrmli bir rol oynar. Ayrıca ters örgü bir kristalin elektronik ve titreşim özelliklerinin incelenmesi için gerekli olan dalga vektörlerinin bulunmasını sağlar [86]. Ters örgü denilmesinin sebebi, bu örgüye ait temel örgü vektörlerinin biriminin gerçek uzaydaki vektörlerin biriminin tersi olmasıdır. bir kristaldeki elektronların hareketi genellikle hem gerçek uzayda hem de ters uzayında tanımlanır. Ters örgü işlemleri kolaylaştırmak için tanımlanan ve çok sık kullanılan bir ifadedir.

Her birim hücresindeki elektron yoğunluğu aynı olan bir kristali tanımlayan herhangi bir $f(\vec{r})$ fonksiyonu periyodikliğe bağlıdır ve aynı öteleme vektörleri ile kendini tekrarlar.

¹ Reciprocal lattice vector

$f(\vec{r})$ fonksiyonu,

$$f(\vec{r} + \vec{T}(n_1, n_2, \dots)) = f(\vec{r}) \quad (3.4)$$

şeklinde yazılır. Burada $\vec{T}$ bir öteleme vektörüdür. $\vec{q}$ dalga vektörlü Fourier bileşenleri yardımı ile böyle periyodik fonksiyonlar Fourier dönüşümüne açılabilirler. Fourier bileşenleri, periyodik $\Omega_{kristal}$ kristal hacmi $N_{hücre} = N_1 \times N_2 \dots$ şeklinde sınırlanırsa oluşan formüller çok basitleşir. Bu nedenle her bir bileşen Born-Von Karmen [97] periyodik sınır şartlarını sağlaması gerekir.

$$e^{(i\vec{q} \cdot N_1 \vec{a}_1)} e^{(i\vec{q} \cdot N_2 \vec{a}_2)} \dots = 1 \quad (3.5)$$

Her bir ilkel $\vec{a}_i$ vektörü için $\vec{q}$,

$$\vec{q} \cdot \vec{a}_i = 2\pi \frac{tam}{N_i} \quad (tam = n_i, n_i = 0, 1, 2, \dots, N_i - 1) \quad (3.6)$$

sağlayan vektörler setine sınırlanmış olur. Kristal hacmi ($\Omega_{kristal}$) çok büyükse, son ifade sınır şartlarının seçiminden bağımsız olur. Fourier dönüşümü,

$$f(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega_{kristal}} \int_{\Omega_{kristal}} f(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (3.7)$$

olarak tanımlanabilir ve öteleme vektörlerini eklemekle Eş. 3.8 gibi olur.

$$\begin{aligned} f(\vec{q}) &= \frac{1}{\Omega_{kristal}} \sum_{n_1, n_2, \dots} \int_{\Omega_{kristal}} f(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} + \vec{T}(n_1, n_2, \dots))} d\vec{r} \\ &= \frac{1}{N_{hücre}} \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{i\vec{q} \cdot \vec{T}(n_1, n_2, \dots)} \frac{1}{\Omega_{kristal}} \int_{\Omega_{kristal}} f(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Bütün $\vec{T}(n_1, n_2, \dots)$ ötelemeleri için, orta sıradaki tüm örgü noktaları üzerinden alınan toplam $\vec{q} \cdot \vec{T}(n_1, n_2, \dots) = 2\pi \times tam$ dışındaki tüm $\vec{q}$ lar için sıfır olur. $\vec{T}$ ve $\vec{a}_i$ ilkel

ötelemenin tam katları olduğu için $\vec{q} \cdot \vec{a}_i (n_1, n_2, \dots) = 2\pi \times tam$ yazılır. Ters örgüyü, $\vec{q}$ 'nın bu şartını sağlayan Fourier bileşenleri seti oluşturur. İlkel öteleme vektörleri ($\vec{a}_i$) 'nin ters vektörleri $\vec{b}_i$ olarak alındığından ($i = 1, \dots, d$)

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.9)$$

şartını sağlamaktadır. Fakat $f(\vec{r})$ 'ın sıfırdan farklı bir Fourier bileşeni yani $\vec{q} = \vec{G}$ sağlar. Burada $\vec{G}$, ters örgü uzayının örgü vektörüdür:

$$\vec{G}(m_1, m_2, \dots) = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + \dots \quad (3.10)$$

Burada m_i , $i = 1, 2, \dots, d$ tamsayılarıdır. Periyodik fonksiyonun Fourier dönüşümü her bir $\vec{G}$ için,

$$f(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_{kristal}} \int_{\Omega_{kristal}} f(\vec{r}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (3.11)$$

şeklinde yazılır. Aynen a_{ij} matrisinde olduğu gibi bir kare matris $b_{ij} = (b_i)_j$ şeklinde tanımlanırsa ilkel vektörler birbirlerine aşağıdaki gibi bağlı olurlar,

$$b^T a = 2\pi l \rightarrow b = 2\pi (a^T)^{-1} \text{ veya } a = 2\pi (ab^T)^{-1} \quad (3.12)$$

$\vec{a}_i$ ve $\vec{b}_j$ vektörleri arasında sık kullanılan bağıntılar da vardır. Bunlar $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ için,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2), \quad (3.13)$$

şeklindedir. Burada V_c Eş. 3.3'de verildiği gibi birim hücre hacimidir ve $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ bağıntıları ters örgünün yer değiştirme vektörleridir. Ters örgünün hacmi ise,

$$V'_c = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| \quad (3.14)$$

Şeklindedir [86].

Basit kübik örgünün ters örgüsü de, bir kenarı $2\pi/a$ olan bir örgüdür. Yüzey merkezli (fcc) ve cisim merkezli (bcc) kübik örgüler de birbirinin ters örgüsüdür. Basit kübik, basit hekzagonal, yüzey merkezli kübik ve cisim merkezli kübik örgüler için ilkel vektörler, a birimlerinde, Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kübik, basit hekzagonal, yüzey merkezli kübik ve cisim merkezli kübik örgülerin, a birimlerinde, ilkel vektörleri

	Basit Kübik	Basit Hex	fcc	bcc
$\vec{a}_1$	(1 0 0)	(1 0 0)	$\left(0 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}\right)$
$\vec{a}_2$	(0 1 0)	$\left(\frac{1}{2} \quad \frac{\sqrt{3}}{2} \quad 0\right)$	$\left(\frac{1}{2} \quad 0 \quad \frac{1}{2}\right)$	$\left(-\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\right)$
$\vec{a}_3$	(0 0 1)	$\left(0 \quad 0 \quad \frac{c}{a}\right)$	$\left(\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad 0\right)$	$\left(\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\right)$

Yukarıda verilen üç boyutlu örgülerin her biri için ters örgülerin ilkel vektörleri $2\pi/a$ birimi ile, Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Kübik, basit hekzagonal, yüzey merkezli kübik ve cisim merkezli kübik örgülerin, $2\pi/a$ birimi ile, ilkel ters örgü vektörleri

	Basit Kübik	Basit Hex	fcc	bcc
$\vec{b}_1$	(1 0 0)	$\left(1 \quad -\frac{1}{\sqrt{3}} \quad 0\right)$	(1 1 -1)	(0 1 1)
$\vec{b}_2$	(0 1 0)	$\left(0 \quad \frac{2}{\sqrt{3}} \quad 0\right)$	(-1 1 1)	(1 0 1)
$\vec{b}_3$	(0 0 1)	$\left(0 \quad 0 \quad \frac{a}{c}\right)$	(1 -1 1)	(1 1 0)

Ters örgünün önemli özelliklerinden birkaçı şöyledir ;

1. Gerçek uzayın birim vektörleri olan $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörleriyle tanımlanan her örgünün $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ vektörleri ile verilen bir karşıt örgüsü vardır.
2. Eğer $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ortogonal ise $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ de ortogonaldır.
3. Ters örgüdeki her bir ters örgü vektörü gerçek örgü düzlemine diktir.

$$\begin{aligned} \vec{T} \cdot \vec{G} &= (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) \cdot (m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3) \\ &= 2\pi (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) \\ &= 2\pi N \end{aligned} \quad (3.15)$$

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

$$\text{Gerçek örgü hacmi:} \quad V_c = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (3.16)$$

$$\text{Ters örgü hacmi :} \quad V'_c = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| = \frac{8\pi^3}{V_c} \quad (3.17)$$

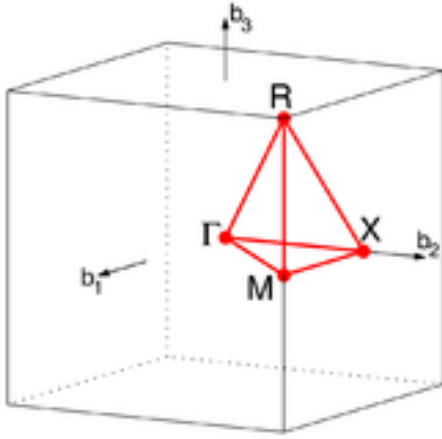
5. Gerçek örgü, kendi ters örgüsünün tersidir [86, 98].

3.3. Birinci Brillouin Bölgesi ve Yüksek Simetri Noktaları

Birinci Brillouin bölgesi¹ ters örgüde Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Birinci Brillouin bölgesi, başlangıç noktasından çıkan ters örgü vektörlerinin orta noktasına dik olacak şekilde geçirilen düzlemler tarafından tamamen kapatılan ve yalnızca merkezinde bir örgü noktası içeren en küçük hacimdir [13]. Lineer örgünün bölge sınırları $k = \pm \pi/a$ da oluşur.

Basit kübik yapının (sc) birillouin bölgesi Şekil 3.4'deki gibidir :

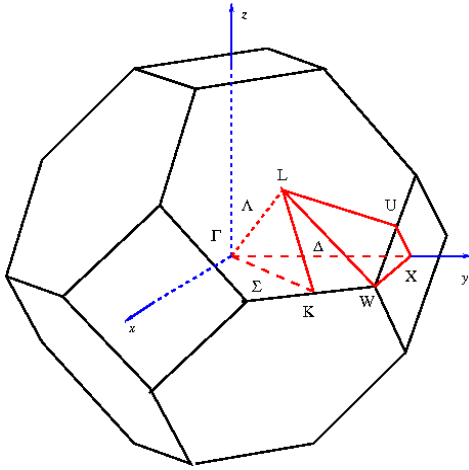
¹ Brillouin zone



Şekil 3.4. Basit kübik yapının birillouin bölgesi

Burada; M: Kenar merkezi, R: Köşe noktası, X: Yüzey merkezidir.

Yüzey merkezli kübik (fcc) örgü için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 3.5’da gösterilmiştir. Yüksek simetri noktaları aynı zamanda gerçek uzayda cisim merkezli kübik (bcc) örgünün Wigner-Seitz hücresidir.



Şekil 3.5. Kartezyen koordinatlarda yüzey merkezli kübik yapı (fcc) için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Burada temel simetri noktaları; K: İki altıgen yüzeyin birleşme noktasının ortası, L: Altıgen yüzeyin merkezi, U: Bir altıgen, bir kare yüzeyin birleştiği kenarın orta noktası, W: Köşe nokta, X: Kare yüzeyin merkezidir.

Bu noktaların koordinatları ters örgüde;

$$\Gamma (0, 0, 0)$$

$$L (1/2, 1/2, 1/2)$$

$$X (0, 1/2, 1/2)$$

$$W (1/4, 1/2, 3/4)$$

$$K (3/8, 3/8, 3/4)$$

$$U (1/4, 5/8, 5/8)$$

şeklindedi [34, 99].

İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki temel simetri yönleri ise,

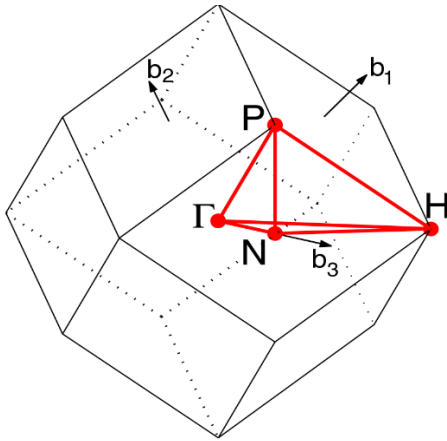
$$\Delta = \Gamma - X$$

$$\Lambda = \Gamma - L$$

$$\Sigma = \Gamma - K$$

doğrultusundadır.

Cisim merkezli kübik (bcc) örgü için birinci Brillouin bölgesi Şekil 3.6'daki gibidir.



Şekil 3.6. Cisim merkezli kübik (bcc) yapı için birinci Brillouin bölgesi

Burada temel simetri noktaları; H: Dört kenarın kırıştiğı kçöşe noktası, N: Bir yöüeyin merkezi, P: Üç kenarın birleştii köşe noktasıdır [34].

3.4. Yıgın Modülü

Yıgın modülü, bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılması halinde onun hacminde oluşacak değişime karşı gösterdiği direnci tanımlayan bir özelliktir. Başka bir söyleyişle bir deformasyon oluşturmak için gerekli enerjinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle hem teorik hem de deneysel açıdan, bir malzemenin sertliğini temsil eden önemli bir özelliktir. Bir katı maddenin yıgın modülü,

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{X} \quad (3.18)$$

şeklinde tanımlanır. Burada X sıkıştırılabilirlik, P basınç ve V hacimdir. Mutlak sıfırda entropi sabit olduğundan ve,

$$\partial \varphi = -P \partial V \quad (3.19)$$

termodinamik eşitliğinden yararlanarak,

$$\frac{\partial P}{\partial V} = - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial V^2} \quad (3.20)$$

bulk modülü Eş. 3.21'den elde edilir.

$$B = V \frac{\partial^2 \varphi}{\partial V^2} \quad (3.21)$$

Yığın modülü, kristal yapının sertliği ile doğrudan ilişkili olduğu için basınç ile değişimi önemlidir. Yığın modülünün basınç ile değişimi hacime (V) bağlı olarak,

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial V}{\partial P} \frac{\partial B}{\partial V} \quad (3.22)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Yığın modülü katıların örgü sabitinin bulunmasında da önemli bir parametredir. Bunun için incelenen yapı optimize edilir ve farklı hacimlere karşı gelen toplam enerji değerleri hesaplanır. Hesaplanan toplam enerji ve hacim değerleri Murnaghan hal denkleminin [100] fit edilir. Elde edilen hacim-enerji eğrisinin minimumu teorik örgü sabitini verir. Murnaghan hal denkleminin analitik bir ifadesi,

$$p = \frac{3B(1-X)}{X^2} \exp \left[\left(\frac{3}{2} B' - 1 \right) (1-X) \right] \quad (3.23)$$

şeklinde yazılabilir. Burada B bulk modülü, B' bulk modülünün birinci türevi, X ise $\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}$ şeklindedir [44].

3.5. Elastik Sabitleri

Esneklik, uygulanan bir dış zorlanmaya karşı kristalin gösterdiği tepkiyi temsil eder ve en yakın komşu atomlar arasındaki bağ şiddetleri hakkında çok önemli bilgiler verir. Bu yüzden, esneklik sabitlerinin doğru bir şekilde hesaplanmasından elde edilen bilgiler, katının makroskopik mekaniksel özelliklerinin anlaşılmasında ve sert malzeme tasarımında çok önemli rol oynar.

Bir katının sıkışması veya gerilmesi, esneklik sınırı geçilmedikçe katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Birim alan başına uygulanan kuvvet zor¹ tensörü ile, katının şeklinde oluşan değişme zorlanma² tensörü ile ifade edilir [101]. Bu iki matris birbiri ile orantılıdır ve orantı katsayısına elastik sabiti denir. Katının önemli mekanik özellikleri bu sabitlere bağlıdır.

Zor tensörü (σ) ile zorlanma tensörü (ε) arasındaki ilişkiyi bulmak için tersinir bir deformasyon olayını ele alıyoruz. Uygulanan zorun yaptığı iş (W), iç enerji (U) artışına eşit olmalıdır,

$$dW = dU \quad (3.24)$$

Burada,

$$dW = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \quad (3.25)$$

şeklindedir. Eş. 3.25'i Eş. 3.24'de yazarsak,

¹ Stres

² Strain

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.26)$$

elde edilir. Esnekliğin lineer olduğu varsayılırsa, Eş. 3.26'yı

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (3.27)$$

şeklinde yazabiliriz. Zor tensöründeki σ_{ij} 'de ilk indis kuvvetin yönünü, ikinci indis ise uygulandığı yüzeyi gösterir. Eş. 3.27'yi ε_{kl} 'ye göre diferansiyel alarsak,

$$C_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \quad (3.28)$$

elde edilir. Eş. 3.26'i Eş. 3.28'de koyarsak,

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.29)$$

elde edilir. Burada C_{ijkl} elastik tensörü olup 81 elemanlıdır. Fakat zor ve zorlanma tensörleri simetrik olduğundan $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}$ yazılabilir. Bu durumda C 'nin bağımsız eleman sayısı 36'ya düşer. Dahası, elastik deformasyon sırasında yapılan iş, sadece zorlanma'nın fonksiyonu olduğu ve yoldan bağımsız olduğundan,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \quad (3.30)$$

yazılabilir. Bu sonuç Eş. 3.29 ile birlikte düşünüldüğünde $C_{ijkl} = C_{klij}$ olacağı anlamına gelir. Bu da C 'nin bağımsız eleman sayısını 21'e düşürür. Bu elemanlarda çoğu kez kısaca 6×6 'lık $C_{\alpha\beta}$ matrisi şeklinde gösterilir. $C_{\alpha\beta}$ ile C_{ijkl} arasındaki ilişkiler Çizelge 3.4'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.4. $C_{\alpha\beta}$ ve C_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki Voigt bağıntıları

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

Örneğin C_{1112} yerine C_{16} alınabilir. Bu ilişkiler kullanıldığında Eş. 3.27,

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \quad (3.31)$$

şeklinde yazılır. Buada,

$$\sigma_{\alpha} = \sigma_{ij} \quad \text{ve} \quad \varepsilon_{\beta} = \begin{cases} \varepsilon_{kl} , \beta \in \{1, 2, 3\} \\ 2\varepsilon_{kl} , \beta \in \{4, 5, 6\} \end{cases} \quad (3.32)$$

bağıntıları geçerlidir. Sistemin simetrisine bağlı olarak, C 'nın bağımsız eleman sayısı azalır. Mesela kübik kristaller için sadece üç tane bağımsız elastik sabiti (C_{11}, C_{12}, C_{44}) var ve bu kristallerin esneklik özelliklerin belirlenmesinde yeterli olurlar [101, 102].

$$\begin{aligned} C_{11} &\equiv C_{22} \equiv C_{33}, \\ C_{12} &\equiv C_{13} \equiv C_{23}, \\ C_{44} &\equiv C_{55} \equiv C_{66}, \\ \text{Diğerleri için } C_{\alpha\beta} &\equiv 0 \end{aligned} \quad (3.33)$$

Böylece kübik yapılar için 6×6 'lık $C_{\alpha\beta}$ matris elemanları,

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (3.34)$$

şeklinde ifade edilir. Bu simetriye göre $C_{\alpha\beta}$ matrisinin özdeğerleri,

$$\begin{aligned}\lambda &= C_{11} + 2C_{12}, \\ \lambda &= C_{11} - C_{12}, \\ \lambda &= C_{44}\end{aligned}\tag{3.35}$$

ve özvektörleri,

$$\begin{aligned}\varepsilon &= (\varepsilon_1, \varepsilon_1, \varepsilon_1, 0, 0, 0) \\ \varepsilon &= (\varepsilon_2, \varepsilon_3, -\varepsilon_2, -\varepsilon_3, 0, 0) \\ \varepsilon &= (0, 0, 0, 2\varepsilon_4, 2\varepsilon_5, 2\varepsilon_6)\end{aligned}\tag{3.36}$$

şeklinde olur. Bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması gerekir. Born kararlılık kriterleri olarak bilinen bu tanıma göre,

$$\begin{aligned}C_{11} > 0, \quad C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{12} > C_{44} \\ \text{ve } C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0\end{aligned}\tag{3.37}$$

olmalıdır [103].

Elastik sabitlerini hesaplamak için kristalin birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulanıp ve enerjideki değişimden yararlanarak elastik sabitler hesaplanıyor. Bir zorlanma altındaki katının elastik enerjisi,

$$\Delta E = E_{top} - E_0 = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j\tag{3.38}$$

eşitliğiyle ifade edilir [70, 104]. Burada ΔE , $e = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ zorlanma vektöründen kaynaklanan enerji değişimi, V birim hücrenin deformasyona uğramamış durumdaki hacmi ve C elastik sabitleri matrisidir. Kübik sistemlerde üç tane bağımsız elastik sabiti (C_{11}, C_{12}, C_{44}) vardır.

Bir kübik yapının ilkel hücre vektörleri a_i ($i = 1 \dots 3$) bir zorlanma altında yeni vektörlerle yer değiştirir,

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \cdot (I + \varepsilon) \quad (3.39)$$

Burada I birim matrisi, ε ise zorlanma tensörüdür ve e zorlanma vektörü ile,

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

gibi bir ilişki vardır.

Hidrostatik basınç altında kristale $e = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$ zorlanması uygulanırsa, Eş. 3.38,

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad (3.41)$$

gibi ifade edilir. Burada B , yığın (bulk) modülüdür ve,

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad (3.42)$$

eşitliğiyle verilir [70]. Böylece Eş 3.41'den bulk modülü hesaplanır.

Kristale ortorombik bir zorlanma $e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0)$ uygulandığında [105], Eş. 3.38'den,

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C' \delta^2 + O(\delta^3) \quad (3.43)$$

elde edilir. Burada, C' Shear modülüdür ve,

$$C' = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2} \quad (3.44)$$

şeklinde verilir. Eş. 3.43'den C' Shear modülü hesaplanır.

Benzer şekilde kristale bir tri-axial shear zorlanması, $e = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta)$ uygulandığı zaman,

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 \quad (3.45)$$

ifadesinden C_{44} hesaplanır.

Ayrıca Eş. 3.42 ve Eş. 3.44'yi kullandığımızda, C_{11} ve C_{12} elde edilirler,

$$C_{11} = \frac{3B + 4C'}{3} \quad (3.46)$$

$$C_{12} = \frac{3B - 2C'}{3} \quad (3.47)$$

3.6. Elektronik Bant Yapısı

Bir atomdaki elektronlar beş adet kuantum sayısıyla (n, l, m_l, s, m_s) temsil edilirler:

- 1) n , $(n = 1, 2, 3, \dots)$ baş kuantum sayısı olarak adlandırılır ve orbitalin enerji ve büyüklüğünü belirler.
- 2) l , $(l = 0, 1, 2, \dots, (n-1))$ yörünge açısal momentum kuantum sayısı olarak adlandırılır ve orbitalin şeklini belirler.
- 3) m_l , $(-l \leq m_l \leq +l)$ değerlerini alarak yörünge açısal momentumunun manyetik kuantum sayısı olarak adlandırılır ve orbitalin yönelmesini belirler.
- 4) $s = \frac{1}{2}$ değerini alır ve spin açısal momentum kuantum sayısı olarak adlandırılır.

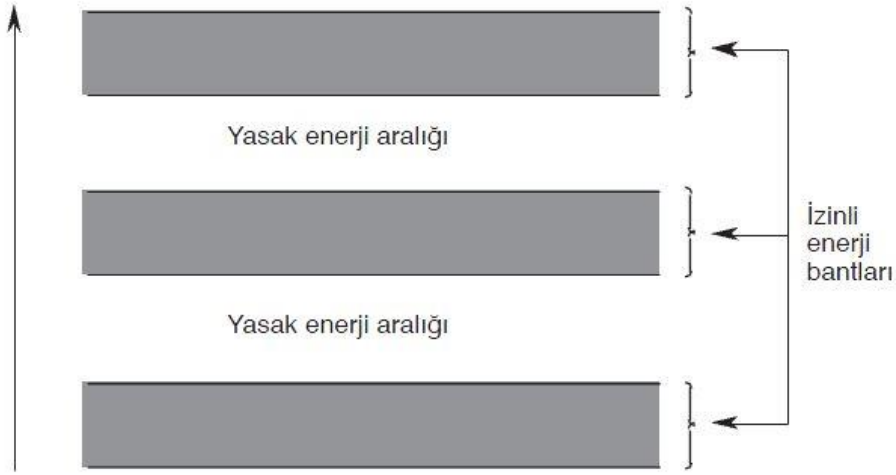
- 5) $m_s = \pm \frac{1}{2}$ değerini alır ve spin açısal momentumun manyetik kuantum sayısı olarak adlandırılır ve elektronun dönme yönünü belirler [106].

Bir atomda elektronlar n ve l ile belirlenen ayırık enerji seviyelerini işgal edebilirler.

Pauli dışarlama ilkesine göre bir atomda iki elektron aynı kuantum durumunda bulunamaz. Yani bu beş kuantum sayısından mutlaka birinin farklı olması gerekmektedir. Elektronlar enerji seviyelerinin işgal etmesinde Pauli dışarlama ilkesine uymaları gerekir.

Atomlar birbirinden uzakta oldukları zaman, birbirleriyle etkileşmezler ve her birinin elektronik yapısı diğerlerinin etkisiyle değişmez. Atomlar bir araya geldiklerinde ve aralarındaki mesafe azaltıldığında, dış elektronik yörüngeler üst üste gelmeye başlar ve artık atomlar birbirlerine bağımlı olup ve etkileşmeye başlarlar. Yani, atomlardaki elektronların yerleşmeleri için kullanılan Pauli dışarlama ilkesi etkisini göstermeye başlar. Dolayısıyla, atomlar birbirlerine yeteri kadar yaklaştıklarında anılan ilkeye göre atomik enerji düzeylerinde farklılıklar yani yarılmalar meydana gelecektir. Uygun bir mesafede, yörüngelerin üst üste gelmesi daha büyük oranda olur ve bütün dış yörüngeler bir enerji bandı oluşturmak için birleşirler. Bu band yeteri kadar çok sayıda elektrona sahip olacaktır. Benzer durumlar iç yörüngedeki elektronlar için de meydana gelir, ama etkileşme çok zayıftır çünkü elektronlar kendi çekirdeklerine daha yakındır, bunun sonucu olarak buna karşılık gelen bant daha küçük enerji aralığındadır [107].

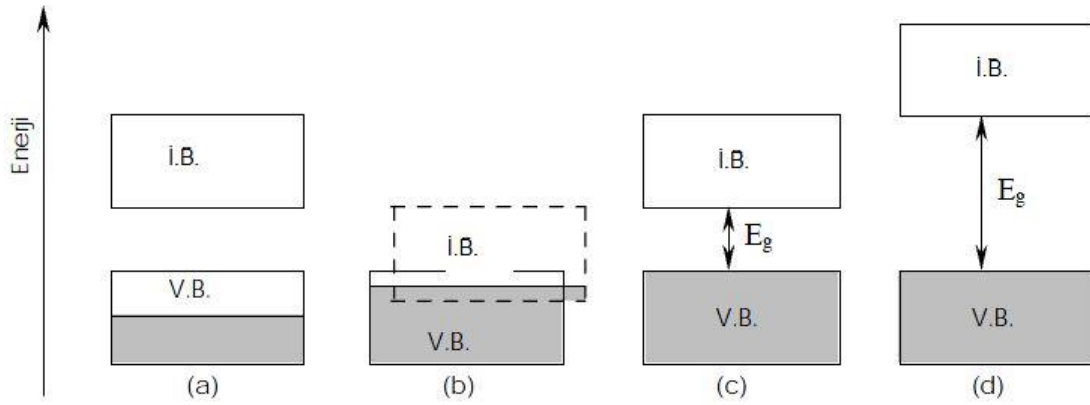
Kristallerdeki elektronlar enerji bandlarında bulunurlar. Bu bandlar, elektronların bulunmadığı bölgelerle birbirinden ayrılır. Bu bölge yasak enerji aralığı (E_g) olarak adlandırılır. Bu durumlar Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Bir katıda elektronlar için izinli ve yasak enerji bölgeleri

Elektronlar, her bir enerji seviyesinde iki elektron bulunacak şekilde, bandın en altından itibaren yerleşmeye başlarlar. Burada iç bantların tamamen dolu olduklarını söyleyebiliriz. Bu iç bantlar katıların elektronik özelliklerinde pek çok etkileri olmuyor. Bizim üzerinde durmak istediğimiz bant valans bandıdır. Valans bandı, atomlardaki dış kabuk elektronlarının bulunduğu banttır. Atomların valans elektronları kimyasal olaylarda nasıl önemli rol oynuyorsa, katıların valans bandı da fiziksel olaylarda önemli rol oynar. Bu bant katıya bağlı olarak kısmen dolu veya tamamen dolu olarak karşımıza çıkmaktadır. Katılarda valans bandın yukarısında ve bazan da valans bantla kısmen örtüşen boş bir bant da iletim bandıdır. Bu bant, elektriksel iletimde çok önemli rol oynamaktadır.

Valans bandın doldurulması ve valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığının büyüklüğü, bir kristalin iletkenlik, yarıiletkenlik veya yalıtkanlık karakterini tanımlayacaktır. Valans bandı ve iletim bandının değişik konumları Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. $T = 0^{\circ}\text{K}$ sıcaklıkta iletim ile valans bantlarındaki elektron doluluk durumları ve bantların enerji eksenine göre konumları

Şekil 3.8.a; dikkat ederseniz bant dolu değildir ve elektronun gidebileceği bir enerji düzeyi bantta mevcuttur. Bu durumda elektronun hareket etmesine bir engel yoktur ve en küçük potansiyel farklarında bile, sıcaklık ne olursa olsun elektrik akımı ölçülebilir. Bu tür banda sahip olan katılar metallerdir ve elektriği çok iyi iletirler.

Şekil 3.8.b; bu tür katılarda valans bandın tamamen dolu ve iletim bandının da tamamen boş olması gerekir. Böyle bir yapıda iletim bandının alt kısmı ile valans bandının üst kısmı örtüştüğünden, dolu olmasını beklediğimiz valans bandın üst kısmındaki elektronlar, boş olan iletim bandının alt kısımlarına geçerler. Bu durumda da elektronların hareket edebilmeleri mümkün olur. Bunlar da elektriği iletirler ancak geçiş yapan elektron miktarının az olması sonucu, metallere kadar iyi iletmezler. Bunlar yarı metal olarak adlandırılırlar.

Şekil 3.8.c,d; bu iki şekil arasındaki tek fark, iletim bandı ile valans bandı arasındaki yasak enerji aralığının birinde küçük, diğerinde büyük olmasıdır. E_g için kesin bir sınır olmamasına rağmen, E_g 'nin 3 eV 'tan küçük değerlerine sahip katılara yarıiletken, bu değerden büyüklerine sahip olan katılara da yalıtkan adı verilmektedir. Her iki katı için de, valans bantlarının tamamen dolu ve iletim bantlarının da tamamen boş olması sonucu elektriği iletmeyeceğini söyleyebiliriz. Tabi bu ifadeyi, yarıiletkenlerin mutlak sıfır sıcaklıktaki durumları için kullanıyoruz. Oda sıcaklığında (300 K) durum biraz farklıdır. Şöyle ki; ortamdan, E_g kadar enerjiyi temin eden valans bandındaki bir kısım elektronlar iletim bandına geçebilirler. Bu durumda hem iletim bandında ve hem de valans bandında

elektron hareketi gözlenir. Yarıiletkenlerde gözlenebilen bu elektron hareketini, yalıtkanlarda gözlemek çok zordur, hatta böyle bir durumun yalıtkanlarda olmayacağını söylemek daha kolaydır [107].

3.6.1. Metallerin elektriksel iletkenliği

Metallerin elektriksel iletkenliklerini açıklayabilmek için serbest elektron gazı kuramını kullanıyoruz. Bu kurama göre, konumları sabit olan iyonlar etrafında valans elektronları ideal bir gaz gibi davranarak serbestçe hareket edebilmektedir. Bir metalin iki ucu arasına uygulanan elektriksel potansiyel farkının etkisi ile akan serbest elektron gazı elektrik akımı olarak ortaya çıkmaktadır.

Metallerin elektriksel iletkenliği (σ) Eş. 3.48 ile verilir.

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (3.48)$$

Burada n katıdaki serbest elektron yoğunluğudur, yani birim hacimdeki serbest elektron sayısıdır. e , elektron yükü ve m elektron kütlesidir. τ ise elektronların çarpışmaları arasında geçen ortalama süredir.

Eş. 3.48'den de kolayca görüldüğü gibi, çarpışmalar arasındaki ortalama süre (τ) ne kadar büyük olursa iletkenlik o kadar büyük olur. Yani, bir taşıyıcı (elektron) bir çarpışma yapmadan ne kadar uzak mesafeye gidebilirse iletkenlik o ölçüde büyük olur.

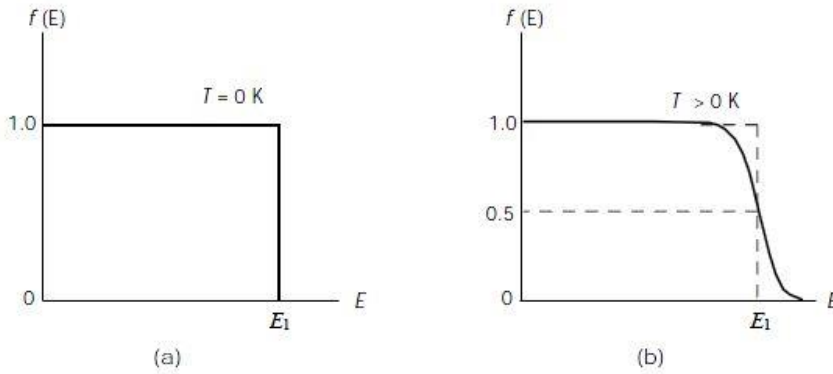
Metallerin valans bantlarının hemen hemen yarısı boş olduğundan ve metal atomlarının her birinden bir elektron serbest bulunduğundan dolayı elektron yoğunluğu n çok büyüktür. Hepsi de iletme katkıda bulunur. Sıcaklıkla bu yoğunluk değişmez ancak iletkenlik ifadesindeki τ sıcaklık arttıkça küçülür (çarpışmalar oranı yükseldiği için). Bu yüzden metallerin iletkenliği sıcaklıkları arttıkça azalma gösterir. Metallerin iletkenliği 5×10^7 (ohm.m)⁻¹ civarındadır [107].

3.6.2. Fermi enerjisi ve fermi sıcaklığı

Metallerin serbest elektron teorisinde metaldeki valans elektronları metalin içinde serbestçe hareket ettikleri düşünülür. Elektronlar için sistemin her bir durumunun yalnızca bir elektron tarafından doldurulma şartı vardır. Her seviye kuantum sayılarının bir takımı ile belirlenir. Fermiyon olarak adlandırılan, spinli bütün parçacıklar, Pauli dışarlama ilkesine uymak zorundadır. Elektronun belirli bir E enerjili durumda bulunma olasılığı, Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile,

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/KT} + 1} \quad (3.49)$$

verilir. Burada E_F Fermi enerjisidir. $f(E)$ 'nin E 'ye göre $T = 0^\circ K$ ve $T > 0^\circ K$ 'deki grafiği Şekil 3.9'daki gibidir.



Şekil 3.9. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (a) $T = 0^\circ K$, (b) $T > 0^\circ K$

$T = 0^\circ K$ 'de elektronlar tarafından doldurulan en yüksek enerji sınırına Fermi düzeyi, bu düzeyin enerjisine ise Fermi Enerjisi denir. Bu durumda enerjisi Fermi enerjisinin altında bulunan bütün durumlar dolu iken, Fermi enerjisinden daha büyük enerjili bütün durumlar boştur. $T > 0^\circ K$ için, termal enerji, bazı elektronları uyarır. Termal enerji bütün elektronlar tarafından eşit olarak bölüşülmez. Bunun hesabı, E_F Fermi enerjisinin altındaki elektronların enerji utamamasıdır. Aksi halde Pauli dışarlama ilkesi bozulur [87].

Bir elektronun oda sıcaklığında termal yoldan alabileceği enerji 0,025 eV mertebesinde. Bu enerji, 5 eV mertebesindeki Fermi enerjisinden çok küçüktür. Bu yüzden, sadece enerjisi Fermi enerjisine yakın olan elektronlar uyarılabilir ve uyarılan bu elektronlar Fermi

enerjisinin üstüne çıkabilirler. Fermi seviyesinin üstündeki enerji seviyeleri boş olduğu için Pauli ilkesine uyulmuş olur. Böylece sadece toplam elektron sayısının çok küçük bir miktarı olan bu elektronlar termal yolla uyarılabilir ve bu da elektronların öz ısılarının küçük olmasının sebebini açıklar [87].

Fermi enerjisi ise,

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (3.50)$$

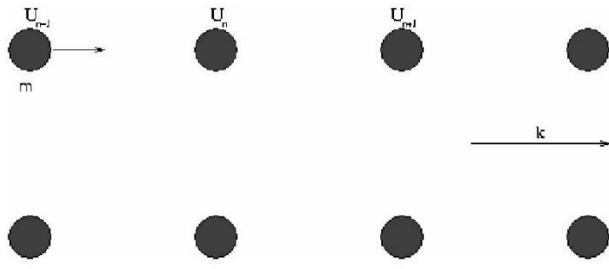
ile verilir. Burada h Planck sabitidir ($6,626 \times 10^{-34}$ j.s).

3.7. Kristallerin Fonon Özellikleri

Kristal içerisinde ilerlemeye çalışan dalga, örgü titreşimlerine sebep olur. Bu örgü titreşimleri incelenerek kristal enerjisi ile ilgili bilgi edinebilir. Foton, elektromagnetik dalgaın kuantumlu durumu idi, fonon ise örgü titreşimlerinin kuantumlu durumudur. Bir örgü dalgasının enerjisi $\hbar\omega$ ile ifade edilir. Fononların enerjileri $\hbar\omega$ katları şeklinde değişir. Kristallerdeki elastik dalgalar fononlardan oluşur. Fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklardır. Bu nedenle aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda fonon bulunabilir. Bir fononun momentumu ise $\hbar k$ 'dır. Bu $\hbar k$ momentumuna fononun kristal momentumu denir [33, 86].

3.7.1. Örgü dinamiği

Örgü sabiti a olan, özdeş atomlardan oluşan bir kristal yapı düşünelim (Şekil 3.10). Atomlar gözle görülmeyen ancak Hook yasasına uyan yaylarla bağlı olsun,



Şekil 3.10. Kütleleri özdeş ve kuvvet sabiti C olan tek atomlu kristal yapı

n atomu üzerine etkiyen kuvvet (C kuvvet sabiti)

$$F_n = C(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}) \quad (3.51)$$

şeklinde yazılır. Hareket denklemi yazılırsa,

$$m \frac{d^2 U_n}{dt^2} = C(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}) \quad (3.52)$$

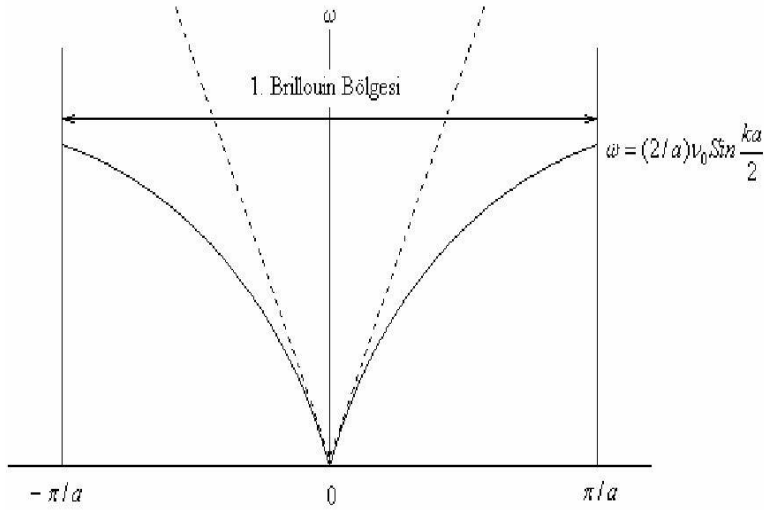
Eş. 3.52 ilerleyen bir dalga denklemidir. U_n 'in zamana bağlı terimi $e^{i\omega t}$ şeklinde ise,

$$U_n = U_{n_0} e^{i(kna \pm \omega t)} \quad (3.53)$$

hareket denklemin kullanılarak özdeş atomlu kristal yapı için fonon dağılım bağıntısı,

$$\omega = \pm \sqrt{\frac{4C}{m}} \sin \frac{ka}{2} \quad (3.54)$$

bulunur. Dağılım eğrisi Şekil 3.11'deki gibi elde edilecektir.



Şekil 3.11. Frekansın (ω), dalga vektörüne (k) göre değişimi

Dağınım bağıntısı $k = \pm \pi/a$ 'da benzer davranış göstermektedir. $\pm \pi/a$ arasında sınırlanan bölge 1. Brillouin bölgesidir. Bölge sınırında U_n çözümü ilerleyen bir dalga değil, durağan bir dalgadır.

$$U_n = U_{n_0} e^{\pm i n \pi} = U_{n_0} (-1)^n \quad (3.55)$$

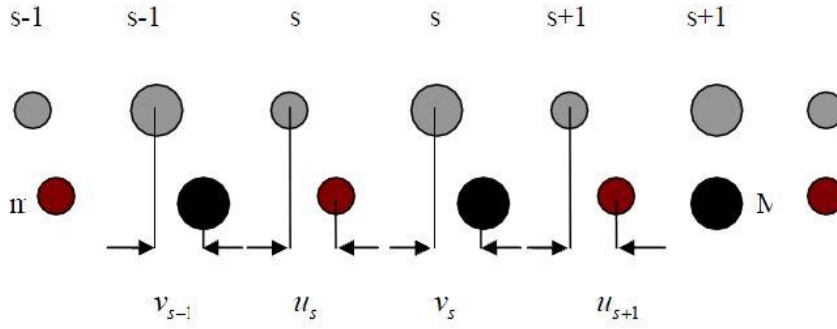
n değerinin tek veya çift oluşuna göre, ardışık iki düzlemdeki atomlar zıt fazda titreşir. Dalga ne sağa nede sola ilerler. Bu durum Bragg kırınımına eşdeğerdir. k 'nın sıfıra yakın değerlerinde (uzun dalga boyu limitinde) $\sin x \rightarrow x$ olacağından dağınım bağıntısı aşağıdaki şekli alır.

$$\omega = \pm \sqrt{\frac{4C}{m}} \frac{ka}{2} = v_0 k \quad (3.56)$$

Burada v_0 kristaldeki, sesin yayılma hızına eşit olan faz hızıdır. Dağınım bağıntısında küçük k değerleri için frekansı sıfıra giden fononlar, akustik fononlar olarak bilinir.

3.7.2. İki atomlu örgü titreşimleri

Hücre bazında iki atom bulunan kristalleri ele alalım (Şekil 3.12). Burada C , en yakın komşu atomlar arası kuvvet sabiti ve u ile v atomların denge konumlarından yer değiştirmeleridir. m ve M kütleli iki atom için çözüm ararsak fonon dağılım bağıntısı yeni özellikler gösterir.



Şekil 3.12. İki atomlu kristal yapıdaki atomik düzlemlerin yer değiştirmeleri

M kütleli s . durumdaki atom için hareket denklemleri,

$$M \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} - v_s) + C(u_s - v_s) = C(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \quad (3.57)$$

ve m kütleli s . atom için hareket denklemi,

$$m \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s - u_s) + C(v_{s+1} - u_s) = C(v_s + v_{s+1} - 2u_s) \quad (3.58)$$

şeklinde yazılabilir. Bu iki denklemin birbirine bağlı olması nedeniyle Eş. 3.57 ve Eş. 3.58 denklem sistemi olarak adlandırılır. Bu iki denklemin birlikte çözülmesi ile bir boyutlu iki atomlu örgü için dispersiyon bağıntısı aşağıdaki gibi ifade edilir.

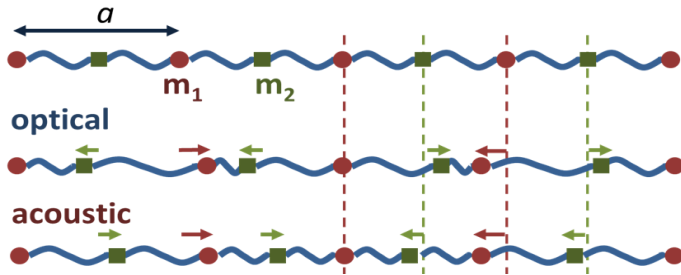
$$\omega^2 \approx C \left(\frac{M+m}{Mm} \right) \pm C \left[\left(\frac{M+m}{Mm} \right) - \frac{k^2 a^2}{2(M+m)} \right] \quad (3.59)$$

Burada $\vec{k}$ dalga vektörü ve a aynı cins iki atom arasındaki mesafedir. Görüldüğü gibi dispersiyon bağıntısı, iki kısma ayrılabilir. Aradaki işaretin negatif olması, frekansı azaltma eğiliminde olan bir moda yol açar ve bu mod akustik mod olarak adlandırılır. Aradaki işaret pozitif olursa, frekans artma eğilimi gösterir ve oluşan yeni moda optik mod denir. Böylece Eş. 3.59 akustik ve optik modlar için $k \rightarrow 0$ 'a giderken,

$$\omega^2 \approx \left[\frac{2C(M+m)}{Mm} \right] \quad (\text{optik kol}) \quad (3.60)$$

$$\omega^2 \approx \left[\frac{Ck^2 a^2}{2(M+m)} \right] \quad (\text{akustik kol})$$

şeklinde yazılabilir. Şekil 3.13'de görüldüğü gibi optik modlar, atomların birbirleriyle zıt etkileşimlerinden meydana gelir. Akustik modlarda ise atomlar beraber yani birbirlerine paralel hareket ederler.



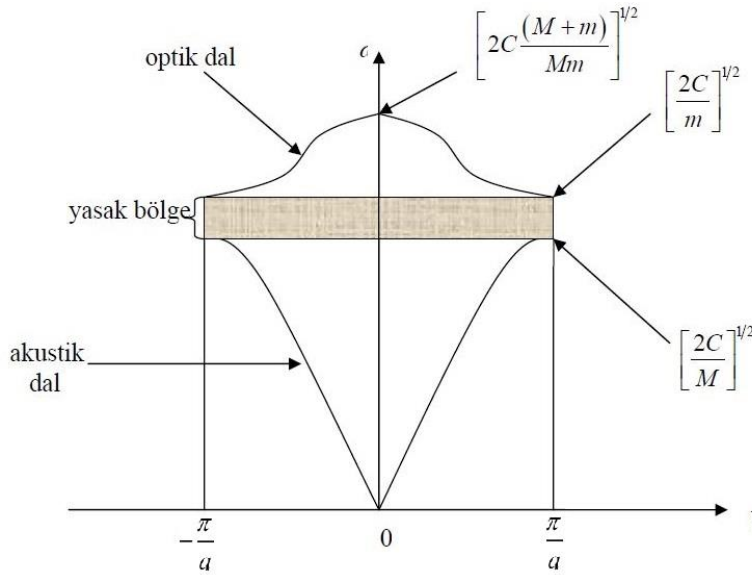
Şekil 3.13. İki atomlu doğrusal zincirde optik ve akustik titreşimleri

Genel olarak optik modların enerjileri, akustik modların enerjilerine göre daha büyüktür. Birinci Brillouin bölgesi sınırlarında ($k = \pm \pi/a$),

$$\omega^2 \approx \frac{2C}{m} \quad (\text{optik kol}) \quad (3.61)$$

$$\omega^2 \approx \frac{2C}{M} \quad (\text{akustik kol})$$

olur. Şekil 3.14'de akustik ve optik modlar arasındaki dinamik farklılıklar uzun dalgaboyları sınırında ($k = 0$ civarında) karşılaştırılarak görülebilir [108].

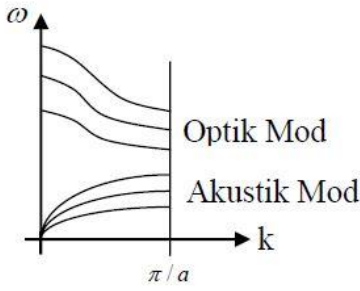


Şekil 3.14. İki atomlu örgü için Frekansın (ω), dalga vektörüne (k) göre değişimi

Dispersiyon eğrisi periyodu $k = 2\pi/a$ 'dır. Kristal N atomdan oluşuyorsa, titreşim $2N$ normal modu içerir. Bunlardan N tanesi optik dalda N tanesi akustik dalda yer alır. $2N$ değerinin hepsi $k = 2\pi/a$ büyüklüğündeki bölgede yer alır. Yani her $k = 2\pi/a$ aralığında N titreşim modu olacağını gösterir. Bu aralıkta iki dal olduğu için $2N$ titreşim modu vardır. Akustik kolun maximumları ve optik kolun minimumları arasındaki aralık tanımlı değildir. Bu aralığa yasaklanmış frekans bölgesi denir. Örgü bu frekans aralığındaki dalgaları geçirmez. Bunun anlamı bu bölgede bu frekansa karşılık gelen dalgalar soğurulur. Yani atomları titreştirmezler bu yüzden iki atomlu çizgisel örgü mekanik süzücü (filtre) görevi görür. Yasaklanan bant aralığı m ve M kütle değerlerine açıkça bağlıdır. Eğer kütleler eşitse $\pm\pi/a$ değerinde iki dal birleşir. Akustik dal, tek atomlu örgünün dağınım bağıntısıyla benzerdir. Ancak optik dal tamamen farklı formdaki bir dalga hareketini tanımlar. Ayrıca optik dal, enine optik (TO) ve boyuna optik (LO) olarak iki dala ayrılır. Aynı şekilde akustik dal, enine akustik (TA) ve boyuna akustik (LA) olarak iki dala ayrılır.

3.7.3. Üç boyutta kristallerin örgü titreşimleri

Eğer kristalin birim hücresinde N tane atom varsa, tek boyutta N titreşim modu varken 3 boyutta $3N$ titreşim modu vardır. Eğer kristalin hücre bazında 2 atom varsa, 6 adet titreşim modu vardır. Bunlardan 3 tanesi optik, 3 tanesi de akustik dal olarak oluşur.



Şekil 3.15. Üç boyutlu iki atomlu örgüde optik ve akustik modlar

Genel olarak atom sayısına p dersek, optik dal sayısı $3(p-1)$ ve akustik dal sayısı 3 olur. Fonon dispersiyon bağıntıları, denge konumundaki atomların klasik hareket denkleminin çözülmesiyle bulunur.

3.7.4. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri

Birim hücrede n atom bulunan, N tane hücrenin üç boyutlu bir kristali oluşturduğu göz önüne alınırsa, kristal içindeki i . atomun konumu,

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \vec{\tau}_i \quad (3.62)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, n$$

olarak verilir. Her bir birim hücre; $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ olmak üzere baz vektörleri cinsinden lineer bağımsız vektörler olarak tanımlanır. Örgü vektörü,

$$\vec{R}_L = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad L = \{n_1, n_2, n_3\} \quad (3.63)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada n_i 'ler tamsayı ve birim hücre içindeki i . atomun konumu,

$$\vec{\tau}_i = x_1^i \vec{a}_1 + x_2^i \vec{a}_2 + x_3^i \vec{a}_3 \quad 0 \leq x_j^i < 1 \quad (3.64)$$

şeklindedir. Yer değiştirme ise,

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_{L,i} + \vec{u}_i(\vec{R}_L) \quad (3.65)$$

şeklinde verilir. Kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi Taylor serisine açılıp 2. dereceye kadar olan terimler dikkate alınırsa,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{i,j} \vec{u}_i(\vec{R}_L) \cdot C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) \cdot \vec{u}_j(\vec{R}_{L'}) + \sigma(u^3) \quad (3.66)$$

elde edilir. Burada $C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'})$ katsayılarına atomlar arası kuvvet sabitleri denir.

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) = \left. \frac{d\varepsilon}{dU_{\alpha i}(\vec{R}_L)} \right|_0 \quad (3.67)$$

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial U_{\alpha i}(\vec{R}_L) \partial U_{\beta j}(\vec{R}_{L'})} \right|_0 \quad (3.68)$$

eşitliği ile verilir. Eş. 3.66'nin $\partial U_{\alpha i}(\vec{R}_L)$ 'ye göre türevi, $\vec{R}_i$ konumundaki bir atomun üzerine etkiyen kuvvete eşittir.

$$\vec{F}_i(\vec{R}) = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial u_i(\vec{R})} = - \sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) \cdot \vec{u}_j(\vec{R}_{L'}) + \sigma(u^2) \quad (3.69)$$

Atomik kuvvet sabitleri bağımsız nicelikler olmadığı gibi, kristalin simetri özelliklerinden dolayı birbirleriyle ilişki içindedir. Özellikle kristalin öteleme simetrisine sahip olması nedeniyle kuvvet sabitleri sadece $\vec{R} - \vec{R}'$ farkına bağlıdır. Bu ilişki,

$$\sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R} - \vec{R}') = 0 \quad (3.70)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlik kristalin öteleme simetrisi altında potansiyel enerjisinin değişmeyeceğini ifade eder. Eş. 3.69'e göre klasik hareket denklemi,

$$M_i \ddot{u}_i(\vec{R}) = - \sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R} - \vec{R}') \cdot \vec{u}_j(\vec{R}') \quad (3.71)$$

şeklinde yazılır ve bu denklemin çözümü,

$$u_i(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R} - i\omega t} \quad (3.72)$$

formunda yazılabilir ve $\vec{q}$ 'nun izinli değerleri Born-Von Karman periyodik sınır şartlarına göre seçilir. Eş. 3.72, Eş. 3.71'de kullanılırsa,

$$\omega^2 u_i = \sum_{R',j} \tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) u_i \quad (3.73)$$

elde edilir. Burada farklı bir Fourier dönüşümü tanımlanabilir,

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_R C_{i,j}(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (3.74)$$

$3n \times 3n$ boyutunda olan $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ matrisine, kristalin dinamik matrisi denir [109]. Eş. 3.73'ün öz değer problemi Brillouin bölgesinde her bir $\vec{q}$ noktasındaki ω^2 için, $3n$ çözüme sahiptir ve $\omega_m^2(\vec{q})$ ile gösterilir. Burada $m=1,2,3,...n$ 'dir ve $\omega_m^2(\vec{q})$ fonksiyonunun dalları olarak ifade edilir. $\omega = \omega_m^2(\vec{q})$ eşitliği dağılım (dispersiyon) bağıntısı olarak bilinir [45, 110].

3.7.5. Yoğunluk fonksiyonel teorisi içinde lineer tepki

Örgü dinamiği dispersiyon bağıntısını iki farklı yolla bulur. Bunlardan birincisi kuantum-mekaniksel yaklaşım diğeri ise yarı-klasik yaklaşımdır [111]. Fonon frekanslarını elde etmek için kuantum mekaniksel yaklaşımda en yaygın olarak lineer tepki¹, sonlu farklar² ve Direct metodu kullanılmaktadır. Bu çalışmada fonon frekansları lineer tepki yöntemi ile hesaplanmıştır.

Amaç, bir dış statik pertürbasyonun³ uygulaması üzerinde elektron yoğunluğunun lineer değişiminin, pertürbasyonda ikinci dereceden değişimini göstermesi içindir [112]. Bir kristal yapı içerisinde elektron üzerine etkiyen bir dış potansiyel $(V_{\vec{\lambda}})$, $\vec{\lambda} \equiv \{\lambda_i\}$

¹ Linear response

² Finite differences

³ Adyabatik yaklaşımda örgü bozukluğu, elektron üzerine etkiyen statik bir pertürbasyon olarak görülebilir.

parametrelerinin sürekli bir fonksiyonu olarak düşünülürse, Hellmann-Feynman teoremi [113, 114], $\vec{\lambda}$ dış parametrelerinin bir fonksiyonu olarak kuvveti, $V_{\vec{\lambda}}$ 'nın türevinin temel durum beklenen değeriyle verilmesini ifade eder.

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int n_{\vec{\lambda}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \quad (3.75)$$

Burada $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$ elektron temel durum enerjisi, $n_{\vec{\lambda}}$ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Toplam enerjideki değişimler Eş. 3.75'dan elde edilir. Bu denklemi Taylor serisine açtığımızda, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int \left(n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + \sum_j \frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\vec{r}) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\vec{r} + \sigma(\vec{\lambda}^2) \quad (3.76)$$

Bu denklemin türevleri hepsi $\vec{\lambda} = 0$ 'da hesaplanarak, integralin alınması sonucunda Eş. 3.77 elde edilir.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\vec{\lambda}} = \varepsilon_0 + \sum_i \lambda_i \int n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \\ + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left(\frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.77)$$

Kullandığımız $\vec{\lambda}$ parametreleri, $u_{\alpha i}(\vec{R})$ şeklinde gösterilen iyon yer değiştirmelerini ifade eder. Böylece $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$ enerjisinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisi ile ilişkilidir ve bu ilişki aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} = C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R} - \vec{R}') = C_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{R} - \vec{R}') + C_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(\vec{R} - \vec{R}') \quad (3.78)$$

Buradaki ilk terim, kuvvet sabitlerine olan iyonik katkıdır ve sistemin toplam enerjisinin iyon-iyon katkısının ikinci türevine

$$C_{\alpha i, \beta j}^{i\text{yon}}(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{i\text{yon}-i\text{yon}}}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \quad (379)$$

eşittir. Burada,

$$\mathcal{E}_{i\text{yon}-i\text{yon}} = \sum_{i,j} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R} + \tau_i + \vec{R}' - \tau_j|} \quad (3.80)$$

şeklindedir. Denklemdaki eZ_i hücre içindeki i . iyonun valans yüküdür. Sonlu sistemler için $\mathcal{E}_{i\text{yon}-i\text{yon}}$ teriminin değerlendirilmesi problem oluşturmaz. Buna karşın sonsuz bir kristal için Eş. 3.80'nin toplamı yakınsamaz. Benzer durumlar elektron-iyon ve elektron-elektron etkileşme terimlerinde de vardır. Ancak kristalin yük nötrlüğü nedeniyle bu gibi problemler göz ardı edilmektedir. Tekil olmayan $\mathcal{E}_{i\text{yon}-i\text{yon}}$ ifadesi Ewald yöntemiyle değerlendirilir. Kuvvet sabitlerine elektronik katkı,

$$C_{\alpha i, \beta j}^{\text{elektron}}(\vec{R} - \vec{R}') = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})} \frac{\partial V_{i\text{yon}}(\vec{r})}{\partial u_{\beta j}(\vec{R}')} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{i\text{yon}}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \right) d\vec{r} \quad (3.81)$$

şeklinde verilir. Burada $V_{i\text{yon}}(\vec{r})$, elektronlar üzerine etkiyen pseudo (iyonik) potansiyeldir,

$$V_{i\text{yon}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, i} v_i(\vec{r} - \vec{R} - \tau_i) \quad (3.82)$$

Eş. 3.81'deki $\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})}$, $\vec{R}$ birim hücre içinde bulunan i . iyonun α yönündeki yer değiştirmesine olan elektron yoğunluk tepkisi. Kuvvet sabitlerinin matrisi ters uzayda,

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}(\vec{q}) \quad (3.83)$$

olarak verilir. Bu eşitlikteki N kristal içindeki birim hücrelerin sayısıdır. İyonik katkı için verilen,

$$\begin{aligned}\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{i y o n}(\vec{q}) = & \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G}, \vec{q}+\vec{G} \neq 0} \frac{e^{-(\vec{q}+\vec{G})/4\eta}}{(\vec{q}+\vec{G})^2} Z_i Z_j e^{i(\vec{q}+\vec{G})(\tau_i - \tau_j)} (q_\alpha - G_\alpha)(q_\beta - G_\beta) \\ & - \frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{e^{-\vec{G}^2/4\eta}}{\vec{G}^2} \left[Z_i \sum_l Z_l e^{i\vec{G} \cdot (\tau_i - \tau_l)} G_\alpha G_\beta \right] \delta_{ij}\end{aligned}\quad (3.84)$$

eşitliğinde η , Ewald enerjisinde gerçek uzay teriminin ihmal edilmesine izin vermeki için yeterince büyük seçilen bir parametredir. $C(\vec{q})$ 'ya elektronik katkı,

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{e l e k t r o n}(\vec{q}) = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}} \right)^* \left(\frac{\partial V_{i y o n}(\vec{r})}{\partial u_{\beta j \vec{q}}} \right) d\vec{r} + \delta_{ij} \int \left(n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{i y o n}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}=0} \partial u_{\beta j \vec{q}=0}} \right) d\vec{r} \quad (3.85)$$

ifadesi ile verilir. Burada $\frac{\partial V_{i y o n}(\vec{r})}{\partial u_{\beta j \vec{q}}}$ terimi dış iyonik potansiyelin, örgü bozulmasına göre lineer değişimidir.

$$u_{\alpha i}(\vec{R}) = u_{\alpha i \vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (3.86)$$

olmak üzere $\frac{\partial n}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}}$ ifadesi, elektron yoğunluğunun değişimini tanımlar. Eş. 3.85 örgü bozulmalarına karşı elektron yoğunluğunun tepkisini gösterir ve kristalin harmonik kuvvet sabitlerini hesaplamayı sağlar. Fonon frekansları dinamik matrisin köşegenleştirilmesiyle,

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{\tilde{C}_{i,j}(\vec{q})}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (3.87)$$

elde edilir. Burada M iyonik kütledir [110].

$V_{i y o n}(\vec{r})$ iyonik bir potansiyel ile karakterize edilmiş kristal için Kohn-Sham denklemlerinin çözüldüğünü düşünelim. $V_{i y o n}(\vec{r})$ periyodik bir $\vec{q}$ ile verilen $V_{bare}^{\vec{q}}(\vec{r})$

pertürbasyon terimine eklenir. Öz-uyum potansiyeli¹ $V_{SCF} \rightarrow V_{SCF} + \Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$ şeklinde verilebilir. Bu durumda eğer $\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$ bilinirse Δn elektron yoğunluğunun lineer değişimi birinci dereceden pertürbasyon teorisiyle,

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \Psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \Psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} \rangle \langle \Psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} | \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} | \Psi_{v,\vec{k}} \rangle}{\epsilon_{v,\vec{k}} - \epsilon_{c,\vec{k}+\vec{q}}} \quad (3.88)$$

elde edilir. Burada $\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G})$ ifadesi $\Delta n(\vec{r})$ 'nin Fourier dönüşümü, Ω birim hücrenin hacmini, v ve c sırasıyla valans ve iletkenlik bandını ifade eder. Toplama ise birinci Brillouin bölgesindeki bütün $\vec{k}$ 'lar üzerindendir. Burada valans ve iletkenlik bandları bir yasak enerji aralığı ile birbirlerinden ayrılmıştır. Diğer bir deyişle eğer Δn bilinirse $\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$ Eş. 3.88'in lineerize edilmesiyle,

$$\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) = V_{bare}^{\vec{q}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \Delta n(\vec{r}) \left[\frac{dv_{xc}}{dn} \right]_{n=n_0(\vec{r})} \quad (3.89)$$

şeklinde yazılabilir. Burada n_0 pertürbe olmamış elektron yoğunluğudur. Eş. 3.88 ve Eş. 3.89 bir sistemin formudur ve iteratif olarak çözülebilir. Verilen $\vec{q}$ 'nun pertürbasyonuna karşı lineer tepki sadece $\vec{q} + \vec{G}$ dalga vektörünün Fourier bileşenlerini içerir. Hesaplamalarda kolaylık için Eş. 3.88'in iletim bandları üzeri toplamından kaçınılmak istenir. Dolayısıyla Eş. 3.88 tekrar düzenlenirse,

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \langle \Psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c G(\epsilon_{v,\vec{k}}) P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} | \Psi_{v,\vec{k}} \rangle \quad (3.90)$$

elde edilir. Burada P_c , iletkenlik durumu üzerindeki izdüşümdür. $G(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - H_{SCF}}$ ise pertürbe edilmemiş sistemin tek-elektron Green fonksiyonudur. $\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$ ifadesi yerel olmayan bir operatör olduğu durumlarda Eş. 3.90,

¹ V_{SCF} Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir.

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \langle \Psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c | \Delta \Psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} \rangle \quad (3.91)$$

şekline dönüşür. Burada $\Delta \Psi_{v,\vec{k}+\vec{G}}$ lineer sistemin çözümüdür.

$$(\varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF}) \Delta \Psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} = \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} \Psi_{v,\vec{k}} \quad (3.92)$$

Eş. 3.92 ile verilen lineer sistem, $|\varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF}|$ determinantının yok olması nedeniyle sonsuz çözüm içerir [45, 110].

3.7.6. Fonon frekanslarının durum yoğunluğu

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

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \delta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (3.93)$$

eşitliğinden elde edilir. Burada N_0 kristaldeki birim hücre sayısı Ω_c birim hücre hacmi ve,

$$\delta(\omega - \omega(\vec{q})) = \begin{cases} 1 & , \quad |\omega - \omega(\vec{q})| \leq \frac{\Delta\omega}{2} \\ 0 & , \quad \text{diğer durumlar} \end{cases} \quad (3.94)$$

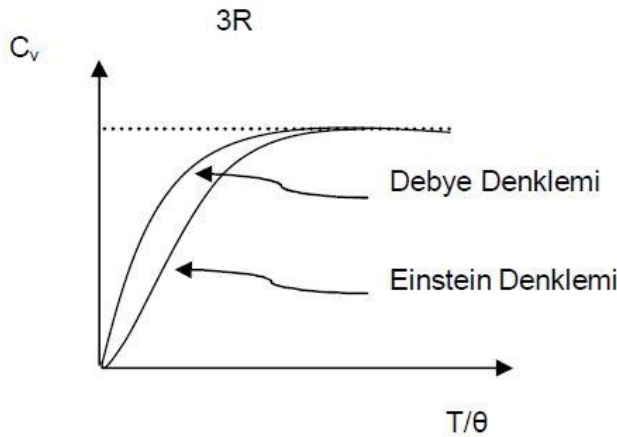
şeklindedir. Burada $\Delta\omega \approx 0,005\text{THz}$ olarak alınır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur. Bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir [45].

3.8. Kristallerin Termodinamik Özellikleri

Katı elementlerin maksimum öz ısısı, Dulong ve Petit tarafından,

$$C_v = 3R \quad (3.95)$$

olarak bulunmuştur [115]. Burada ‘R’ evrensel gaz sabiti olarak ifade edilmektedir. Oda sıcaklığında, çoğu kristalin öz ısısı bu değerde olduğu halde bor, silisyum ve elmas gibi bazı kristallerin öz ısıları bu değerden daha küçük kalmaktadır. Diğer taraftan, mutlak sıcaklık sıfıra yaklaşırken tüm kristallerin öz ısıları sıfıra yaklaşmaktadır. Planck’ın kuantum kuramından yola çıkarak Einstein kristallerin öz ısısı için kuramsal bir bağıntı türetmiştir. Einstein’ın öz ısısı adı verilen bu bağıntıdan bulunan değerlerin deneysel sonuçlarla iyi uyuşmadığı görülmüştür. Bunun üzerine, Debye tarafından kuramsal yoldan kristallerin öz ısıları ile ilgili yeni bir bağıntı türetilmiştir. Bu bağıntının sonuçları deneysel sonuçlarla da uyuşmaktadır. Bu bağıntıya Debye öz ısısı adı verilmiştir. Kristaller için Einstein ve Debye bağıntılarından hesaplanan ve deneysel yoldan bulunan öz ısılarının sıcaklıkla değişimi Şekil 3.16’da şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.16. Kristallerin Einstein ve Debye denklemlerinden bulunan öz ısılarının deneysel sonuçlarla kıyaslanması. Debye denkleminde bulunan değerler deneysel verilerle çakışmaktadır. Burada Debye sıcaklığı denilen θ_D her kristal için karakteristiktir [116]

Yeterince yüksek sıcaklıklarda Einstein denklemi, Debye denklemi ve Dulong –Petit yasası aynı sonucu vermektedir. İyonik kristallerin maksimum öz ısısı, n bileşik içindeki iyon türü sayısı olmak üzere yaklaşık olarak $C_p = 3Rn$ bağıntısından hesaplanmaktadır.

3.8.1. Debye öz ısı denklemi

Debye, kristal içindeki atomların belli bir frekansta değil de artan sıcaklıkla sürekli olarak değişen bir frekans aralığında üç boyutlu harmonik osilatör gibi titreştiğini varsaymıştır. Tüm atomların tam olarak titreşime başladığı yani tüm modların uyarılmış olduğu durumdaki sıcaklığına (θ_D) Debye sıcaklığı ve bu sıcaklıktaki frekansına (f_D), karakteristik titreşim frekansı denir. Kristale verilen tüm ısıнын, frekansı f_D olan titreşim hareketi tarafından alındığı varsayılarak sıcaklıktan bağımsız ve her metal için karakteristik olan Debye sıcaklığı,

$$\theta_D = \frac{hf_D}{k_B} \quad (3.96)$$

elde edilir. Debye sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda, karakteristik frekans ile titreşimler için,

$$\frac{\theta_D}{T} = \frac{hf_D}{k_B T} \quad (3.97)$$

şeklinde yeni bir bağıntı tanımlarsak, bunu da,

$$x_D = \frac{hf_D}{k_B T} \quad (3.98)$$

şeklinde gösterebiliriz. Bu denklemden,

$$x = \frac{hf}{k_B T} \quad \rightarrow \quad df = \left(\frac{k_B T}{h} \right) dx \quad (3.99)$$

elde edilir.

Bir mol kristal tarafından absorplanan enerji,

$$U = \int_0^{f_D} \rho(f, T) \frac{hf}{e^{hf/k_B T} - 1} df \quad (3.100)$$

şeklinde ifade edilir [117]. Burada $\rho(f, T)$ Rayleigh-Jeans yoğunluğu dağılımıdır ve,

$$\rho(f, T) = \left(\frac{8\pi k_B T}{c^3} \right) f^2 \quad (3.101)$$

şeklinde verilir. Burada c ışık hızıdır. Eş. 3.98, Eş. 3.99 ve Eş. 3.101'yi Eş. 3.100'de kullanırsak,

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{k_B T}{hf_D} \right) \int_0^{x_D} \frac{x}{e^x - 1} dx \quad (3.102)$$

bağıntısı elde edilir. Buradan, sabit hacim altındaki öz ısı için,

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3R \left[3 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right] = 3RD(x) \quad (3.103)$$

şeklindeki Debye öz ısı denklemi elde edilir. Burada $D(x)$ çarpanına Debye fonksiyonu denir. Her element için karakteristik olan θ_D sıcaklığı verildiğinde herhangi bir T sıcaklığında $D(x)$ özel olarak hazırlanmış çizelgelerden o sıcaklıktaki C_v öz ısısına geçilir.

Yüksek sıcaklıklarda $D(x) \approx 1$ olduğundan $C_v \approx 3R$ olur. Debye denklemi ile Dulong-Petit yasası çıkarılır. Düşük sıcaklıklarda,

$$C_v = \left(\frac{12}{5} \right) \pi^2 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \approx aT^3 \quad (3.104)$$

şeklinde yazılabilen Debye denklemi T^3 yasası olarak bilinmektedir.

4. MALZEMELERİN YAPISI VE KULLANILAN YÖNTEM

4.1. Giriş

Heusler alaşımları üzerine çalışmalar 1903 yılında başladı. Bu alaşımlar Ferromanyetik elementlerin hiçbirini içermemesine rağmen Alman maden mühendisi ve kimyacı olan Friedrich Heusler, Cu-Mn alaşımlarına Al, In, Sn, As, Sb, Bi ve B eklenmesi ile alaşımların Ferromanyetik bir malzemeye dönüştüğünü buldu [1, 2].

Heusler alaşımlarının kristal yapısını ve oluşumunun anlaşılması için bu alaşımların üzerine çok sayıda araştırma yapıldı. İlk olarak Potter Cu_2MnAl 'nin tek kristallerini inceledi ve Cu-Mn-Al alaşımı üzerindeki X-ışınları ölçümleri bu sistemlerin bütün bileşenlerinin bir f.c.c. süper örgünün üzerinde düzenlendiğini 1929 yılında ortaya çıkardı [118]. Ardından, Bradley ve Rodgers 1934 yılında X-ışınları ve normal olmayan saçılmayı kullanmasıyla ayrıntılı olarak Cu-Mn-Al sistemini inceledi [4]. Heusler'de aynı yılda X-ışınları kullanarak Cu_2MnAl yapısında Mn atomlarının düzenlenmesini belirledi [3].

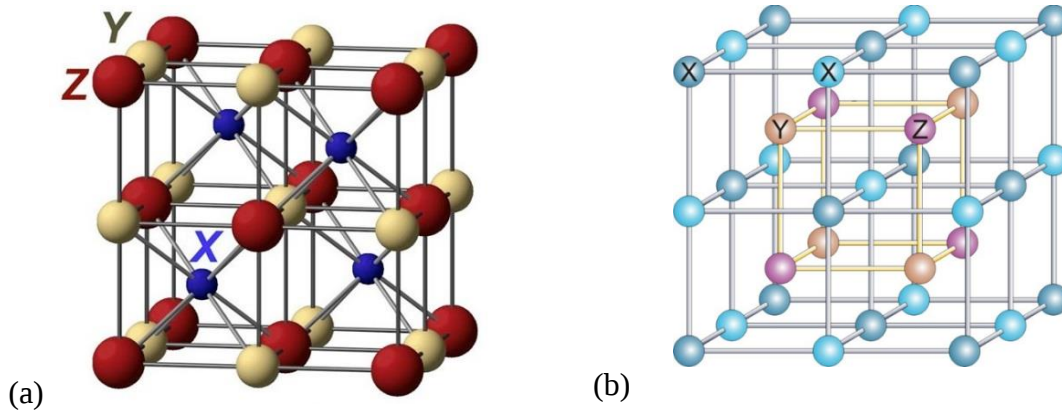
Heusler alaşımlarının yapısı iki bileşenli B2 bileşiklerinin XY ve XZ'nin düzenli bileşiklerinden oluştuğu keşfedildi. Örnek olarak CoMn ve CoAl'in bileşimlerinden Co_2MnAl üretildi. Bu nedenden dolayı B2 yapısını oluşturmak için bileşiklerin yeteneği yeni Heusler alaşımları oluşmasının eğilimi gösterir. Buna ek olarak C1_b yapısının tam Heusler alaşımlarında dolu dört alt örgüden birisinin boş bırakılmasıyla mümkün olduğu bulundu. C1_b yapısı bileşikler yarı Heusler alaşımları olarak belirtilirken, L2_1 bileşikler tam Heusler alaşımlar olarak isimlendirilir.

Bilim adamlarının Heusler alaşımları üzerinde deneysel ve teorik olarak çok yoğun bir şekilde çalışmasının en büyük nedeni, bu alaşımların çok zengin manyetik davranış göstermeleridir. Bu alaşımların aynı ailesinde çeşitli manyetik olgular bulunmaktadır. Heusler alaşımlar yarı-metalik davranış göstermelerinden dolayı spintronik uygulamaları açısından ideal malzemeler olmaktadır ve son zamanlarda çok ilgi çekmektedirler. Örnek vermek gerekirse NiMnSb 'de yarı-metalik Ferromanyetizmanın keşfedilmesi ve Ni_2MnGa bileşiğinde manyetik şekil hafıza etkisinin gözlenmesi etkili olmuştur [119, 120].

4.2. Heusler Alaşımların Yapısal Özellikleri

Heusler tipi alaşımlar iki sınıf olarak bilinmektedir. Yarı Heusler ve tam Heusler tipi alaşımların stokiyometrik kompozisyonları sırasıyla XYZ ve X_2YZ formu ile belirtilir ve kristal yapıları Şekil 4.1’de gösterildiği gibi sırasıyla $C1_b$ ve $L2_1$ ile adlandırılır. $C1_b$ tipi alaşımların uzay grubu $F\bar{4}3m$ iken $L2_1$ tipi alaşımlarının ise $Fm\bar{3}m$ ’dir.

Tam-Heusler tipi alaşımların birim hücresi, X atomu için (0, 0, 0) ve (1/2, 1/2, 1/2), Y atomu için (1/4, 1/4, 1/4) ve Z atomu için (3/4, 3/4, 3/4) pozisyonları ile iç içe geçmiş 4 tane fcc alt örgüsü içerir. Yarı-Heusler tipi alaşımlar ise XYZ türü alaşımlar olup birim hücreleri üç tane iç-içe girmiş fcc alt örgüsünden oluşmaktadır.



Şekil 4.1. Yarı ve tam Heusler tipi alaşımların kristal yapıları (a) Yarı-Heusler $C1_b$ yapısı (XYZ) (b) Tam-Heusler $L2_1$ yapısı (X_2YZ)

Başka bir ifadeyle yarı-Heusler tipi alaşımlar dört tane fcc alt örgüsünden oluşur, bu alt örgülerin üçü X, Y ve Z atomları tarafından doldurulurken dördüncü alt örgü boştur. Yarı-Heusler tipi alaşımlar $C1_b$ yapısında kristalleşir. $C1_b$ yapısı düzenli bir şeklin içinde X sitelerinin yarısının değiştirilmesiyle $L2_1$ yapısından elde edilebilir. Sonuç olarak $C1_b$ yapısı merkezi simetrik değildir.

4.3. Quantum-Espresso Programı

Bu tez çalışmasında kullanılan Quantum-Espresso programı, S. Baroni ve arkadaşları [121] tarafından geliştirilmiş bir bilgisayar programıdır. Bu program, periyodik bir kristalin, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle YFT içerisinde düzlem-dalga baz setlerini ve

değişik pseudo-potansiyelleri [11, 122, 123] kullanarak, elektronik bant yapısını, elektronik durum yoğunluğunu ve toplam enerjisini hesaplar. Algoritma, önceki bölümde anlatılan genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) içeren yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) üzerine kurulmuştur. Program periyodik örgü kolları ve diğer valans elektronlarının oluşturduğu potansiyel içindeki bir valans elektron için, öz-uyum'dan K-S denklemlerini çözer. K-S denklemleri, orbitalleri sınırlı bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir ve bu işlem iterasyon tekniğiyle çözülen özdeğer problemini kolaylaştırır.

Program, katının nokta grup simetrisi, yük yoğunluğu ve toplam enerjiyi hesaplamak için gerekli olan işlem sayısına indirger. Bu niceliklerin hesabı, yapısal (örgü sabitleri, bulk modülü), mekanik (elastik sabitleri), dinamiksel (fonon frekansları) ve termodinamik özelliklerini açıklamaya izin verir. Hesaplamalarda kullanılan GGY yaklaşımı, deneysel bir parametreye ihtiyaç duymadan değiş-tokuş enerjisini ifade eder. Bu yaklaşım kovalent ve metalik sistemler için oldukça iyi sonuçlar verir ve *ab-initio* yaklaşımının güçlü bir koludur. Dış potansiyel $V_{ext}(\vec{r})$ olmak üzere, K-S denklemleri ile YFT formülasyonu içinde etkileşen bir elektronik sistemin toplam enerjisi,

$$E_T = -\frac{1}{2} \sum_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (4.1)$$

$$+ \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r}$$

şeklinde verilir. Burada $n(\vec{r})$, elektronik yük yoğunluğudur. ε_{xc} ise GGY yaklaşımının içinde bulunan değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Quantum-espresso kodları, yük yoğunluğunu ve bunun sonucunda toplam enerjiyi hesaplamak için K-S denklemlerinin $\Psi_i(\vec{r})$ ile çarpımı formülü kullanılır.

$$E_T = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) [\varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))] d\vec{r} \quad (4.2)$$

$\Psi_i(\vec{r})$ için K-S denklemleri, tek-elektron için Schrödinger denklemine özdeştir. Burada dış potansiyel, diğer bütün denklemlerin çözümleri üzerinde öz-uyum (SC) ifadesine

bağılıdır. Bu denklemlerin çözümleri iterasyon ile belirlenir. Keyfi bir $V_{gir}^0(\vec{r})$ iç potansiyel ile iterasyon başlatılarak aşağıdaki yol izlenir.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{gir}^n(\vec{r}) \right] \Psi_{gir}^n(\vec{r}) = \varepsilon_i^n \Psi_{gir}^n(\vec{r}) \quad (4.3)$$

$$n^n(\vec{r}) = \sum |\Psi_i^{(n)}(\vec{r})|^2 \quad (4.4)$$

$$V_{\zeta k}^n(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n^{(n)}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}(n^{(n)}(\vec{r})) \quad (4.5)$$

Bu çözümlerden yeni bir (V_{gir}^{n+1}) başlangıç potansiyeli oluşturulur. Öz-uyum potansiyel V_{SCF} ifadesine yaklaştırılır ki bu ifade $V_{gir} = V_{\zeta k}$ potansiyeline denktir. En basit iterasyon V_{gir}^{n+1} 'in $V_{\zeta k}^n$ 'a eşit olduğu durumdur. Bu problemi kararsız yapar ve öz-uyum olmayan çözüme ulaşılır. En iyi çözüm ise giriş ve çıkış potansiyellerinin,

$$V_{gir}^{n+1} = (1 + \beta)V_{gir}^n + \beta V_{\zeta k}^n \quad (4.6)$$

karışımıdır. Burada $0 \leq \beta \leq 1$ arasındadır. Bu parametre küçük sistemler için büyük tutulmalıdır (0,7). Fakat yakınsamanın zor olduğu durumlarda indirgenmelidir [45, 110].

4.4. Quantum-Espresso Programının Kod Yapısı

Her bir hücre başına n tane elektron içeren N hücreli periyodik bir sistem için özuyum (SC) döngüsünün her bir iterasyonunda, K-S denklemleri sabit bir potansiyelde çözülmelidir. Bu problem sınırlı baz seti üzerindeki özdeğer problemine dönüştürülebilir. Quantum-Espresso kodları arasında sayılan Ntyp; kristal yapı içerisindeki farklı tipteki atomların sayısını, Nat; birim hücre içerisindeki atom sayısını, Ω birim hücre hacmini ve $\vec{R}$ örgü vektörü, periyodik bir kristali tarif eder. Her bir atom bir valans yükü, $Z_{\mu(s)}$ ve PP ile karakterize edilir. Bloch teoremi, Brillouin bölgesi içindeki $\vec{k}$ vektörleri ile elektronik durumların sınıflandırılmasına izin verir. Dalga fonksiyonları sonlu bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir. Kesme kinetik enerjisi E_{cut} dalga fonksiyonunun büyüklüğünü sınırlar. Burada

E_{cut} , verilen bir $\vec{k}$ için K-S denkleminin çözümü, düzlem dalgaların sayısı boyutundaki özdeğer denkleminin çözümüne eşittir. Her bir iterasyonda yük yoğunluğunu $n(\vec{r})$ 'yi hesaplamak için, farklı noktalar üzerinden toplam alınır. Bu teknik özel noktalar tekniği olarak bilinir. Birinci Brillouin bölgesi içindeki bütün noktalar,

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k} \in IBZ} \sum_v \omega_{\vec{k}} \left| \Psi_v(\vec{r}, \vec{k}) \right|^2 \quad (4.7)$$

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

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{N_s} \sum_{m=1}^{N_s} n\left((s^m)^{-1} \vec{r} - f^m\right) \quad (4.8)$$

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

$$\vec{G}_{m_1, m_2, m_3} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (4.9)$$

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

$$m_1 = -\frac{N_1}{2}, \dots, \frac{N_1}{2} - 1 ; m_2 = -\frac{N_2}{2}, \dots, \frac{N_2}{2} - 1 ; m_3 = -\frac{N_3}{2}, \dots, \frac{N_3}{2} - 1 \quad (4.10)$$

şeklinde dir. Birim hücrenin büyüklüğü gerçek uzayda bir örgü noktasını,

$$\vec{\sigma}_{m_1, m_2, m_3} = \frac{m_1 - 1}{N_1} \vec{a}_1 + \frac{m_2 - 1}{N_2} \vec{a}_2 + \frac{m_3 - 1}{N_3} \vec{a}_3 \quad (4.11)$$

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

$$m_1 = 1, \dots, N_1 ; m_2 = 1, \dots, N_2 ; m_3 = 1, \dots, N_3 \quad (4.12)$$

olarak verilir. N_1, N_2 ve N_3 tam sayıları, gerçek uzayla (düz örgüyle) ters uzay arasında bir ilişki kurar. $\vec{G}$ uzayında verilen bir fonksiyon $f(m_1, m_2, m_3) = f(\vec{G}_{m_1, m_2, m_3})$ noktaları üzerinde tanımlıdır. Bu fonksiyonun 3-boyutlu Fourier geçişleri (3D-HFG)

$$f(m_1, m_2, m_3) = \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} \sum_{\lambda_3} f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) e^{i2\pi\lambda_1 m_1 / N_1} e^{i2\pi\lambda_2 m_2 / N_2} e^{i2\pi\lambda_3 m_3 / N_3} \quad (4.13)$$

ile elde edilebilir. Bu fourier geçişleri; yük yoğunluğunu hesaplamak için, ters uzaydaki $\Psi_v(m_1, m_2, m_3, \vec{k})$ örgüleri üzerindeki $\Psi_{\vec{k}, v}(\vec{k})$ K-S orbitallerini hesaplar. Daha sonra bir HFG fourier geçişi ile birini düz uzaya dönüştürür. Böylece dalga fonksiyonunun karesi ve toplam yük hesaplanır.

Programda giriş parametreleri bir dosyadan okunur ve başka parametreler hesaplanır. Bunlar arasında düz ve ters örgüler, k vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan PP olarak sayılabilir. Küçük bir kesme enerjisinde Hamiltonyenden, Hartree değiş-tokuş potansiyeli elde edilir. Bu işlem tahmini bir başlangıç dalga fonksiyonunu da oluşturur. Bu ön hazırlıktan sonra öz-uyum döngüsü, potansiyelin yakınsamasına kadar (minimum olmasına kadar) tekrarlanır. Her bir iterasyonda toplam enerji hesaplanır. c-bands işlemi iterativi köşegenleştirmek için cegter işlemini kullanır. Bundan sonra $H\Psi$ çarpımını hesaplamak için h-psi işlemi çağrılır. Son olarak; öz uyum potansiyeli, K-S dalga fonksiyonları ve bunların özdeğerleri ek analizler için diske kaydedilir [45, 110].

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, Li_2XY ($\text{X}=\text{Cu, Ag, Au}$; $\text{Y}=\text{Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In}$) Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik, titreşimsel ve termodinamik özelliklerinin hesaplamaları pseudo-potansiyel metodu ile yoğunluk fonksiyonel teorisi üzerine kurulu Quantum-Espresso kodu ile yapıldı [124]. Pseudo-potansiyeller tüm alaşımları için Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (GGY) uygulanarak kullanıldı. Kohn-Sham tek parçacık fonksiyonları bir düzlem dalga seti içinde genişletildi. Hesaplamalar, Kohn-Sham denklemlerinin öz-uyumlu çözümü, indirgenemez Brillouin bölgesinde özel k -noktaları kullanılarak ve 40 Ryd'lik kesme enerjisi değeri alınarak yapıldı.

İlk olarak yapısal özellikler kapsamında örgü sabitleri, yığın modülleri ve yığın modüllerinin basınca göre türevleri hesaplandı. Daha sonra elektronik, elastik ve termodinamik özellikler araştırıldı. Ayrıca yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisine dayalı lineer tepki yaklaşımı içinde titreşim özellikleri incelendi. 9 dinamik matris, $4 \times 4 \times 4$ q-noktası takımı kullanılarak hesaplandı. Daha sonra bu matrisler, Fourier-interpolasyon yapılarak fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrilerinin elde edilmesinde kullanıldı.

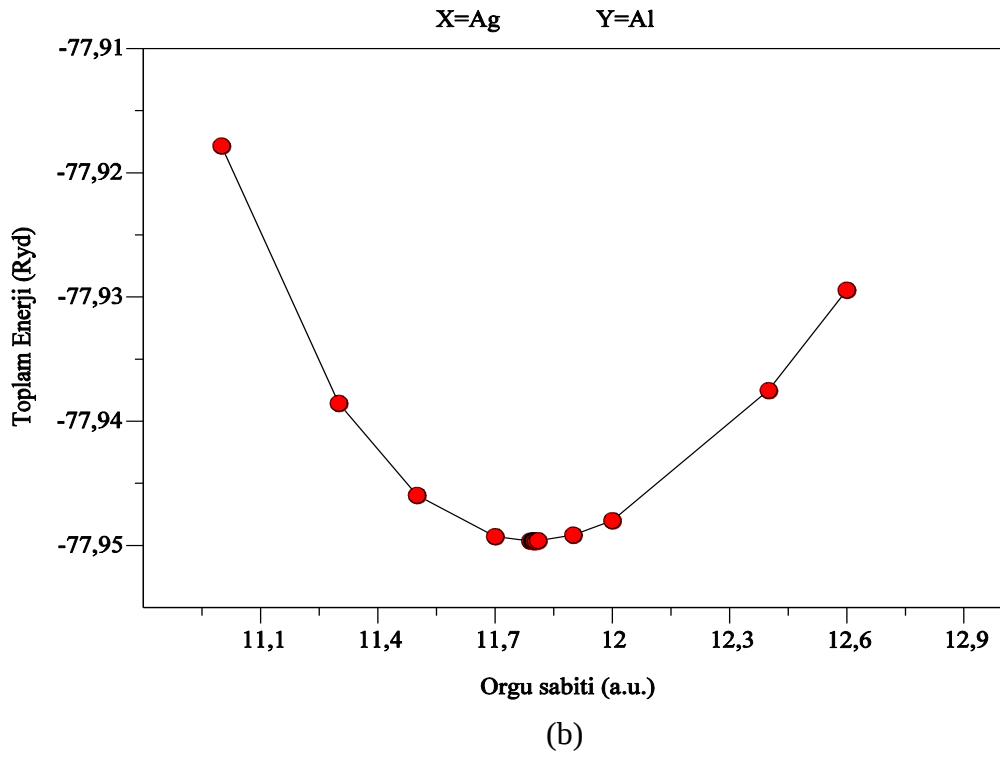
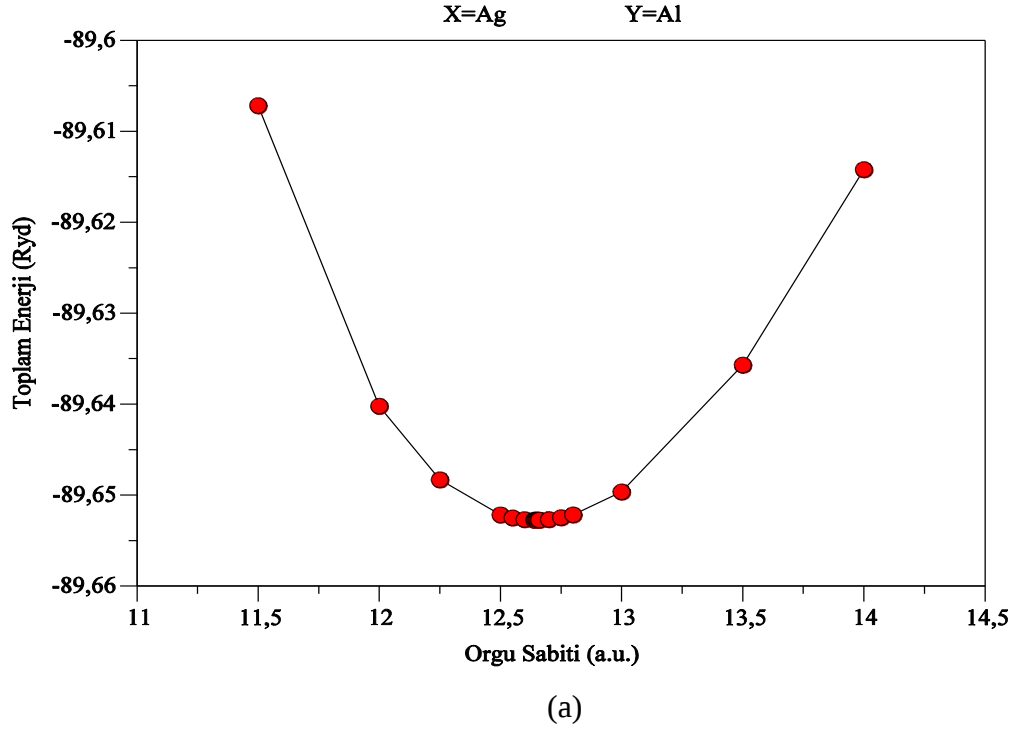
5.1. Li_2XY ($\text{X}=\text{Cu, Ag, Au}$; $\text{Y}=\text{Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In}$) Heusler Alaşımlarının Yapısal Özellikleri

Li_2XY ($\text{X}=\text{Cu, Ag, Au}$; $\text{Y}=\text{Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In}$) alaşımları, kübik L_{21} yapıdadır. Bu yapıda Li atomu (0,0,0), (0.5,0.5,0.5), $\text{X}=\text{Cu, Ag, Au}$ atomları (0.25,0.25,0.25) ve $\text{Y}=\text{Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In}$ atomları (0.75,0.75,0.75) koordinatlarındadır. Alaşımların denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, ilk olarak farklı örgü sabiti değerlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplandı. Daha sonra Murnaghan denkleminde [100] yararlanılarak denge konumundaki örgü sabitleri elde edildi.

Bu tez çalışmasında örgü sabitlerini bulmak için iki farklı pseudo-potansiyel kullanıldı. Bu tezde 1. tip pseudo-potansiyel; ultrasoft, 2. tip pseudo-potansiyel; norm conserving olarak alınmıştır. Bu iki tip pseudo-potansiyel için örgü sabitleri hesaplandı. Örnek olarak L_{21} yapısında olan Li_2AgAl alaşımı için, 40 Ryd kesme enerjisinde örgü sabitlerine karşılık

toplam enerji değerlerinin grafiği her iki pseudo-potansiyel için Şekil 5.1’de çizilerek gösterildi.

Ayrıca, yığın modülleri ve yığın modüllerinin basına göre 1. türevleri de her iki pseudo-potansiyel için Murnaghan [100] denkleminde elde edildi. Toplam manyetik momentleri $M_t(\mu_B)$, Li_2XY ($\text{X}=\text{Cu, Ag, Au}$; $\text{Y}=\text{Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In}$) alaşımları için sıfır olarak hesaplandı. Yani bu bileşikler manyetik olmayan bileşiklerdir. Hesaplanan rg sabitleri (a_0), yığın modülleri (B) ve yığın modüllerinin basına göre birinci türevleri (B'), iki farklı pseudo-potansiyel için izelge 5.1-3’de diğer teorik ve deneysel çalışmalarla birlikte karşılaştırmalı olarak sunuldu. Bu çizelgelerden örgü sabitlerinin hem teorik hem de deneysel çalışmalarla oldukça uyumlu olduğu görüldü.



Şekil 5.1. İki farklı pseudo-potansiyel için $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgAl alaşımının farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi (a) 1. tip pseudo-potansiyel (b) 2. tip pseudo-potansiyel

Çizelge 5.1. Li_2AgY ($\text{Y}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) alaşımlarının örgü sabitleri (a_0), yığın modülleri (B), yığın modülünün basınca göre 1. türevleri (B')

Alaşımlar	Referans	$a_0(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	B'
Li_2AgAl	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	6.694	27.5	3.48
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	6.243	42.8	4.40
	Teorik [19]	6.350	-	-
Li_2AgGa	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	6.975	26.6	4.65
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	6.212	43.2	5.57
Li_2AgGe	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	6.696	29.4	3.32
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	6.241	46.3	4.92
Li_2AgIn	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	7.113	26.4	4.41
	Bu Çalışma (tip pseudo-potansiyel)	6.473	38.1	4.85
	Deneyisel [21]	6.585	-	-
Li_2AgSb	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	-	-	-
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	6.559	42.2	4.66
Li_2AgSn	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	-	-	-
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	6.497	42.5	5.14
	Deneyisel [14]	6.565	-	-

Çizelge 5.2. Li_2AuY ($\text{Y}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) alaşımlarının örgü sabitleri (a_0), yığın modülleri (B), yığın modülünün basınca göre 1. türevleri (B')

Alaşımlar	Referans	$a_0(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	B'
Li_2AuAl	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	6.528	31.9	4.46
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	6.109	55.4	5.22
Li_2AuGa	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	6.886	37.1	2.20
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	6.136	49.9	4.72
Li_2AuGe	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	6.220	55.4	4.80
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	6.176	54.9	4.65
Li_2AuIn	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	7.038	29.5	3.12
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	6.370	44.2	5.23
Li_2AuSb	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	7.145	31.0	4.14
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	6.474	50.9	4.40
Li_2AuSn	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	7.146	30.3	3.43
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	6.415	51.5	4.32
	Deneyssel [14]	6.417	-	-

Çizelge 5.3. Li_2CuY ($\text{Y}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) alaşımlarının örgü sabitleri (a_0), yığın modülleri (B), yığın modülünün basınca göre 1. türevleri (B')

Alaşımlar	Referans	$a_0(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	B'
Li_2CuAl	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	6.560	34.6	4.24
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	5.909	61.8	5.29
Li_2CuGa	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	6.846	33.1	4.99
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	5.913	60.5	1.00
Li_2CuGe	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	6.940	27.5	1.77
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	5.899	60.0	5.08
	Deneysel [14]	5.968	-	-
Li_2CuIn	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	7.015	29.5	2.70
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	6.108	61.5	9.45
Li_2CuSb	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	7.082	32.1	7.11
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	6.210	33.9	1.00
	Deneysel [13]	6.28	-	-
	Deneysel [23]	6.125	-	-
	Deneysel [23]	6.29	-	-
	Teorik [24]	6.28	-	-
	Deneysel [25]	6.29	-	-
	Teorik [26]	6.34	-	-
	Deneysel [27]	6.27	-	-
	Deneysel [28]	6.268	-	-
Li_2CuSn	Bu Çalışma (1. tip pseudo-potansiyel)	7.092	36.3	1.00
	Bu Çalışma (2. tip pseudo-potansiyel)	6.191	45.1	4.36
	Deneysel [13]	6.28	-	-
	Deneysel [14]	6.262	-	-
	Deneysel [29]	6.27	-	-

5.2. Li_2XY ($\text{X}=\text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu}$; $\text{Y}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$) Heusler Alaşımlarının Elektronik Bant Yapısı

Bu bölümde Li_2AgSb ve Li_2AgSn haric, Li_2XY ($\text{X}=\text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu}$; $\text{Y}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$) alaşımlar için 1.tip pseudo-potansiyel'den elde edilen örgü sabitleri kullanılarak yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapıları ile toplam durum yoğunluğu eğrileri 40

Ryd'lik kesme enerjisinde çizildi. Ayrıca bu alaşımların kısmi durum yoğunluk eğrileri de çizildi. Elektronik bant yapıları, toplam durum yoğunluk ve kısmi durum yoğunluk eğrileri Şekil 5.2-37 'de gösterildi.

Bütün alaşımların hesaplanan toplam manyetik momentleri sıfırdır. Bu nedenle alaşımlar manyetik değildir. Bu yüzden alaşımların kısmi durum yoğunluğu eğrileri spin-aşağı ve spin-yukarı durumları simetriktir. Bundan dolayı kısmi durum yoğunluğu eğrileri sadece spin-yukarı olarak çizildi.

Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) alaşımlara ait Fermi enerjileri Çizelge 5.4'de verildi. Hesaplanan bu değerler tüm enerji değerlerinden çıkarılarak, Fermi seviyesi $E_F = 0$ eV olarak alındı.

Çizelge 5.4. Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) alaşımları için Fermi enerjileri

Alaşımlar	E_F (eV)
Li_2AgAl	4,7896
Li_2AgGa	4,6131
Li_2AgGe	4,9606
Li_2AgIn	5,4275
Li_2AgSb	6,7865
Li_2AgSn	6,6280
Li_2AuAl	6,0269
Li_2AuGa	5,4015
Li_2AuGe	7,9387
Li_2AuIn	6,1442
Li_2AuSb	5,6910
Li_2AuSn	5,8508
Li_2CuAl	3,8690
Li_2CuGa	3,8261
Li_2CuGe	3,5600
Li_2CuIn	4,8557
Li_2CuSb	4,5210
Li_2CuSn	4,5520

Kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden Li_2AgAl , Li_2AgGa , Li_2AgGe , Li_2AgIn , Li_2AgSb , Li_2AgSn alaşımları için sırasıyla -4,35 eV, -4,08 eV, -4,23 eV, -4,09 eV, -4,60 eV, -4,78

eV civarındaki keskin tepelerin Ag atomun 4d bandındaki elektronlarından, Li_2AuAl , Li_2AuGa , Li_2AuGe , Li_2AuIn , Li_2AuSb , Li_2AuSn alaşımları için sırasıyla -4,18 eV, -4,34 eV, -4,59 eV, -3,66 eV, -3,09 eV, -3,54 eV civarındaki keskin tepelerin Au atomun 5d bandındaki elektronlarından ve Li_2CuAl , Li_2CuGa , Li_2CuGe , Li_2CuIn , Li_2CuSb , Li_2CuSn alaşımları için sırasıyla -2,33 eV, -2,00 eV, -1,85 eV, -2,16 eV, -1,66 eV, -1,89 eV civarındaki keskin tepelerin Cu atomun 3d bandındaki elektronlarından kaynaklandığı görülmektedir.

Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) alaşımlarının hiçbirinde yasak enerji aralığı bulunmamaktadır. Ayrıca valans ve iletkenlik bantlarının iç içe geçtiği bant eğrilerinden açıkça görülmektedir. Dolayısıyla bu alaşımların tümü metalik özelliği göstermektedir.

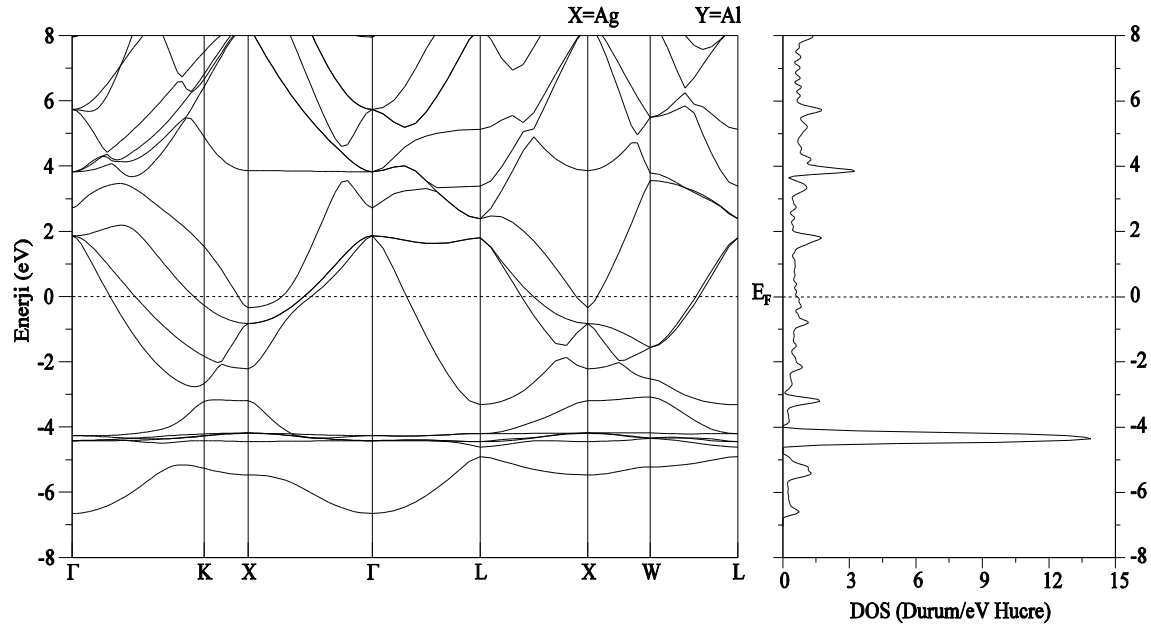
Fermi seviyesinde ise Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) alaşımlar için Y atomlarının 3p, 4p ve 5p bandındaki elektronların baskın olduğu söylenebilir. Bu yüzden L_{21} yapısında olan Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) alaşımlarının iletkenliği, Y atomlarının 3p, 4p ve 5p bandındaki elektronlardan kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca hesaplanan bu alaşımların Fermi seviyesindeki elektron durum yoğunluğu, $n(E_F)$, değerleri Çizelge 5.5’de verildi.

Literatürde Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) alaşımların elektronik bant yapıları ile ilgili çok sayıda makale bulunmamaktadır. X. Dai ve arkadaşları bu alaşımların L_{21} -tipi ($Fm\bar{3}m$ uzay guruplu) ve CuHg_2Ti -tipi ($F\bar{4}3m$ uzay guruplu) yapılarının elektronik bant yapılarını teorik olarak incelemişler ve L_{21} -tipi bileşiklerinin metalik olduklarına ve CuHg_2Ti -tipi Li_2XSb (X=Cu, Ag, Au) bileşiklerinin yarıiletken olduklarını bulmuşlardır. X. Dai ve arkadaşları CuHg_2Ti -tipi Li_2CuSb alaşımı için de 0.48 eV’lu bir indirekt band aralığı hesaplamışlar [15]. H. Lin ve arkadaşları ve Lukas Mühler, CuHg_2Ti -tipi yapı ($F\bar{4}3m$ uzay guruplu) non-Heusler Li_2MX (M=Cu, Ag, Au; X=Sb), deneysel ve teorik olarak incelemişler. Bu üç makalede araştırmacılar bu yapıda olan Li_2AgSb ve Li_2CuSb bileşikleri sırasıyla yarımetalik ve yarıiletken olduklarına varmışlar ve ağır bileşik Li_2AuSb ’yi metalik hesaplamışlar [16-18]. A.H. Reshak ve arkadaşları $F\bar{4}3m$ uzay gurbunda olan Li_2CuSb alaşımı teorik olarak incelemelerinde bu bileşiğin metalik özelliği gösterdiği sonucuna varmışlardır. Ayrıca bu araştırmacılar Li_2CuSb ’nin

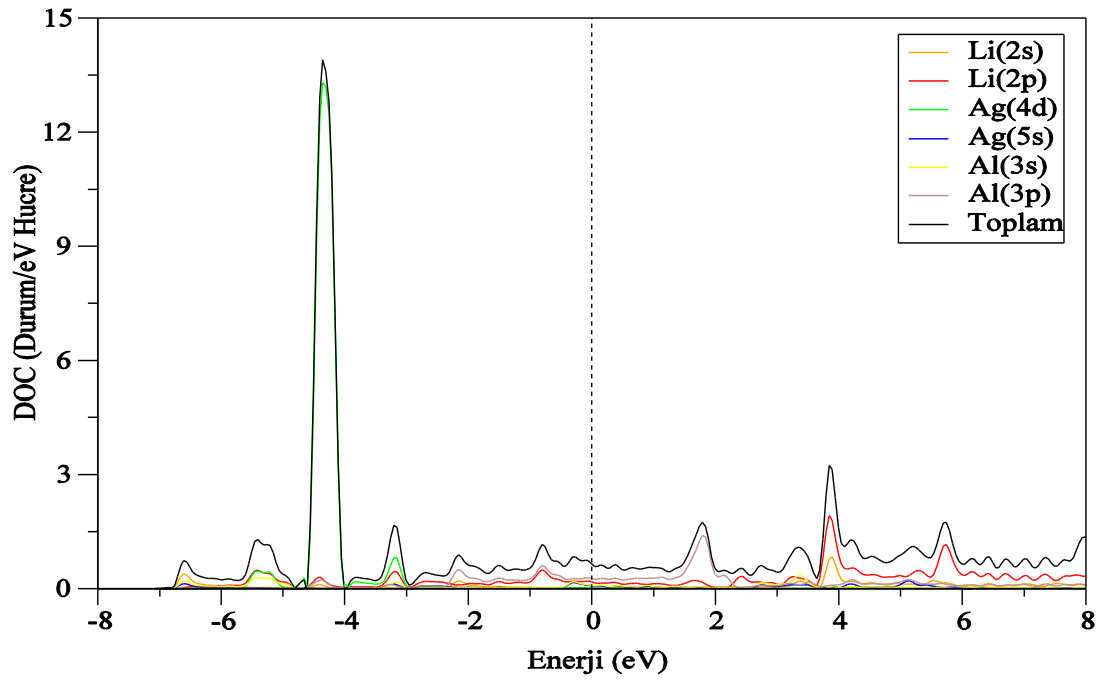
durum yoğunluğu eğrisinde en yüksek olan tepeyi Cu atomunun d bandındaki elektronlardan kaynaklandığını göstermişlerdir [24]. S. Soliman ise yazdığı makalede $F\bar{4}3m$ uzay gurubunda olan Li_2CuSb alaşımını yarıiletken bulmuş ve bu alaşım için 0.7 eV'lu bir indirekt band aralığını hesaplamış ve valans bandında Cu-3d orbitalının baskın olduğunu göstermiştir [26].

Çizelge 5.5. Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) alaşımlarının $n(E_F)$ değerleri

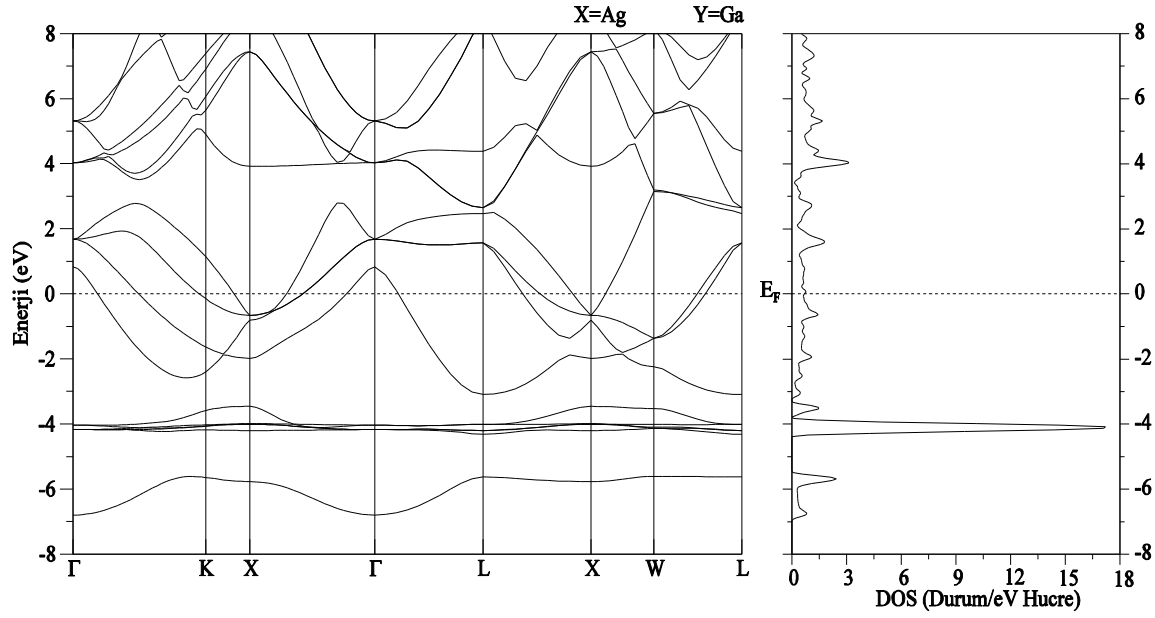
Alaşımlar	$n(E_F)$
Li_2AgAl	0,64
Li_2AgGa	0,67
Li_2AgGe	0,57
Li_2AgIn	0,67
Li_2AgSb	1,00
Li_2AgSn	0,42
Li_2AuAl	0,57
Li_2AuGa	0,40
Li_2AuGe	0,54
Li_2AuIn	0,66
Li_2AuSb	0,98
Li_2AuSn	0,53
Li_2CuAl	0,59
Li_2CuGa	0,67
Li_2CuGe	0,65
Li_2CuIn	0,64
Li_2CuSb	2,61
Li_2CSn	0,94



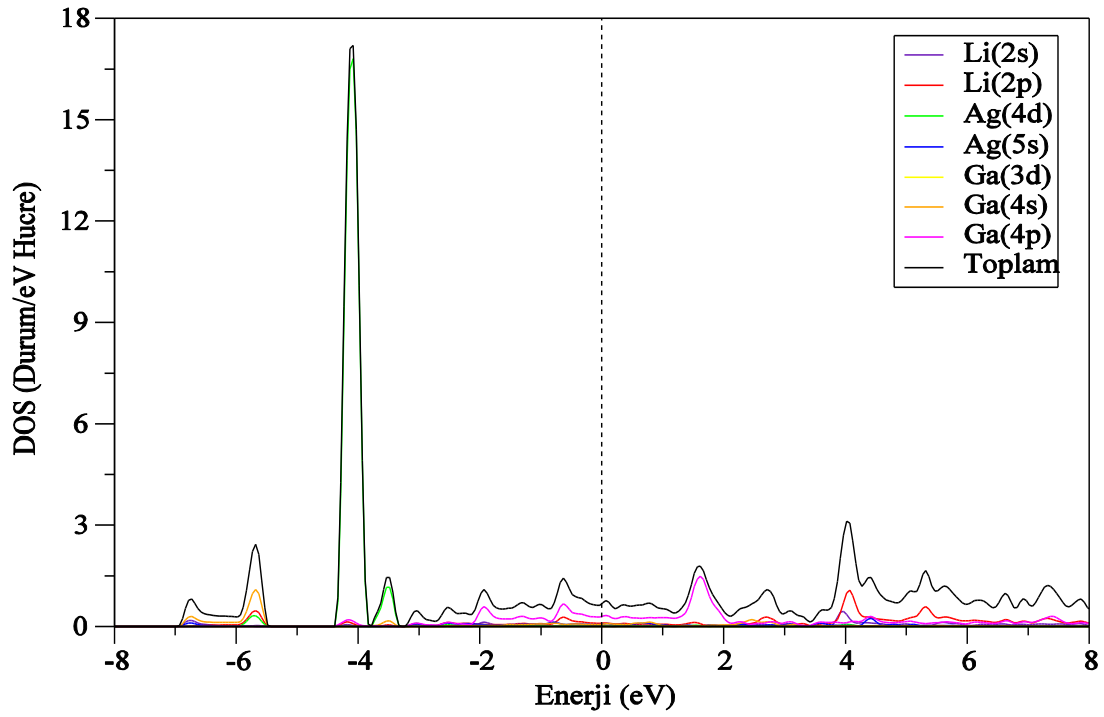
Şekil 5.2. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



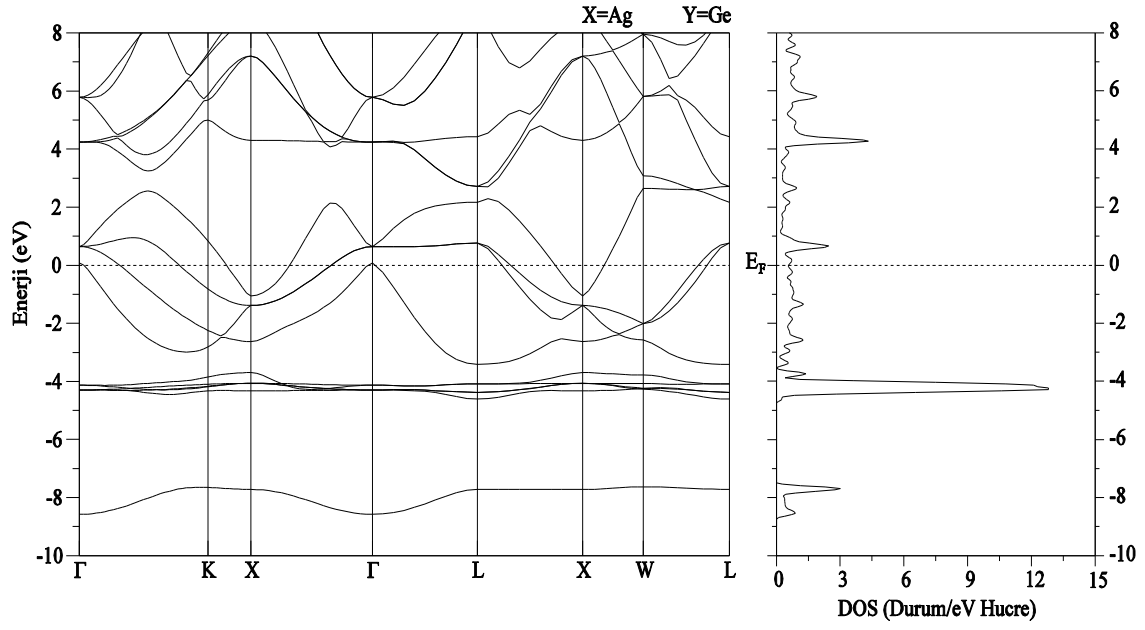
Şekil 5.3. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgAl alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



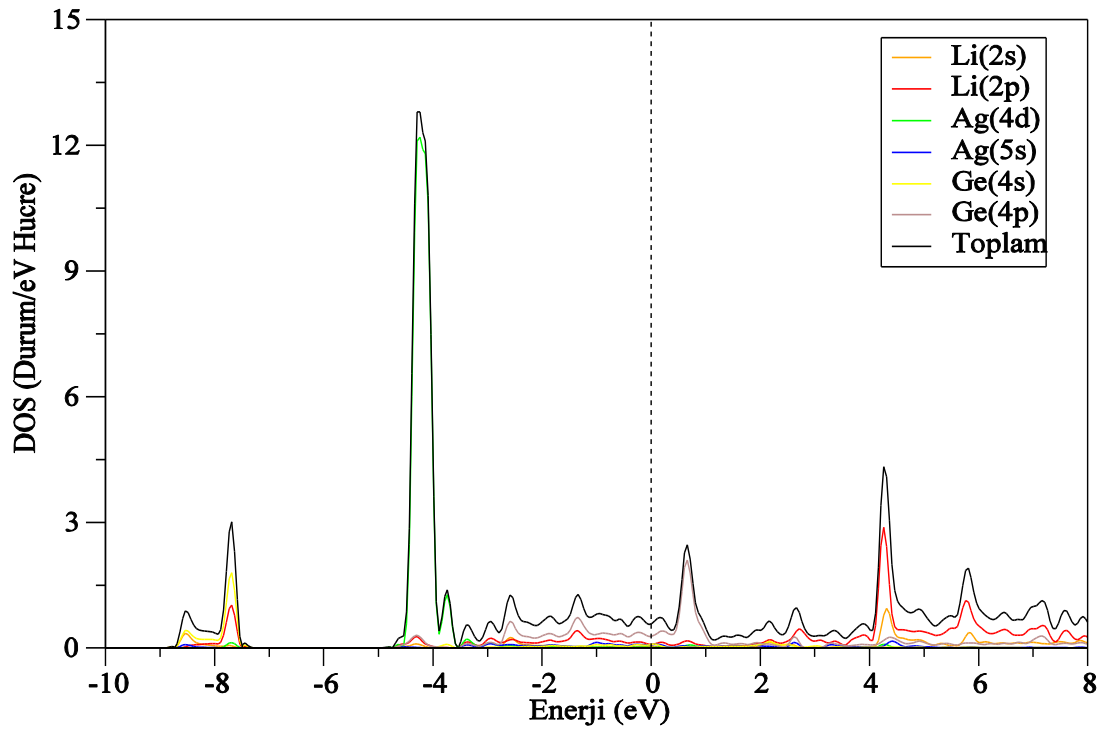
Şekil 5.4. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgGa alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



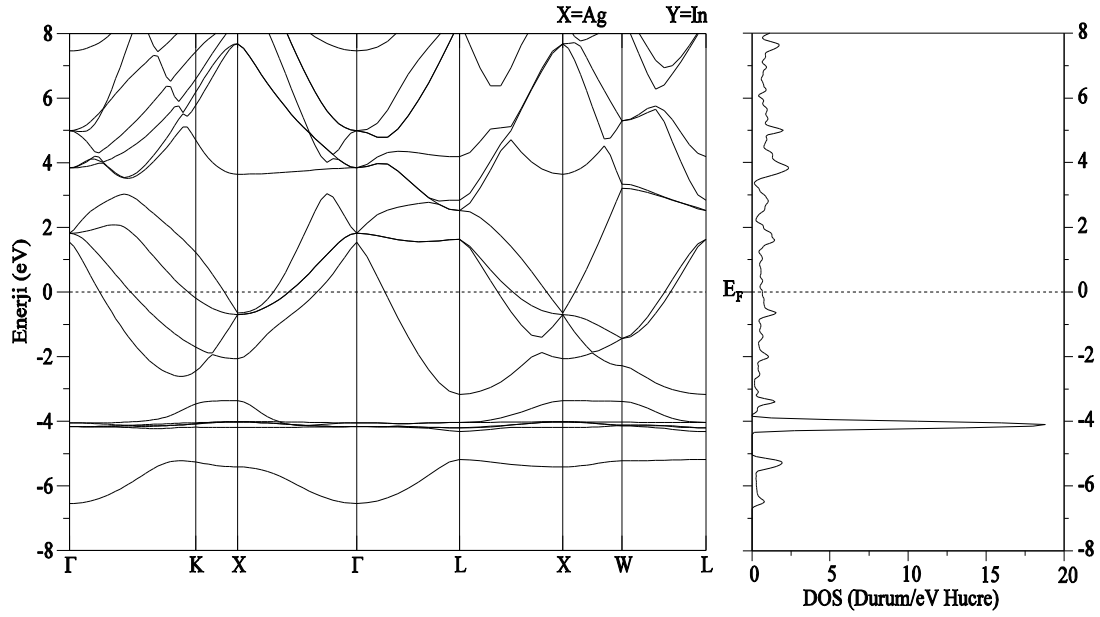
Şekil 5.5. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgGa alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



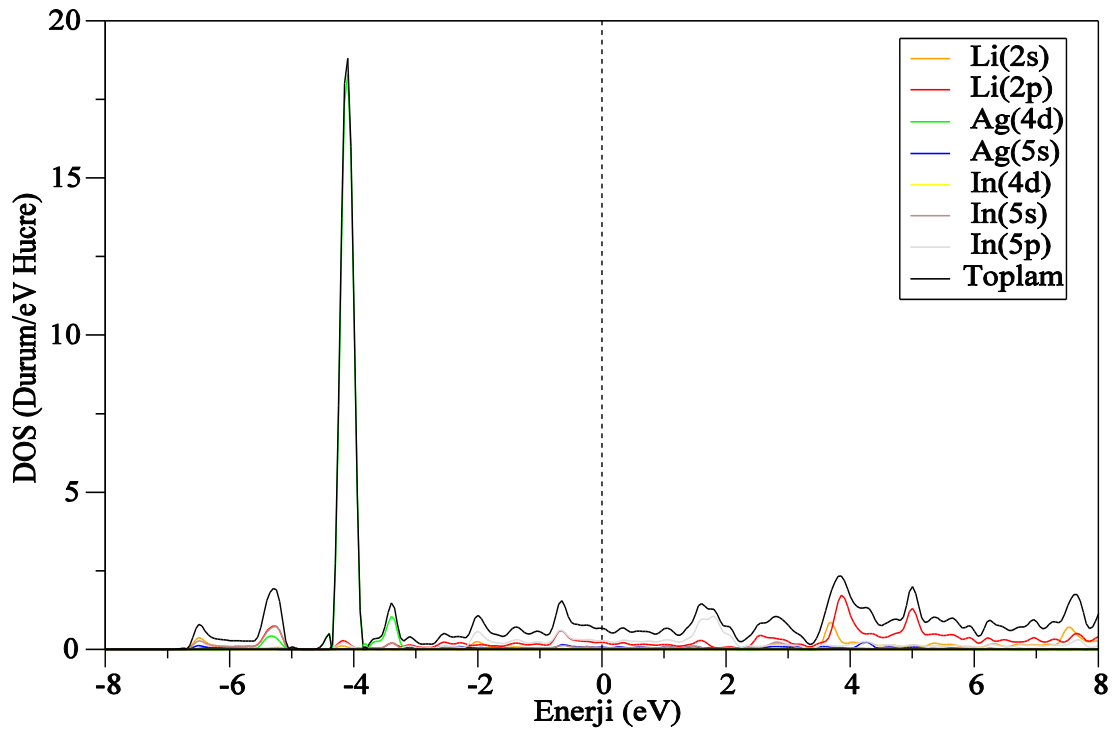
Şekil 5.6 . $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgGe alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



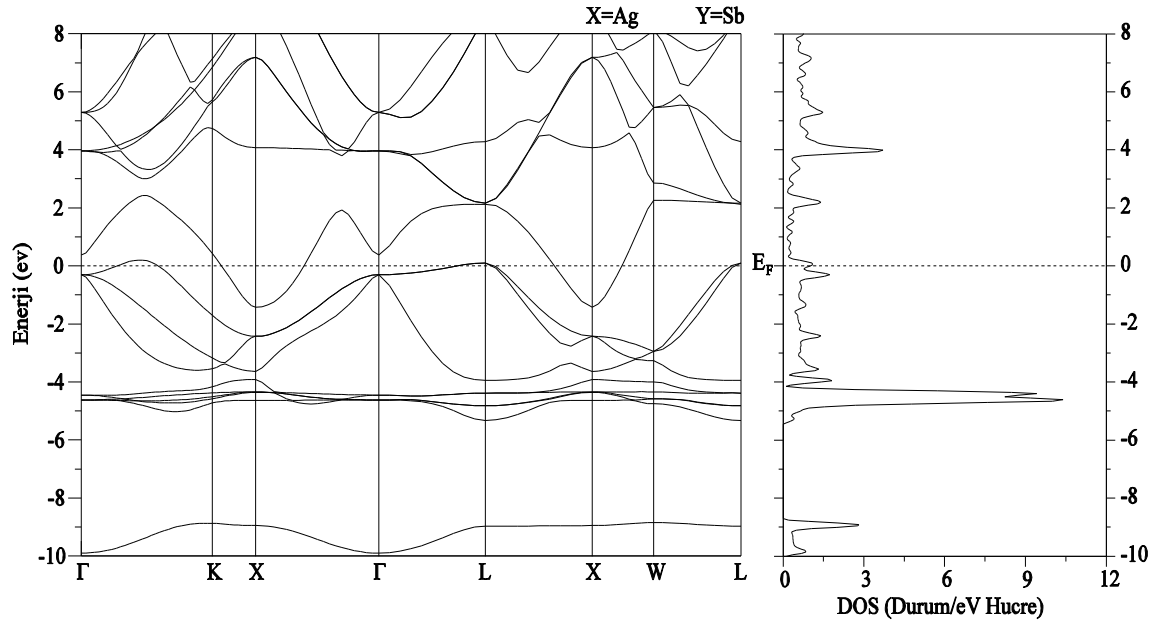
Şekil 5.7. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgGe alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



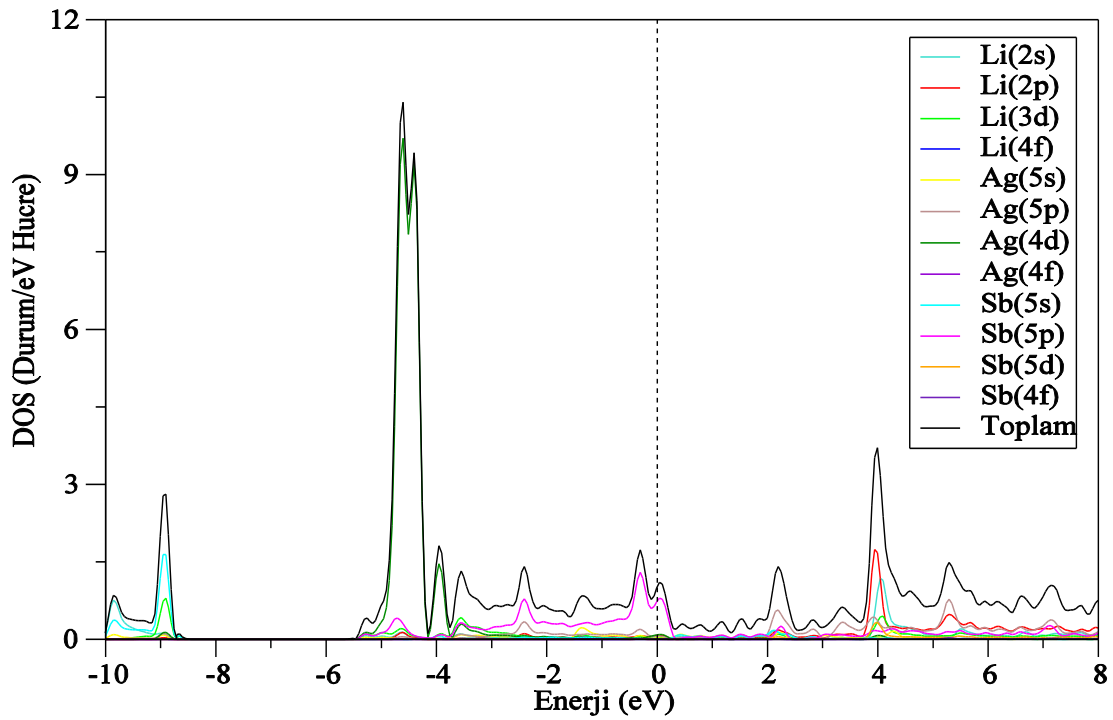
Şekil 5.8. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgIn alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



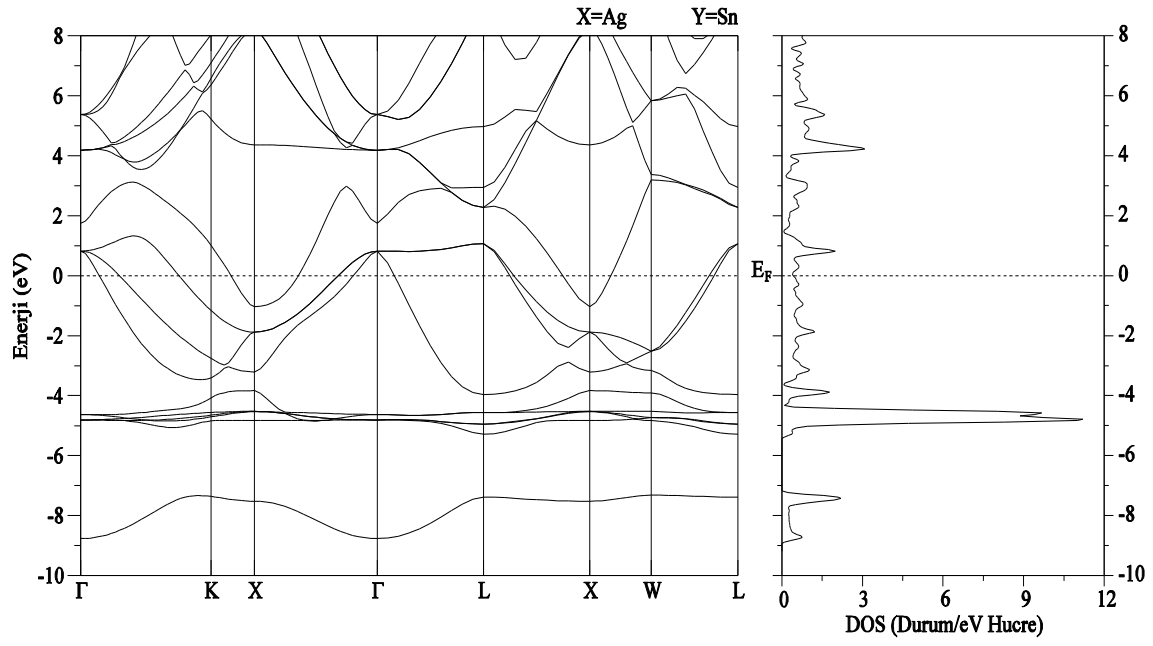
Şekil 5.9. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgIn alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



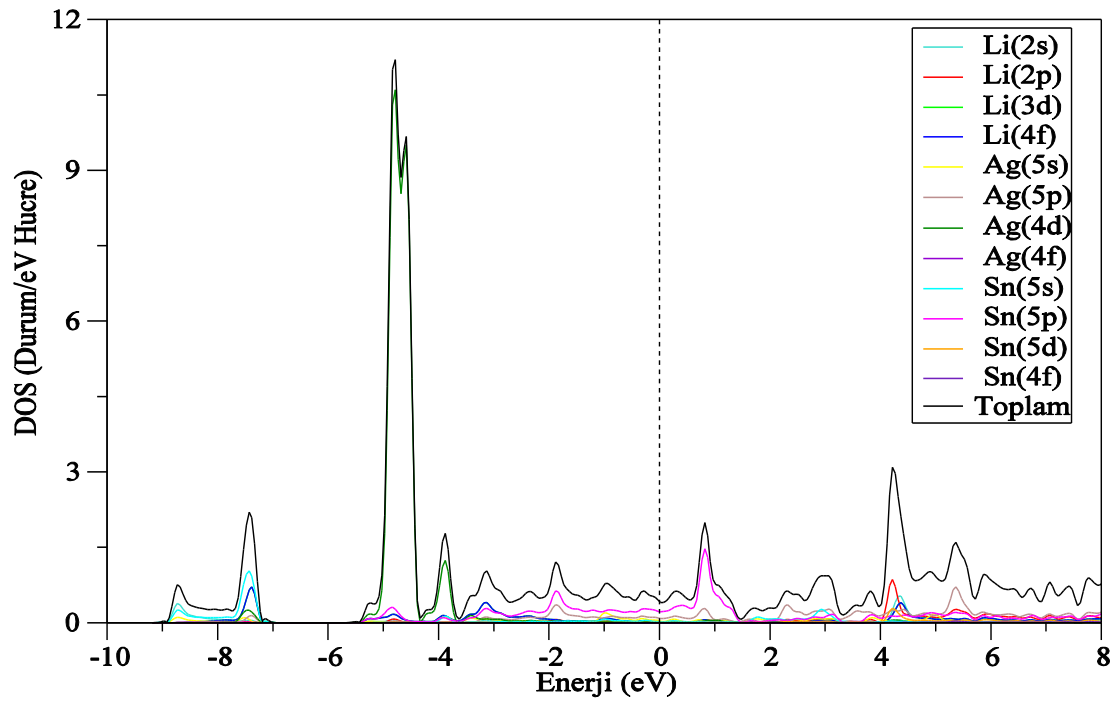
Şekil 5.10. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgSb alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



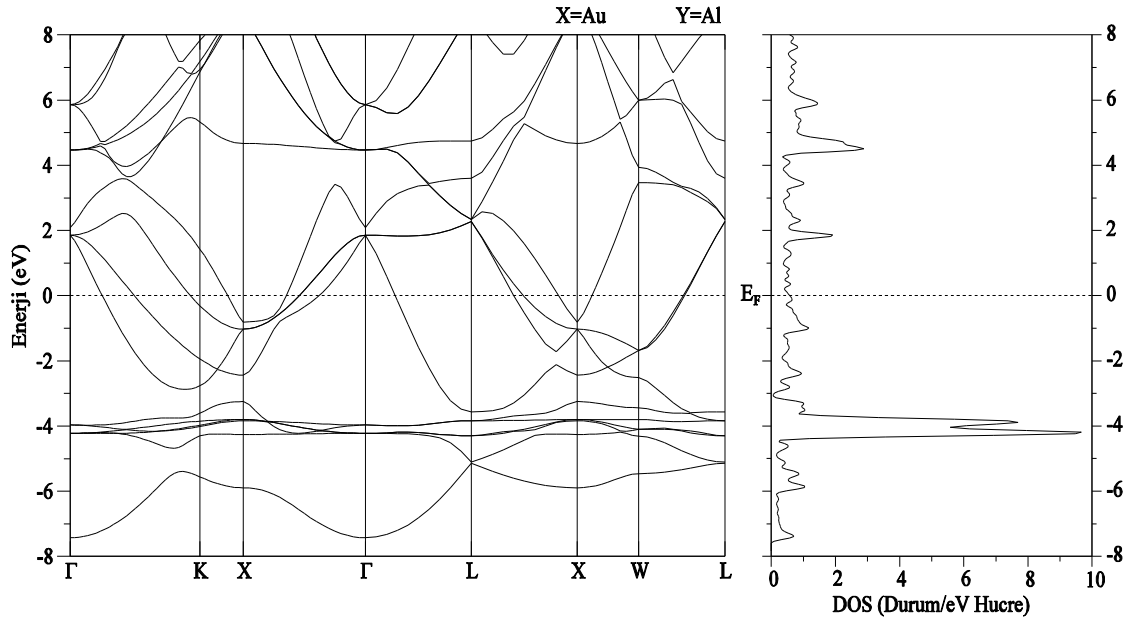
Şekil 5.11. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgSb alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



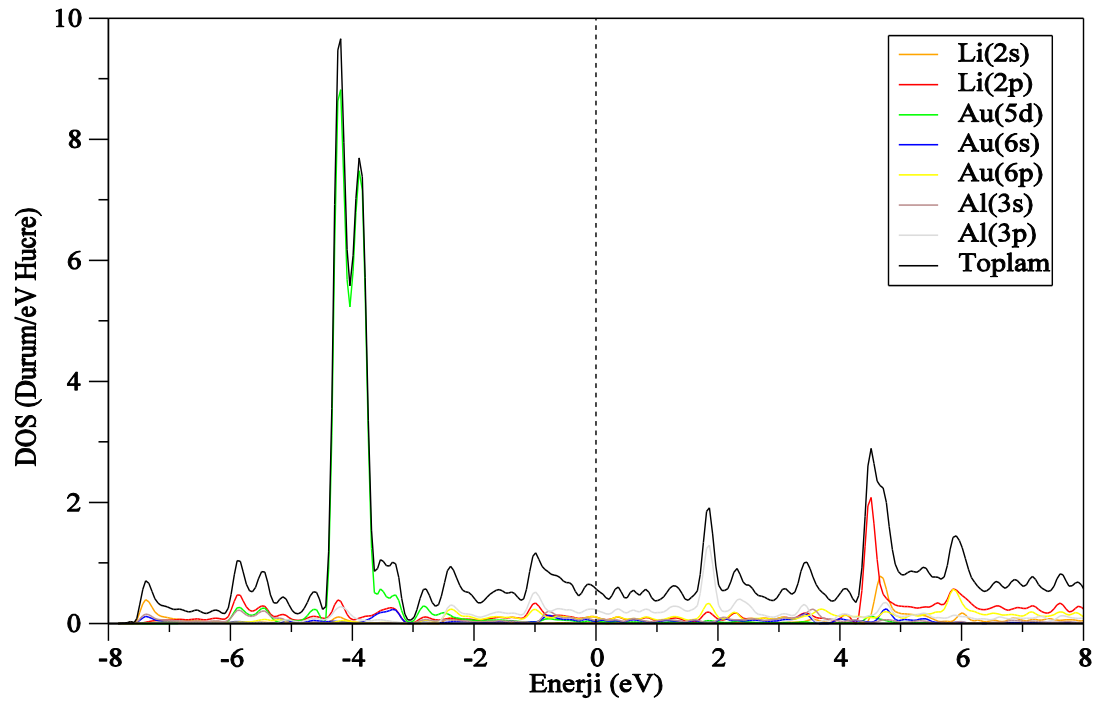
Şekil 5.12. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgSn alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



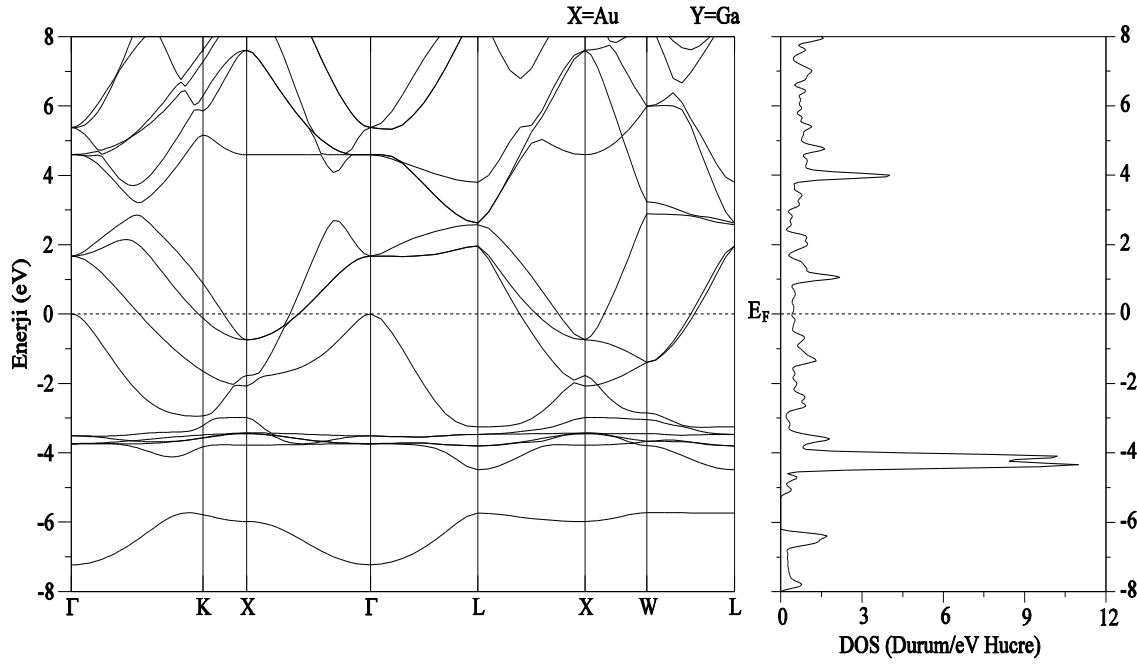
Şekil 5.13. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgSn alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



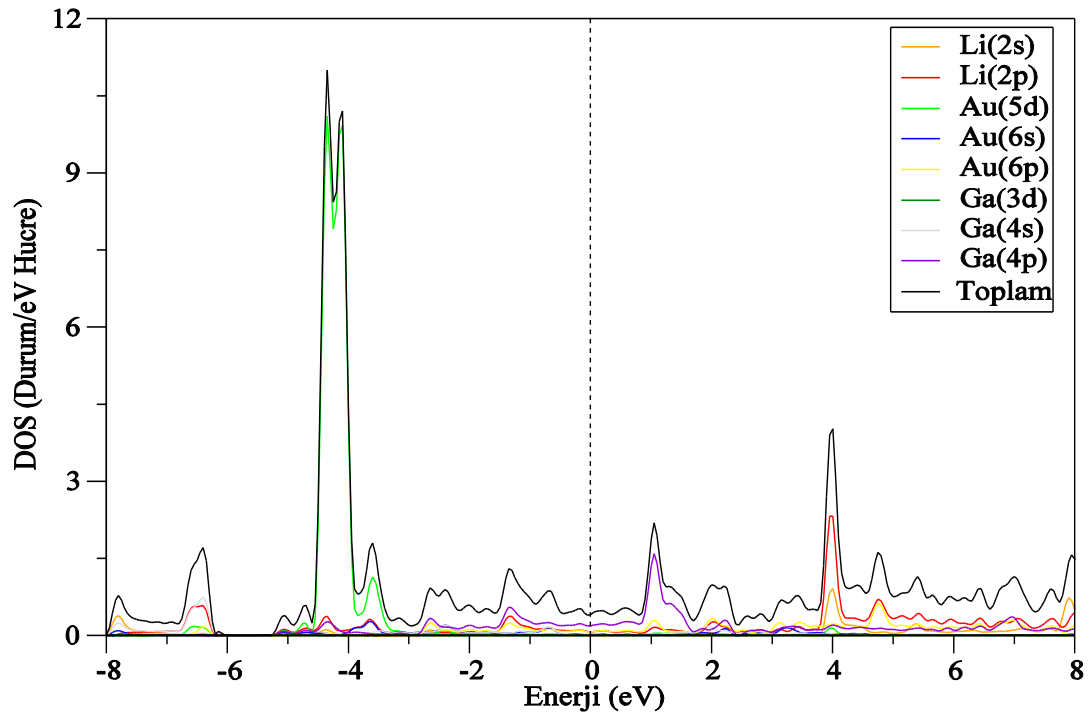
Şekil 5.14. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



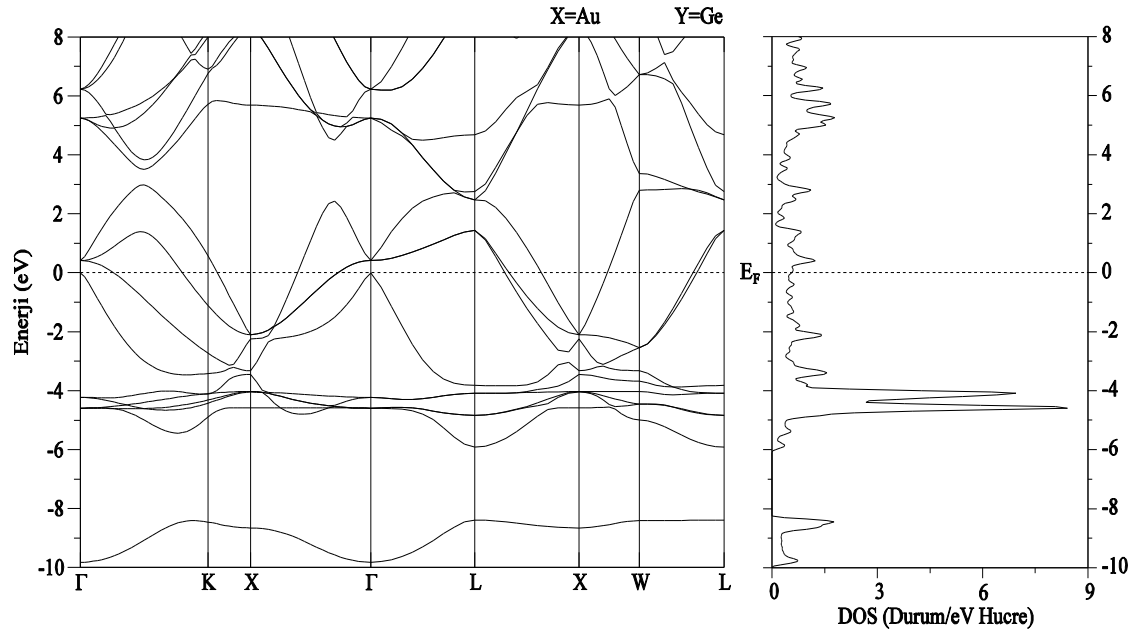
Şekil 5.15. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuAl alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



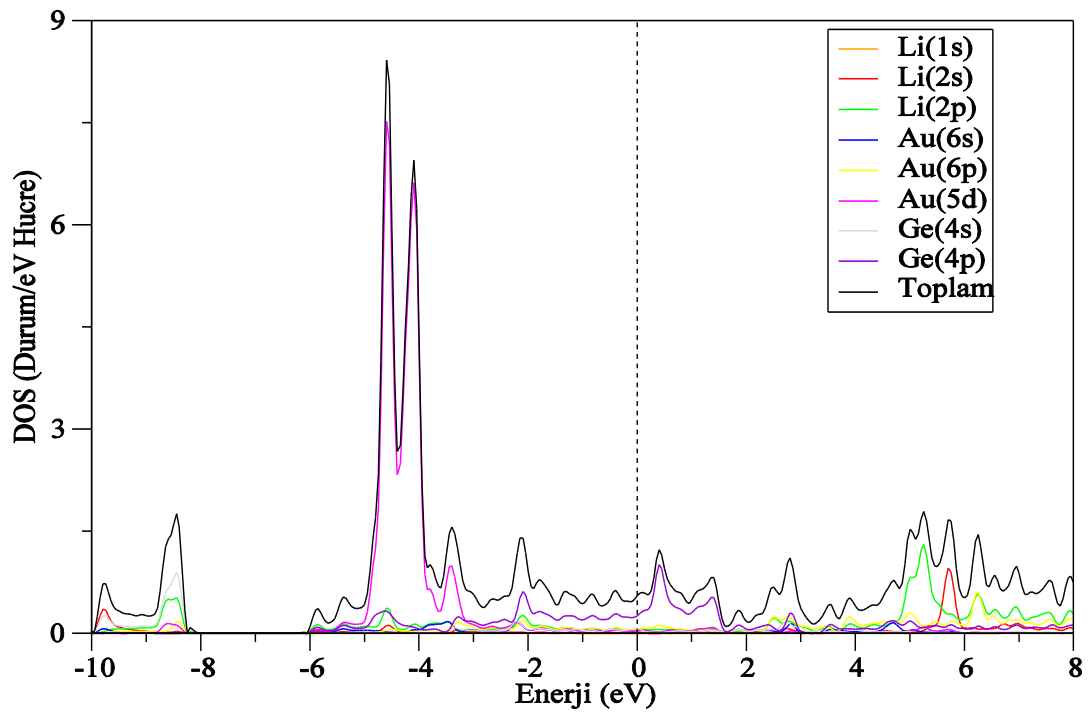
Şekil 5.16. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuGa alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



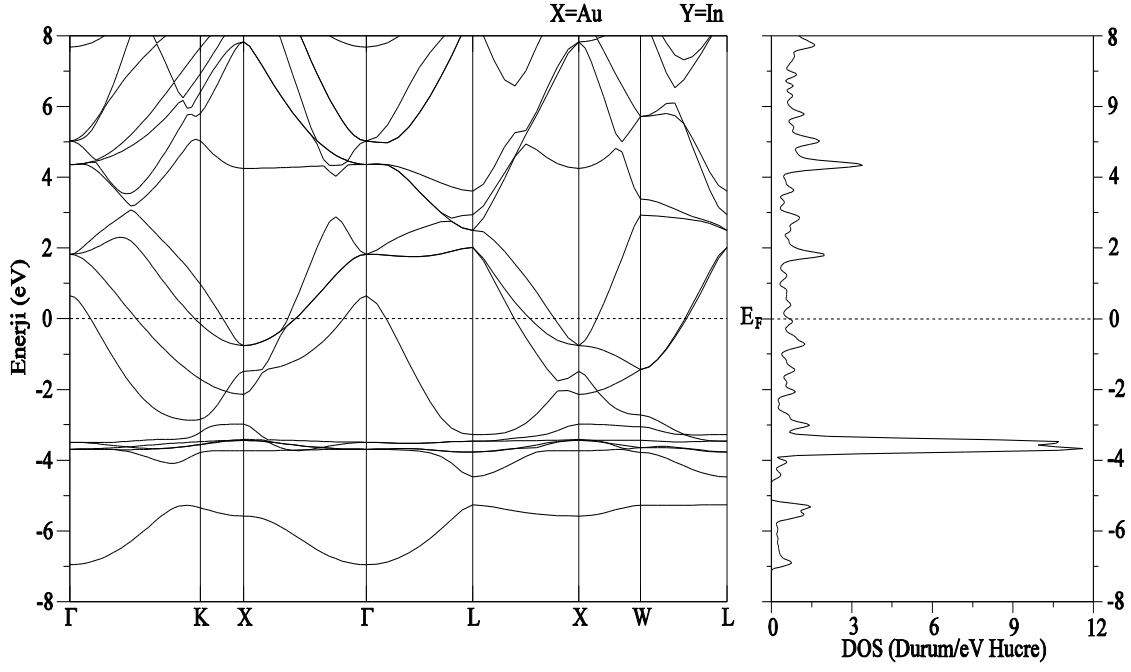
Şekil 5.17. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuGa alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



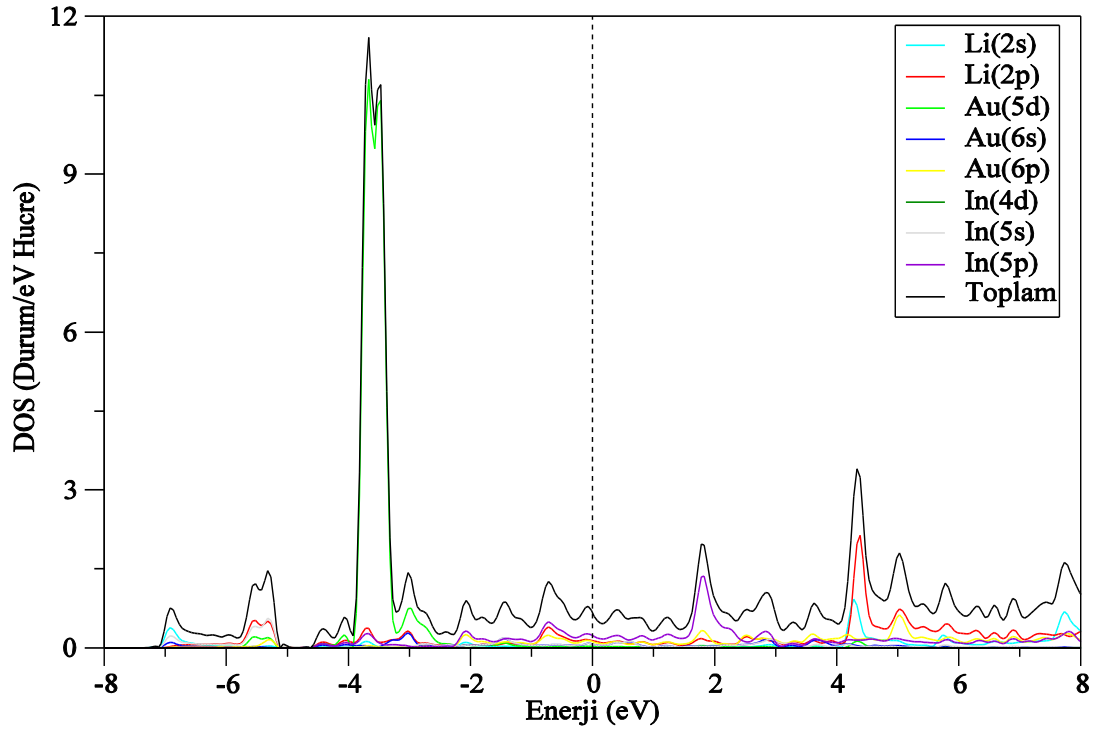
Şekil 5.18. L_{21} kristal yapısındaki Li_2AuGe alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



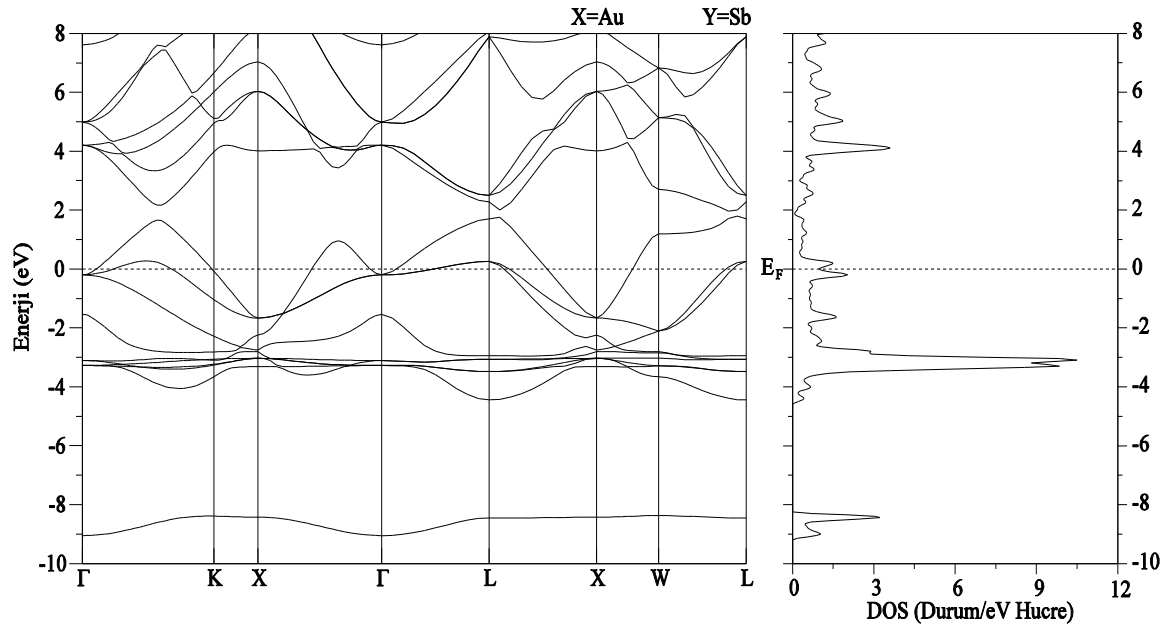
Şekil 5.19. L_{21} kristal yapısındaki Li_2AuGe alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



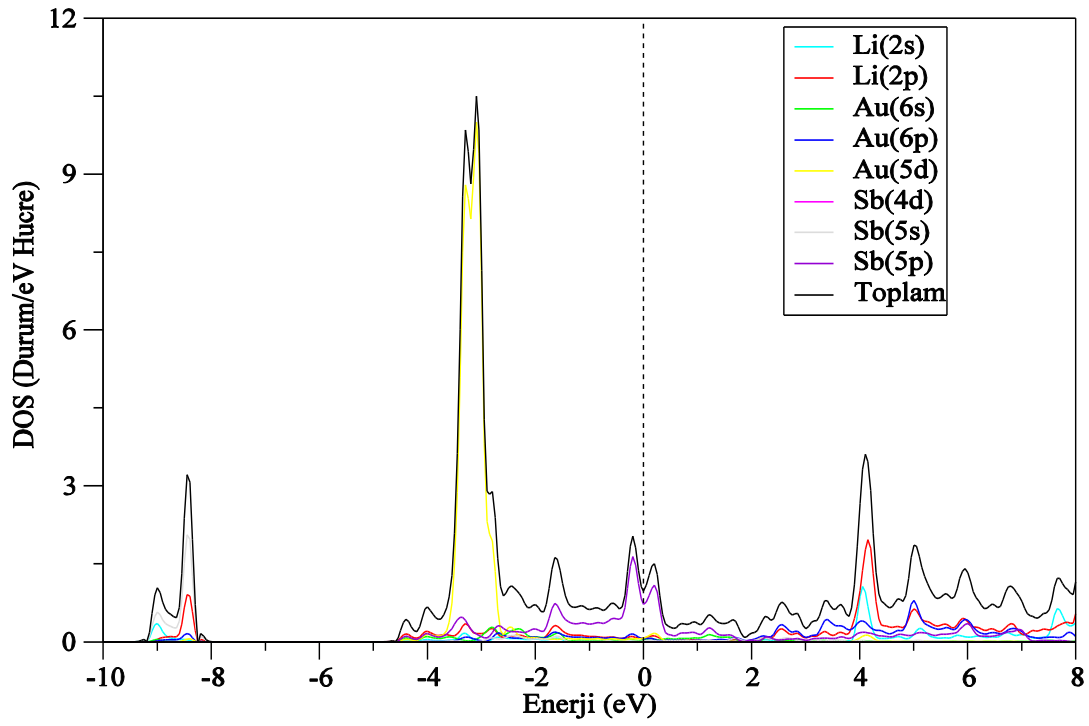
Şekil 5.20. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuIn alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



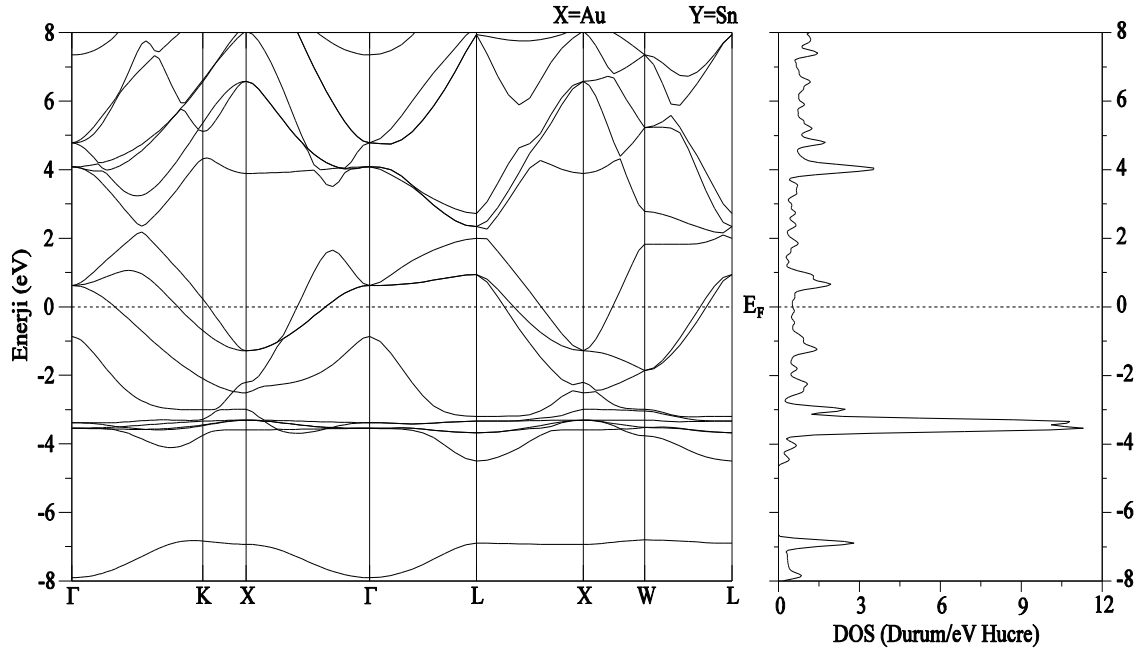
Şekil 5.21. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuIn alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



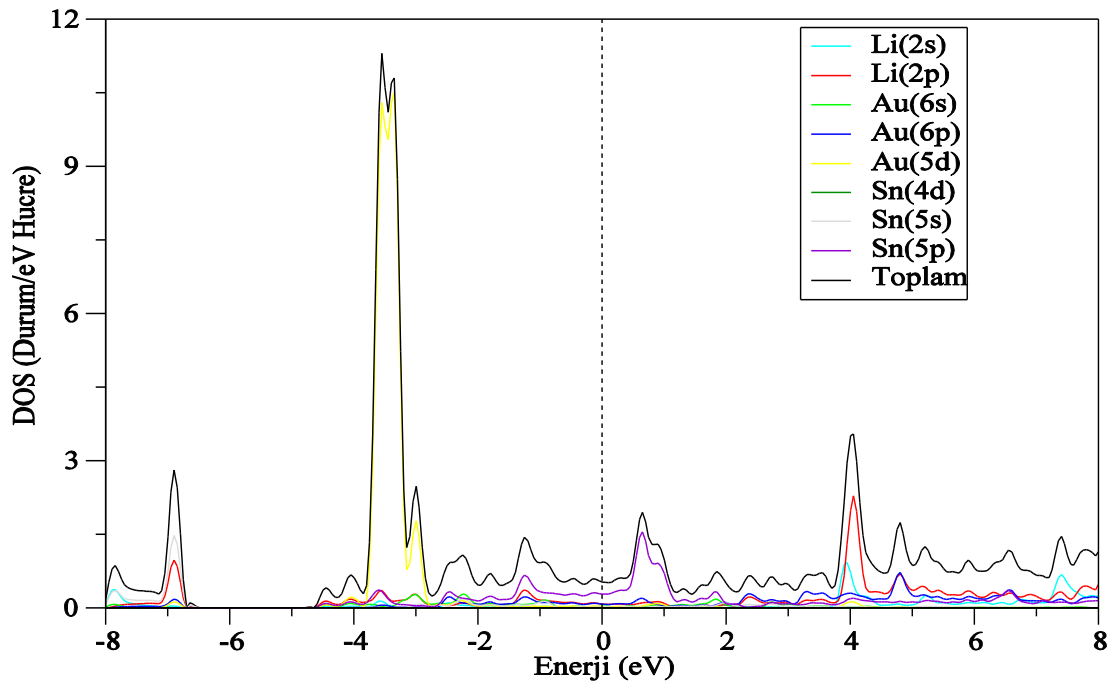
Şekil 5.22. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuSb alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



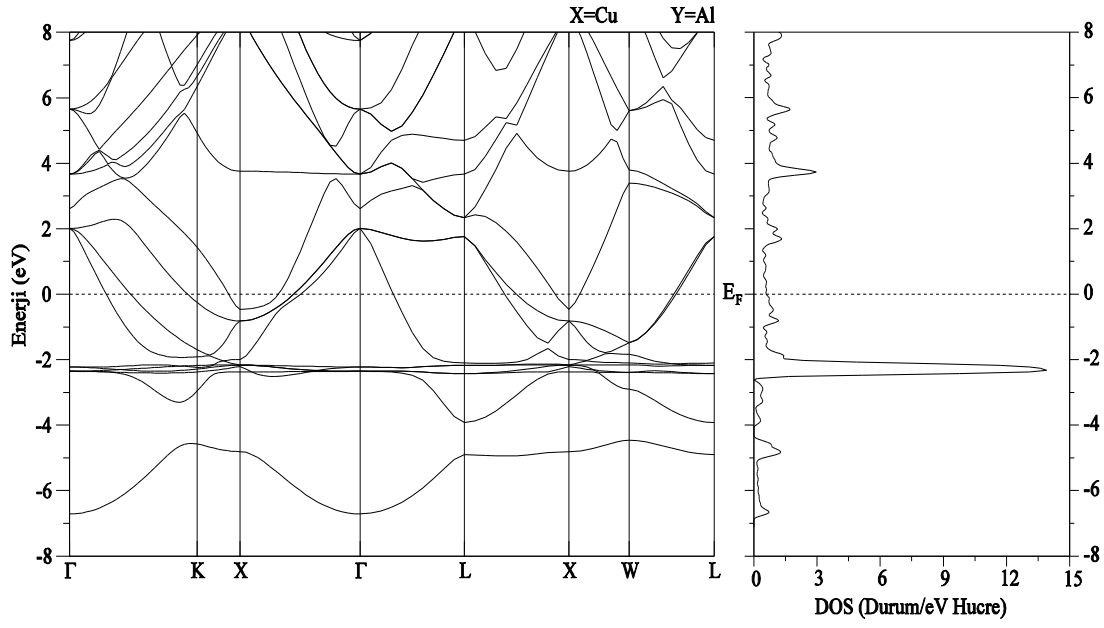
Şekil 5.23. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuSb alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



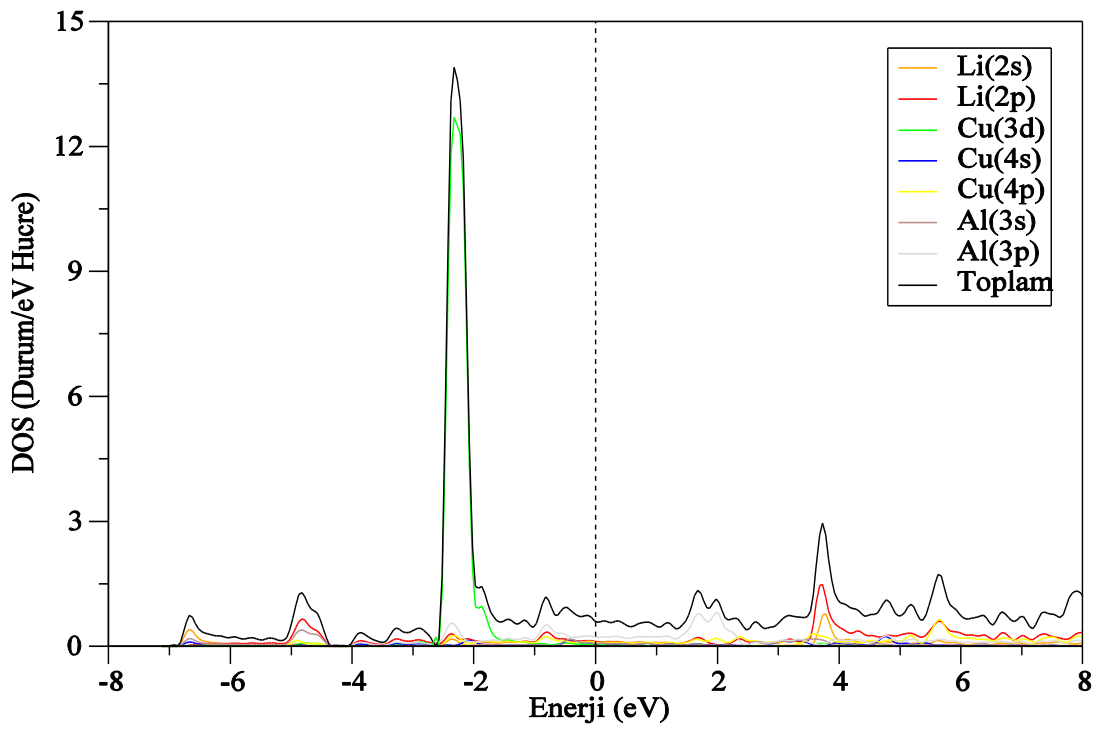
Şekil 5.24. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuSn alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



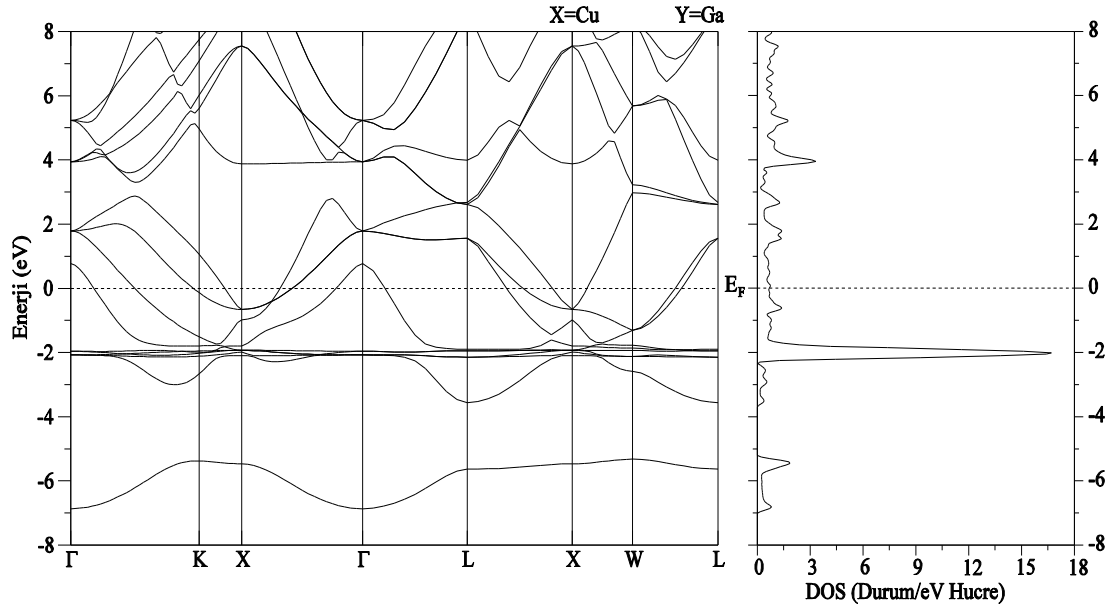
Şekil 5.25. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuSn alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



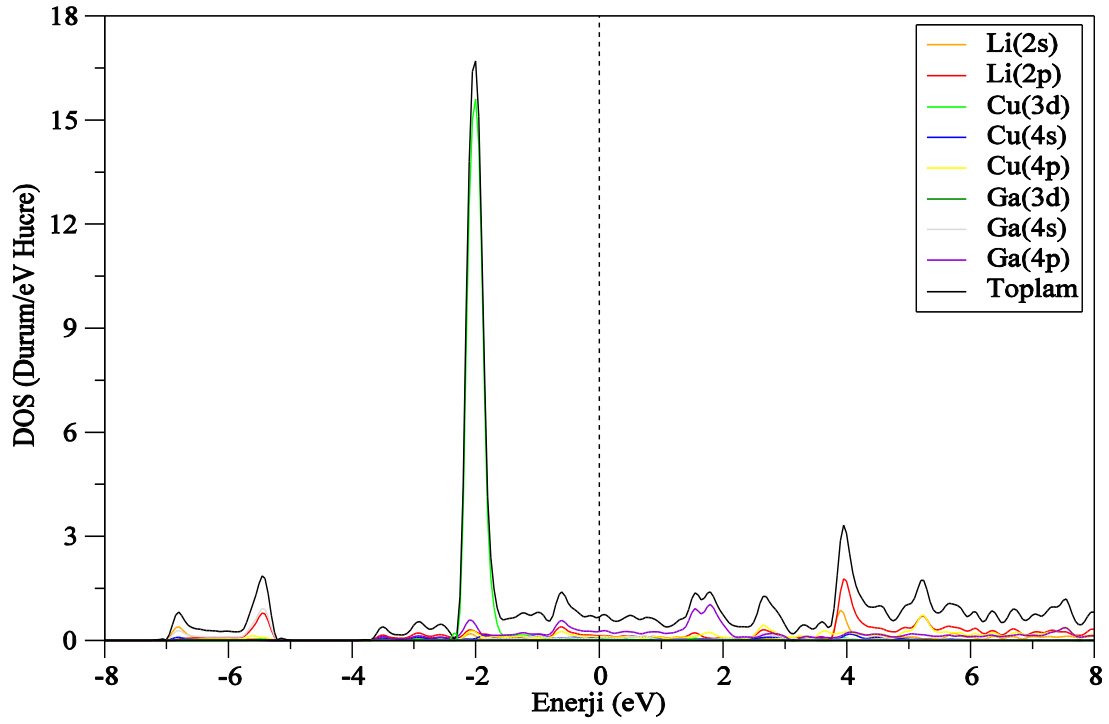
Şekil 5.26. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



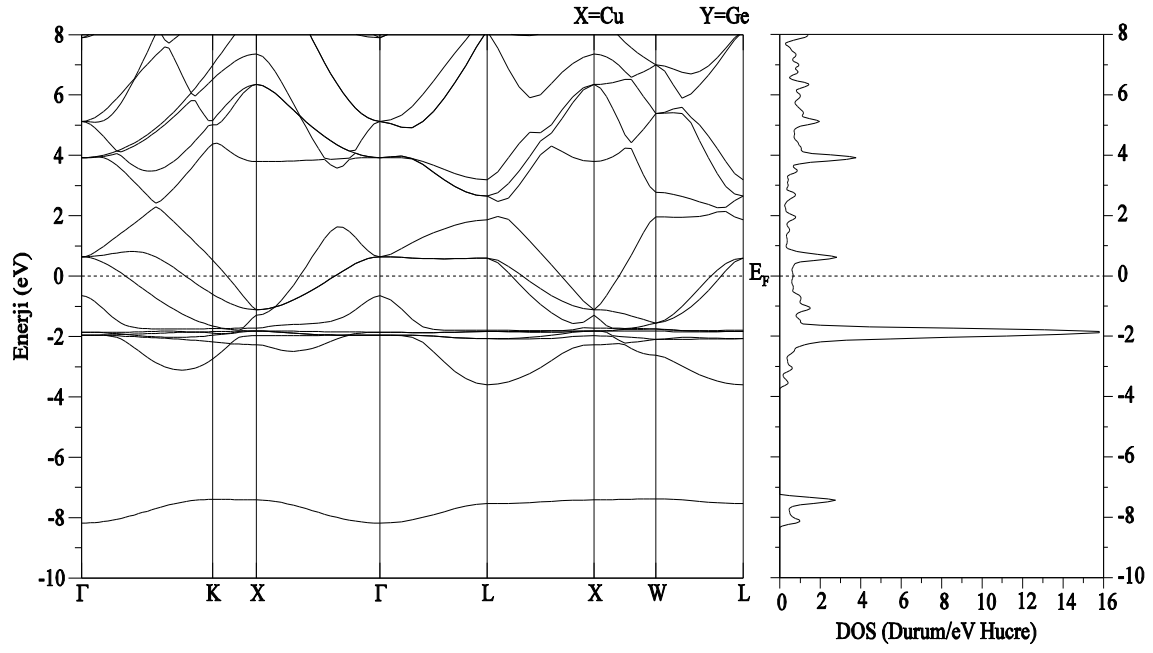
Şekil 5.27. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuAl alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



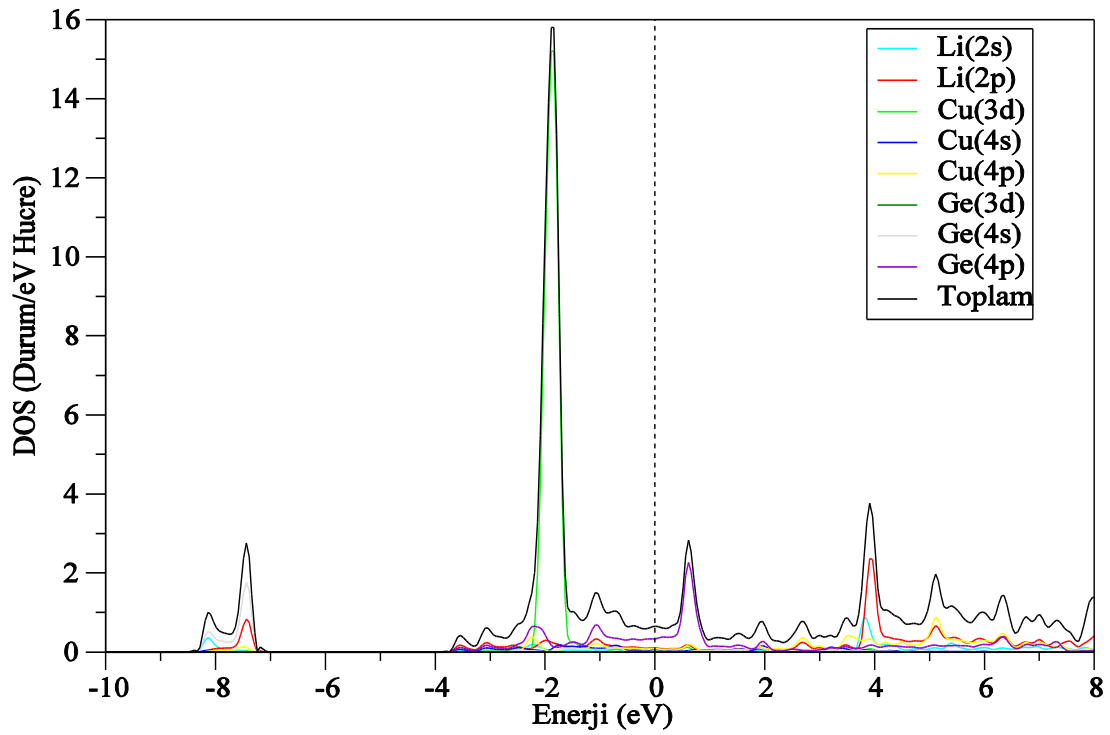
Şekil 5.28. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuGa alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



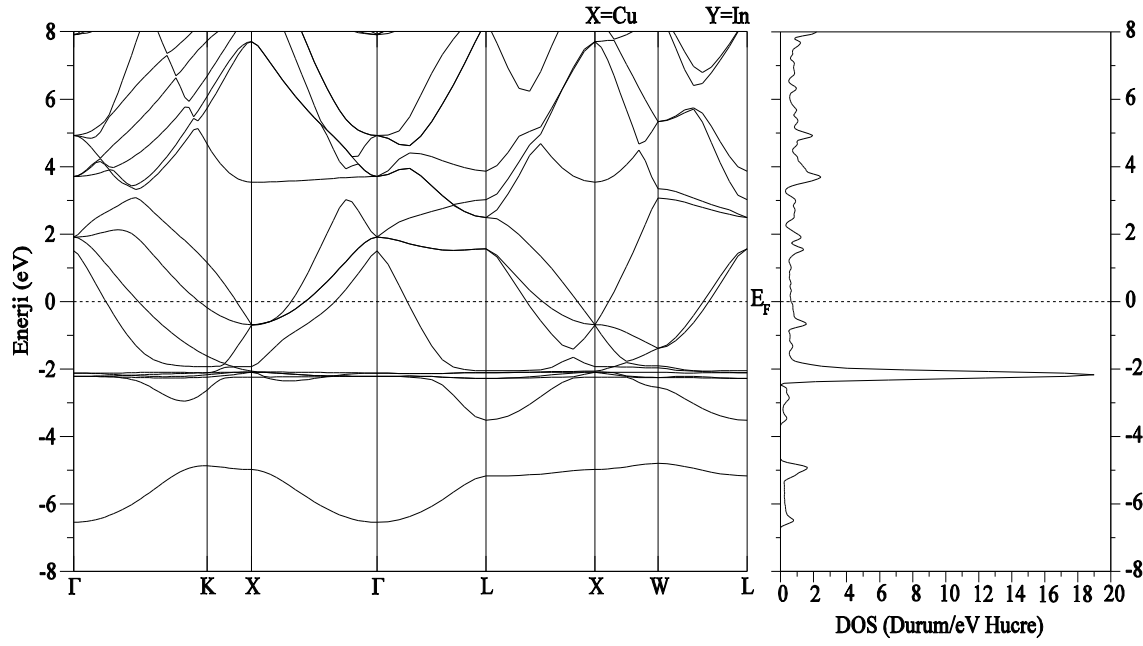
Şekil 5.29. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuGa alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



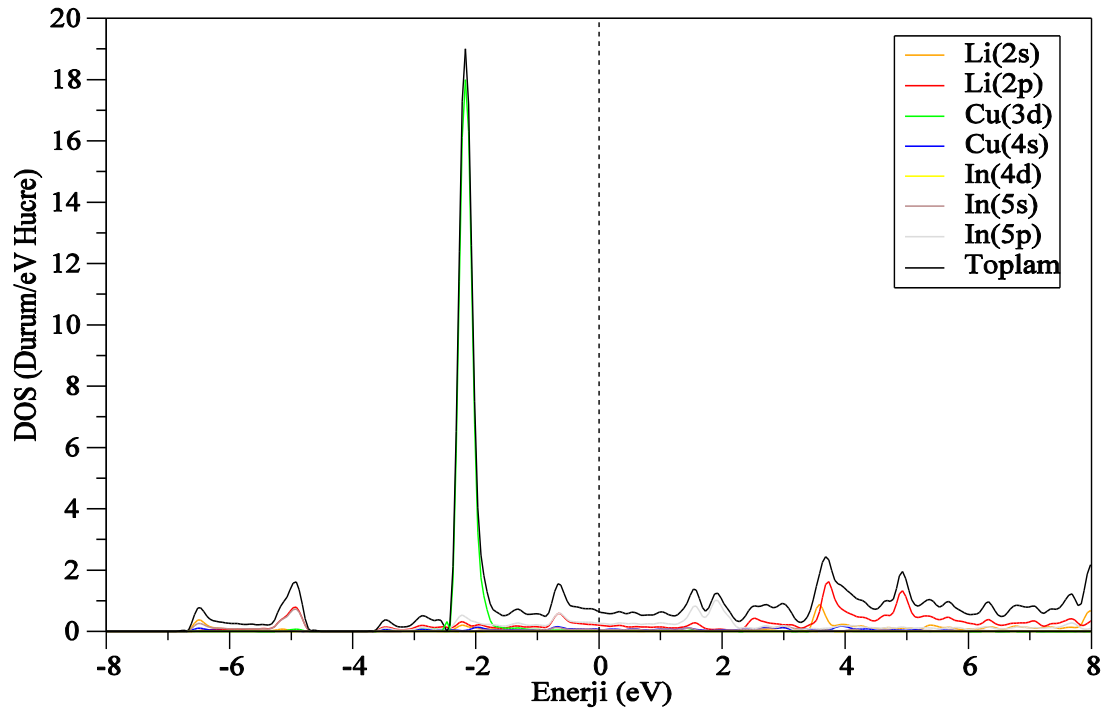
Şekil 5.30. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuGe alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



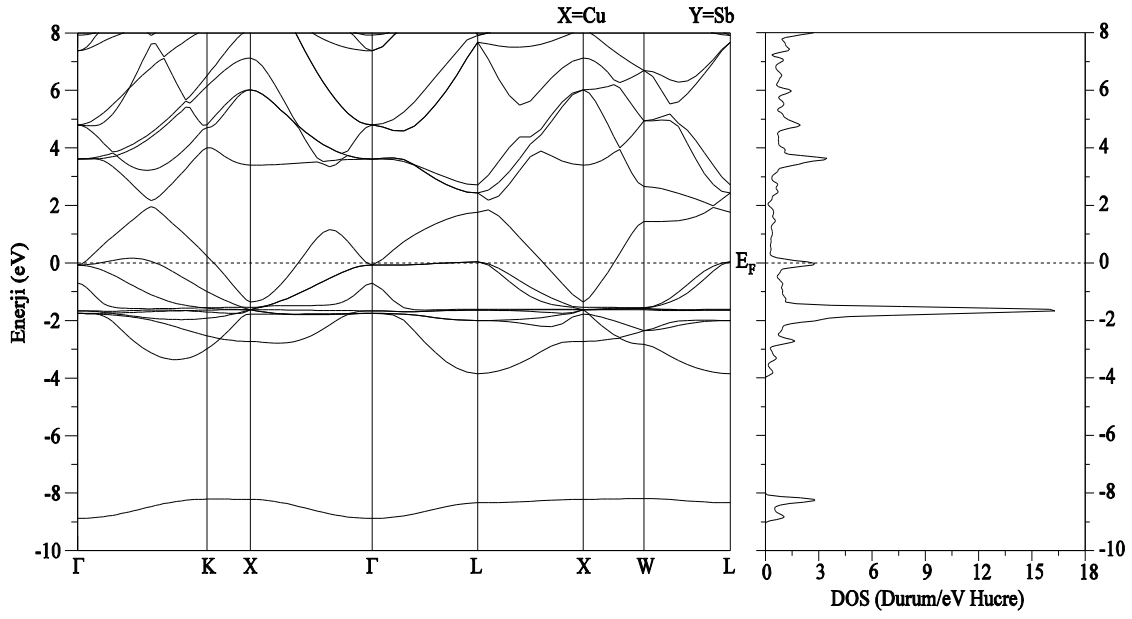
Şekil 5.31. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuGe alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



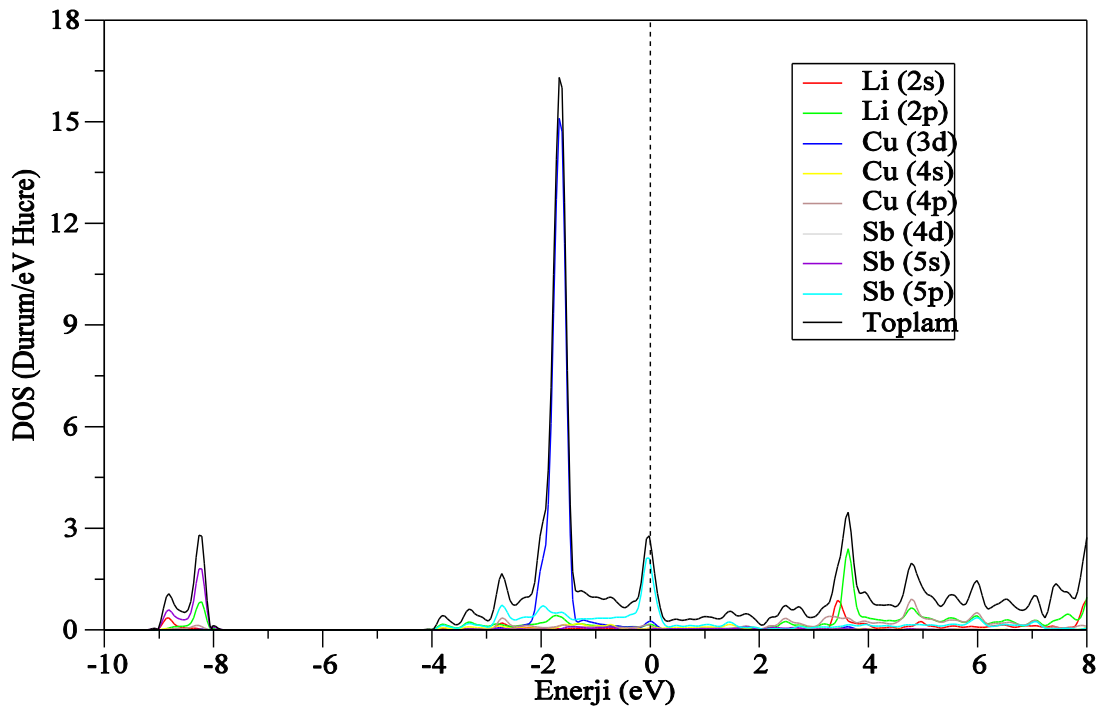
Şekil 5.32. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuIn alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



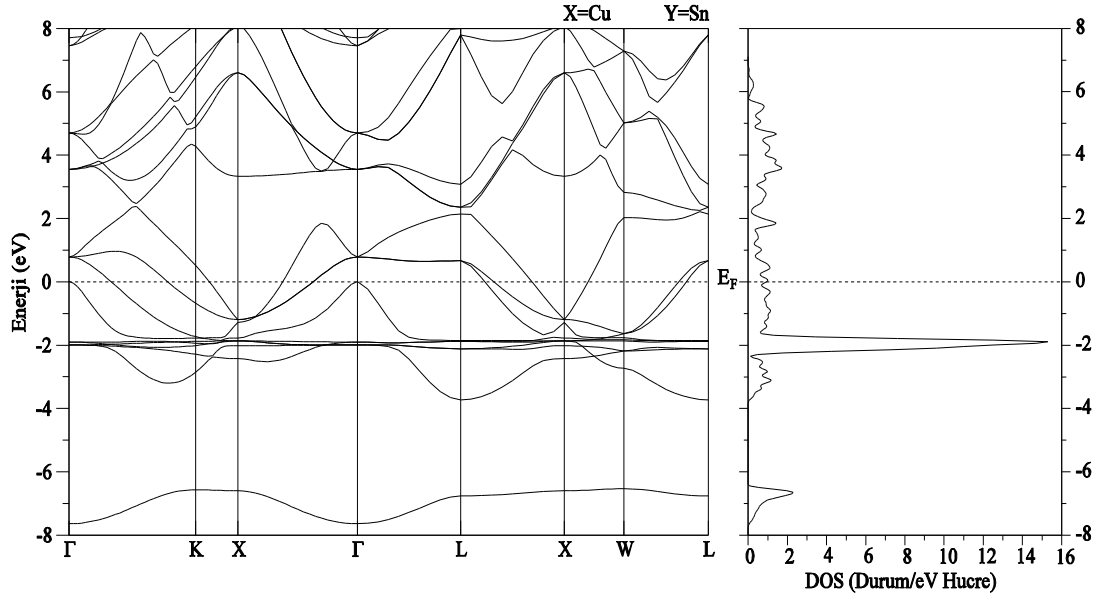
Şekil 5.33. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuIn alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



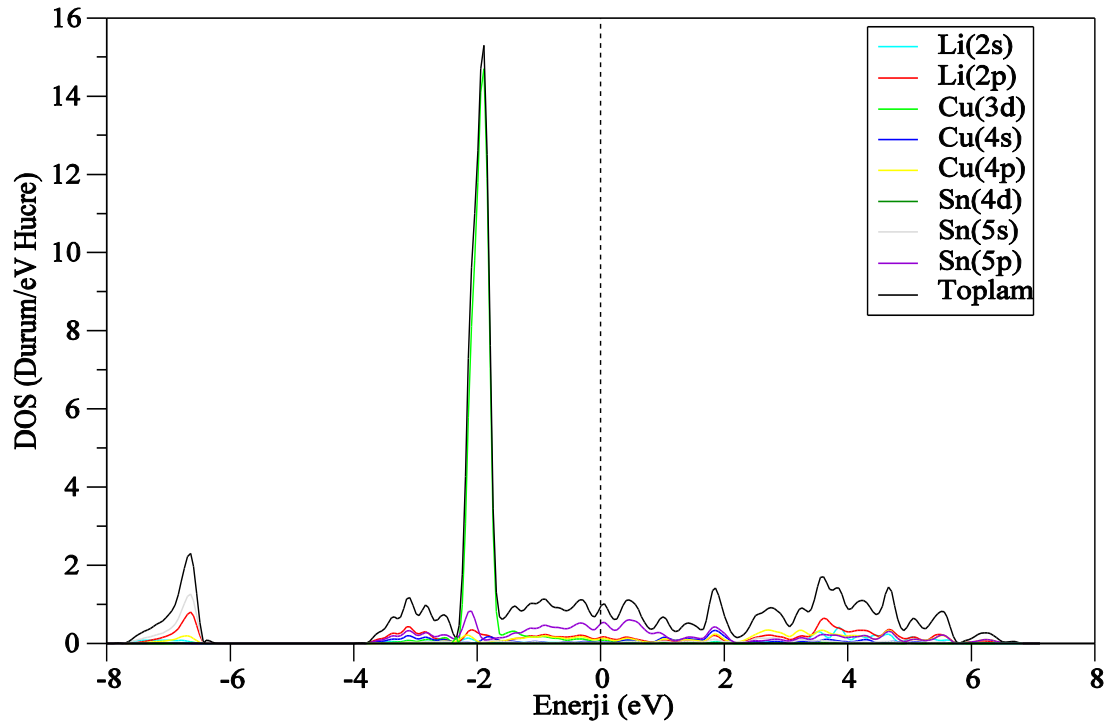
Şekil 5.34. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuSb alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 5.35. L_{21} kristal yapısındaki Li_2CuSb alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 5.36. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuSn alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 5.37. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuSn alaşımının kısmi durum yoğunluğu eğrisi

5.3. Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) Heusler Alaşımlarının Elastik Sabitleri

Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) alaşımları için ikinci dereceden elastik sabitleri ve yığın modülü Bölüm 3.5’de anlatılan yöntem ve Eş. 3.41, Eş. 3.42, Eş. 3.43, Eş. 3.44 ve Eş. 3.45’yi kullanarak hesaplandı ve değerleri Çizelge 5.6’da verildi. Burada elastik sabitlerin ve yığın modülün hesaplamasında 21 veri için zor miktarı, $\delta = 0.02$ olarak alındı.

Born kararlılık ilkeleri [125] ikinci derece elastik sabitler için,

$$C_{11} > 0, \quad C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0 \quad (5.1)$$

olarak bilinir. Çizelge 5.6’daki hesapladığımız elastik sabitlerde Li_2AgAl , Li_2AgGe , Li_2AgSb , Li_2AuAl , Li_2AuSb ve Li_2CuSb alaşımlar hariç, geriye kalam bütün alaşımlar bu kararlılık koşullarına uymaktadır. L_{21} yapıda olan Li_2AgAl , Li_2AgGe , Li_2AgSb , Li_2AuAl , Li_2AuSb ve Li_2CuSb alaşımlar mekanik olarak kararsız sayılırlar.

Çizelge 5.1-3’de Murnaghan denkleminde elde edilen yığın modülleri (B) değerleri ile bu bölümde hesaplanan Çizelge 5.6’da verilen yığın modülü değerleri oldukça uyumludur .

Bu bölümde elastik sabitleri ve yığın modülün hesaplanmasında Li_2AgSb ve Li_2AgSn hariç, bütün alaşımlar için 1. tip pseudo-potansiyel kullanıldı. Ayrıca bu çalışmada ele alınan alaşımların elastik özellikleri ilk kez hesaplanmış bundan dolayı bir başka çalışmayla kıyaslama yapılamamıştır.

Çizelge 5.6. Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) Heusler alaşımlarının yığın modülü (B) ve elastik sabitleri (C' , C_{11} , C_{12} ve C_{44})

Alaşımlar	B (GPa)	C' (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Li_2AgAl	26,83	-0,92	25,60	27,44	31,52
Li_2AgGa	28,28	5,24	35,26	24,78	22,13
Li_2AgGe	28,83	-0,53	28,12	29,18	27,21
Li_2AgIn	26,71	4,59	32,83	23,65	22,06
Li_2AgSb	43,13	-1,04	41,74	43,82	38,63
Li_2AgSn	42,22	5,56	49,63	38,51	40,77
Li_2AuAl	30,78	-11,11	15,96	38,18	36,82
Li_2AuGa	31,66	3,63	36,5	29,24	21,99
Li_2AuGe	55,26	4,67	61,48	52,14	47,75
Li_2AuIn	30,68	4,19	36,27	27,88	23,98
Li_2AuSb	32,89	-6,08	24,78	36,94	20,07
Li_2AuSn	33,50	6,22	41,79	29,35	22,49
Li_2CuAl	34,97	2,43	38,21	33,35	38,84
Li_2CuGa	35,24	9,26	47,58	29,06	27,04
Li_2CuGe	41,22	14,85	61,02	31,32	27,74
Li_2CuIn	30,10	5,82	37,86	26,22	25,09
Li_2CuSb	33,05	-1,65	30,85	34,15	24,55
Li_2CuSn	33,39	7,34	43,17	28,49	25,85

5.4. Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) Heusler Alaşımlarının Fonon Özellikleri

Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) Heusler alaşımlarının ilkel hücresinde dört tane atom mevcuttur. Dolayısıyla bu alaşımlarda herhangi bir dalga vektörü için on iki tane fonon modu bulunur. Bu fonon modlarından üç tanesi akustik, dokuz tanesi ise optik moddur. Ancak X- Γ ve Γ -L yüksek simetri yönlerinde TA ve TO fonon modlarının ikili dejenere¹ durumlarından dolayı sekize düştüğü görülmektedir. Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) Heusler alaşımlarının hesaplanan fonon dispersiyon, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca Şekil 5.38-55'de çizildi.

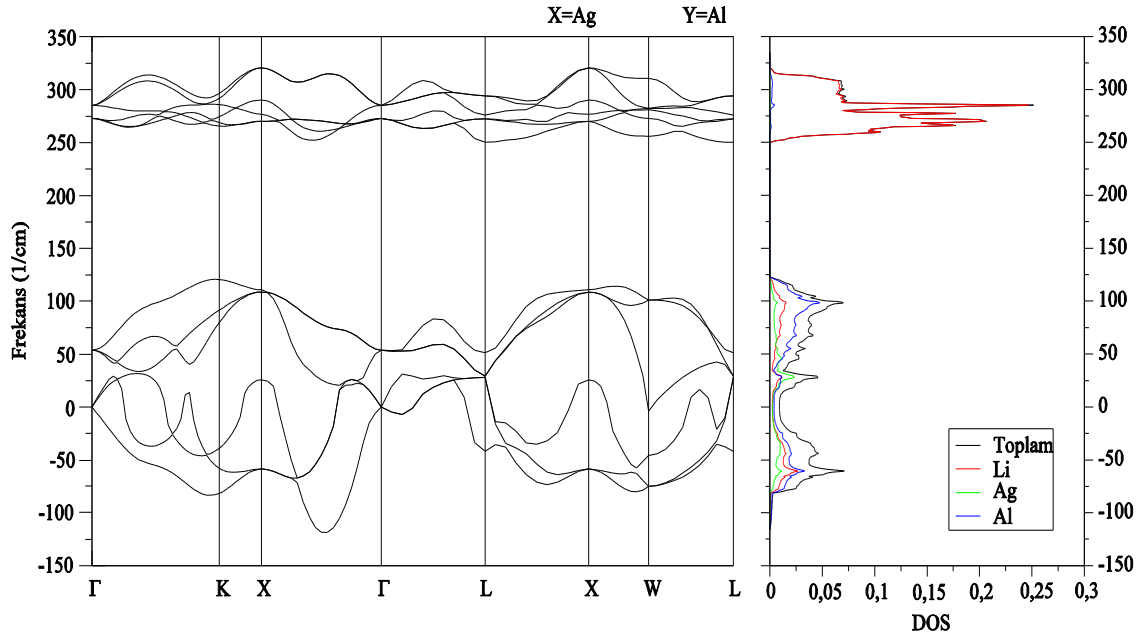
¹ Yüksek simetri doğrultusunda iki enine dal üst üste gelir.

Li_2XY ($X=Ag, Au, Cu$; $Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn$) alaşımlarının Şekil 5.38-55'deki fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrilerinde görüldüğü üzere optik-optik fonon modların arasında büyük boşluk bulunmaktadır. Bu boşluk Li atomunun diğer atomlar ($Ag, Au, Cu, Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn$) ile arasındaki kütle farkından kaynaklanmaktadır. Şekil 5.38'deki toplam fonon durum yoğunluğu eğrisinden Li_2AgAl alaşımı için bu boşluk $126,75\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.39'da görülen Li_2AgGa alaşımı için $126,51\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.40'da görülen Li_2AgGe alaşımı için $150,75\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.41'de görülen Li_2AgIn alaşımı için $145,03\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.42'de görülen Li_2AgSb alaşımı için $169,50\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.43'de görülen Li_2AgSn alaşımı için $189,88\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.44'de görülen Li_2AuAl alaşımı için $115,54\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.45'de görülen Li_2AuGa alaşımı için $135,03\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.46'da görülen Li_2AuGe alaşımı için $209,79\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.47'de görülen Li_2AuIn alaşımı için $149,56\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.48'de görülen Li_2AuSb alaşımı için 105 cm^{-1} , Şekil 5.49'da görülen Li_2AuSn alaşımı için $126,75\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.50'de görülen Li_2CuAl alaşımı için $135,75\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.51'de görülen Li_2CuGa alaşımı için $129,73\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.52'de görülen Li_2CuGe alaşımı için $135,01\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.53'de görülen Li_2CuIn alaşımı için $149,25\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.54'de görülen Li_2CuSb alaşımı için $98,52\text{ cm}^{-1}$, Şekil 5.55'de görülen Li_2CuSn alaşımı için $137,28\text{ cm}^{-1}$ olarak ölçüldü.

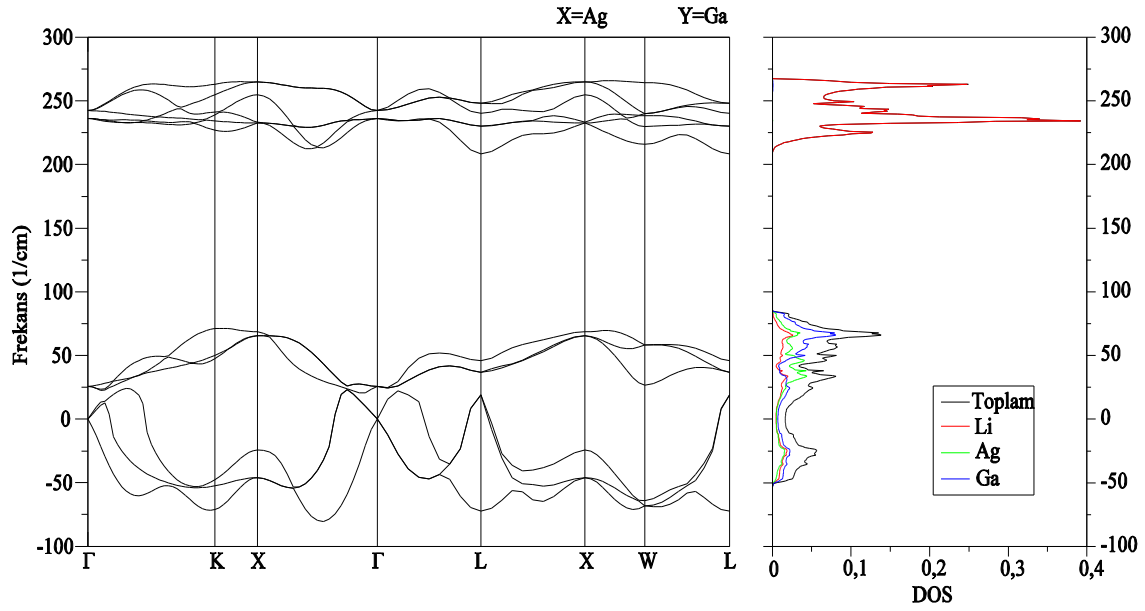
Bölge merkezindeki optik fonon frekans değerleri Li_2AgAl alaşımı için 53,76; 272,89; 285,15 cm^{-1} , Li_2AgGa alaşımı için 25,86; 236,14; 242,26 cm^{-1} , Li_2AgGe alaşımı için 58,149; 268,52; 275,83 cm^{-1} , Li_2AgIn alaşımı için 18,94; 234,98; 238,95 cm^{-1} , Li_2AgSb alaşımı için 65,22; 288,02; 293,58 cm^{-1} , Li_2AgSn alaşımı için 87,89; 324,69 cm^{-1} , Li_2AuAl alaşımı için 0; 301,24; 306,91 cm^{-1} , Li_2AuGa alaşımı için 0; 237,99; 249,95 cm^{-1} , Li_2AuGe alaşımı için 97,91; 340,54; 347,52 cm^{-1} , Li_2AuIn alaşımı için 0; 237,36; 246,00 cm^{-1} , Li_2AuSb alaşımı için 0; 177,65; 194,27 cm^{-1} , Li_2AuSn alaşımı için 0; 222,75; 229,01 cm^{-1} , Li_2CuAl alaşımı için 62,00; 302,07; 313,42 cm^{-1} , Li_2CuGa alaşımı için 0; 250,35; 257,85 cm^{-1} , Li_2CuGe alaşımı için 0; 245,79; 250,01 cm^{-1} , Li_2CuIn alaşımı için 0; 247,99; 252,59 cm^{-1} , Li_2CuSb alaşımı için 0; 174,52; 204,69 cm^{-1} , Li_2CuSn alaşımı için 0; 229,93; 233,32 cm^{-1} hesaplandı.

Li_2XY ($X=Ag, Au, Cu$; $Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn$) alaşımlarının kısmi durum yoğunluğu eğrilerine bakıldığında akustik bölgede daha çok X ve Y atomları titreşirken, optik bölgesinde düşük frekanslarda Li, X ve Y atomların titreştiği ve yüksek frekanslarda sadece Li atomun titreştiği görülmektedir.

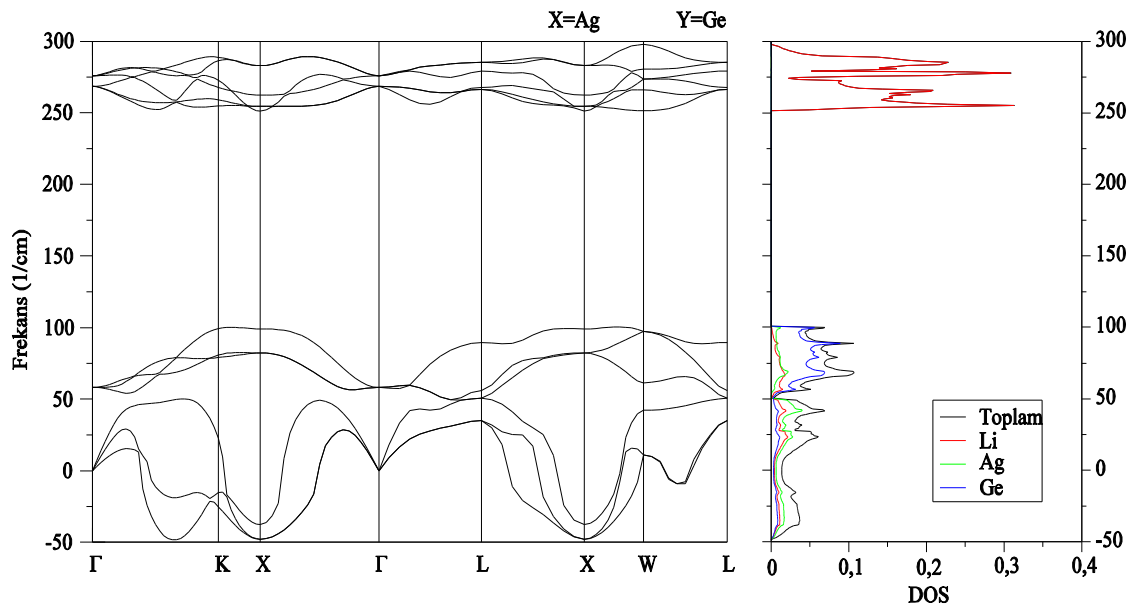
$L2_1$ yapıda olan Li_2XY ($X=Ag, Au, Cu$; $Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn$) alaşımlarında Li_2AgSb ve Li_2AgSn alaşımları hariç, geriye kalan tüm alaşımların $L2_1$ yapıda dinamik olarak kararsız olduğu anlaşıldı. Ayrıca bu çalışmada ele alınan alaşımların fonon özellikleri ilk kez hesaplanmış bundan dolayı bir başka çalışmayla kıyaslama yapılamamıştır.



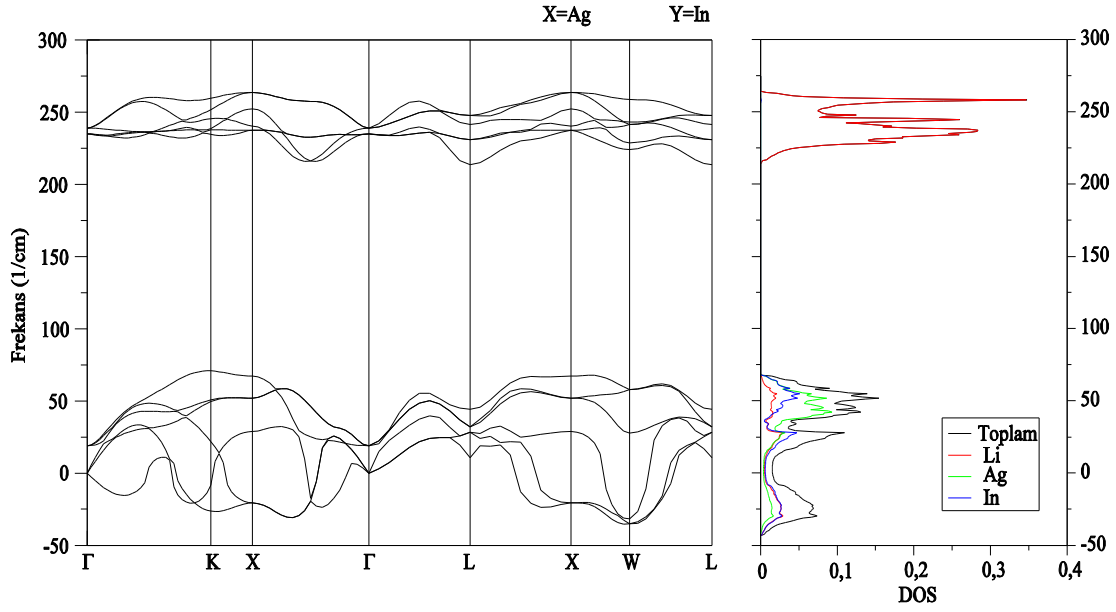
Şekil 5.38. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



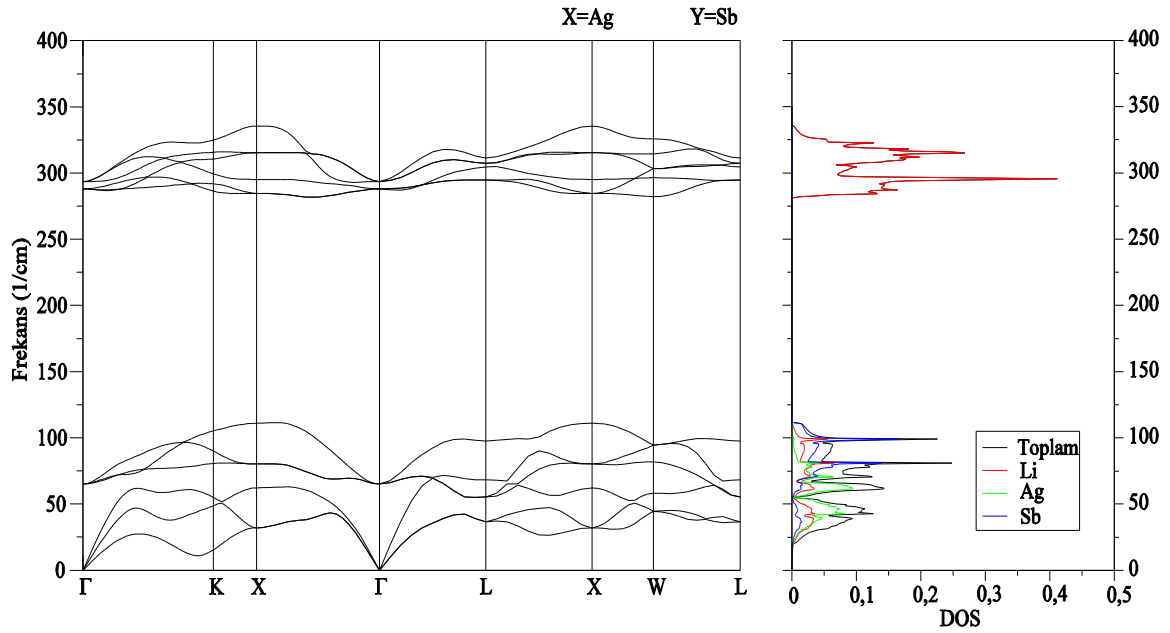
Şekil 5.39. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgGa alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



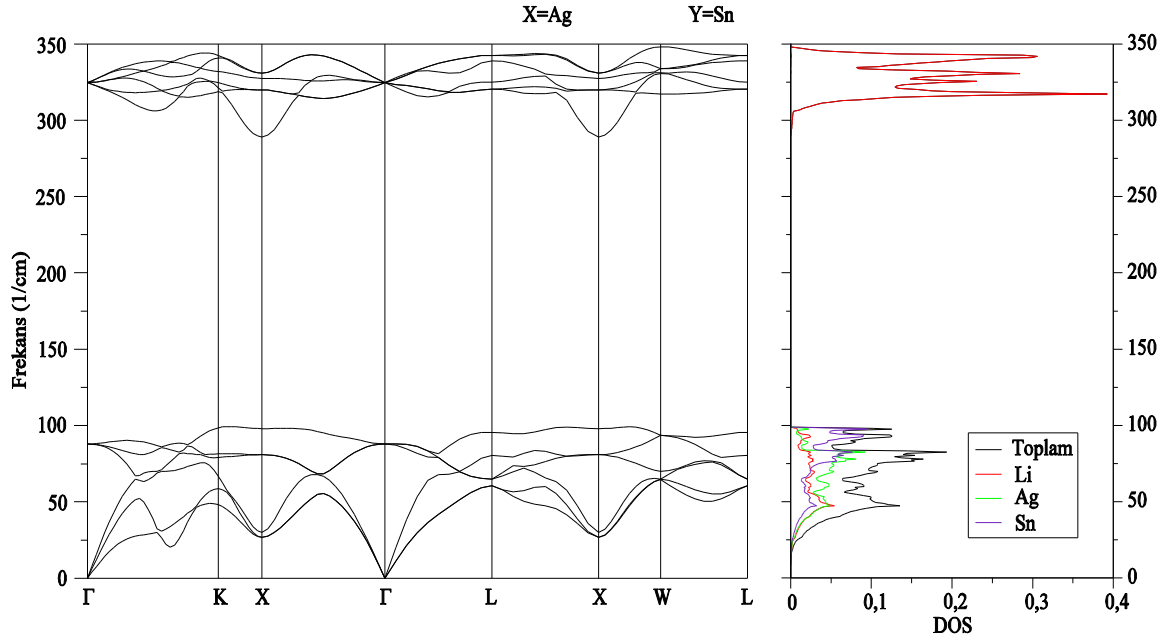
Şekil 5.40. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgGe alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



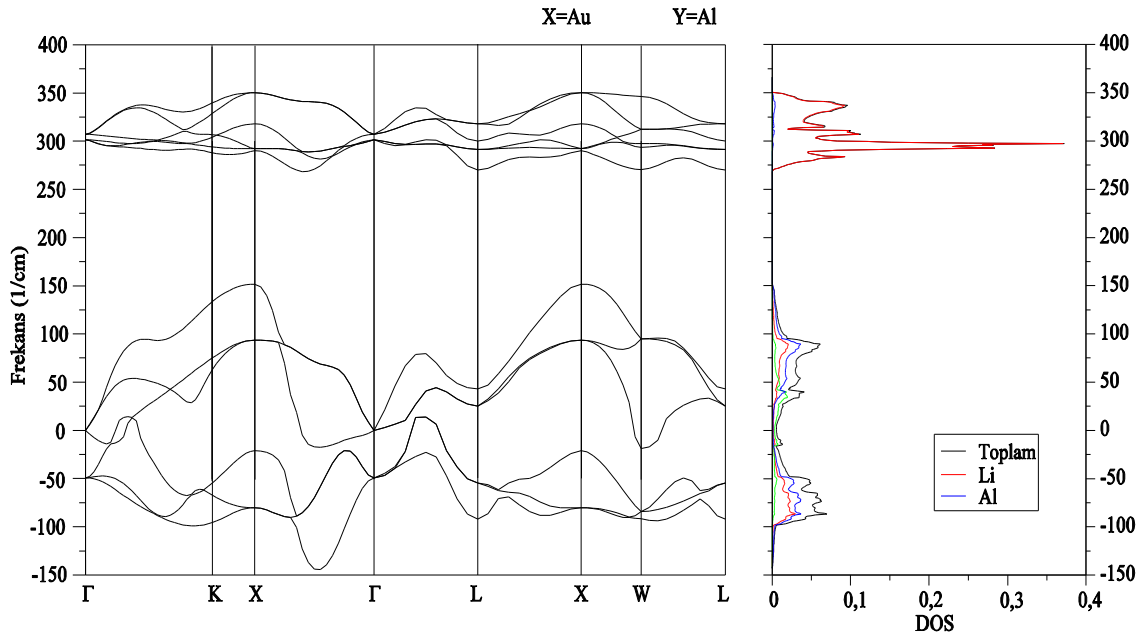
Şekil 5.41. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgIn alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



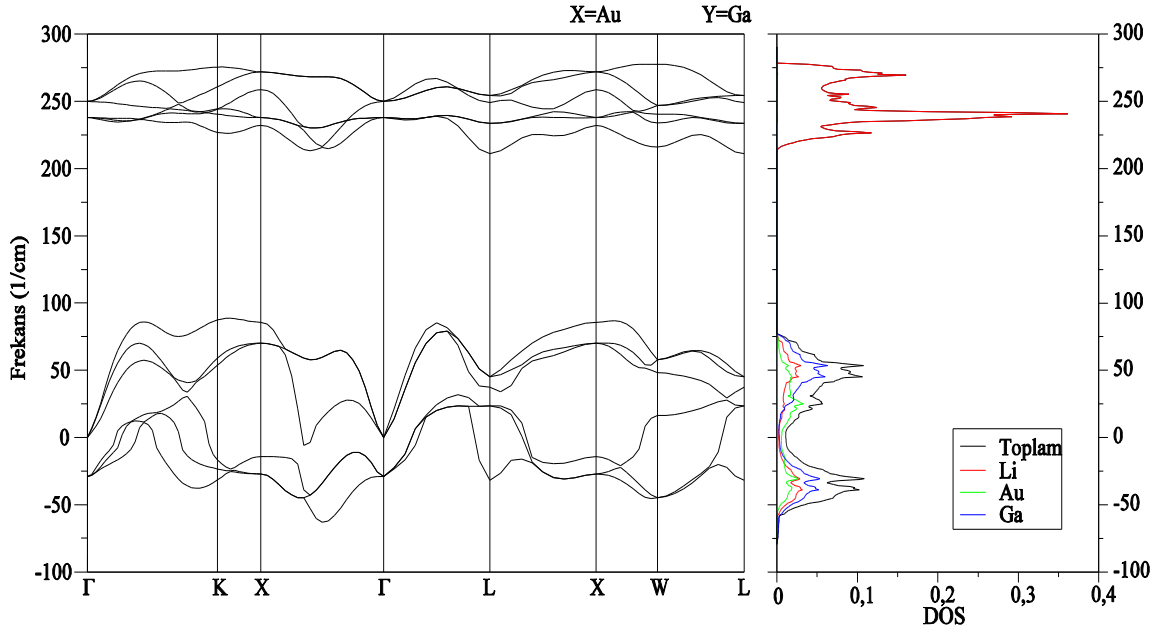
Şekil 5.42. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgSb alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



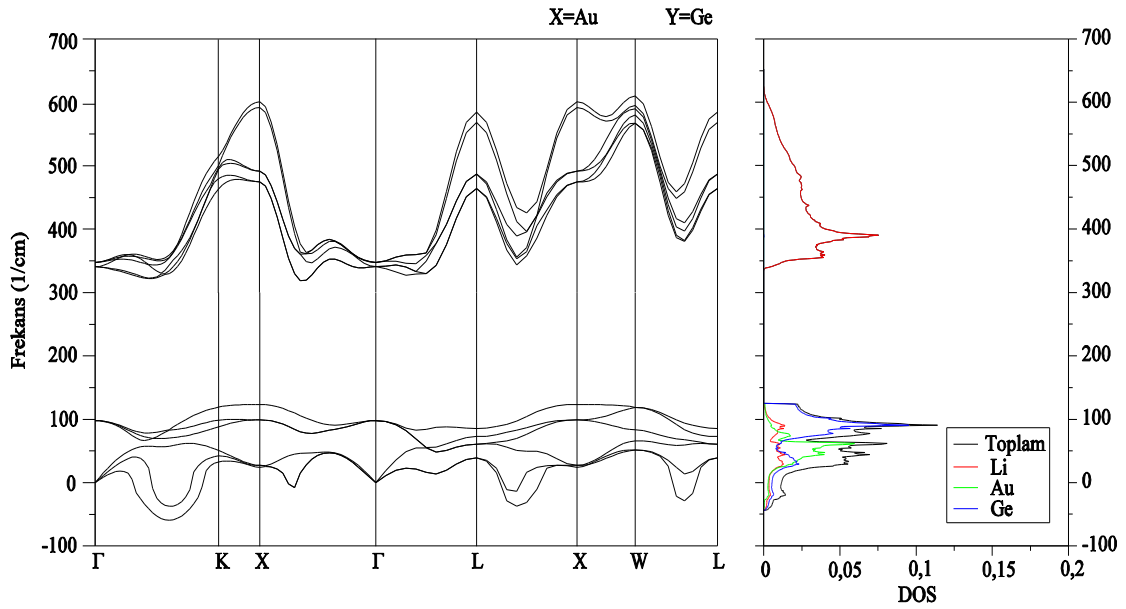
Şekil 5.43. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AgSn alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



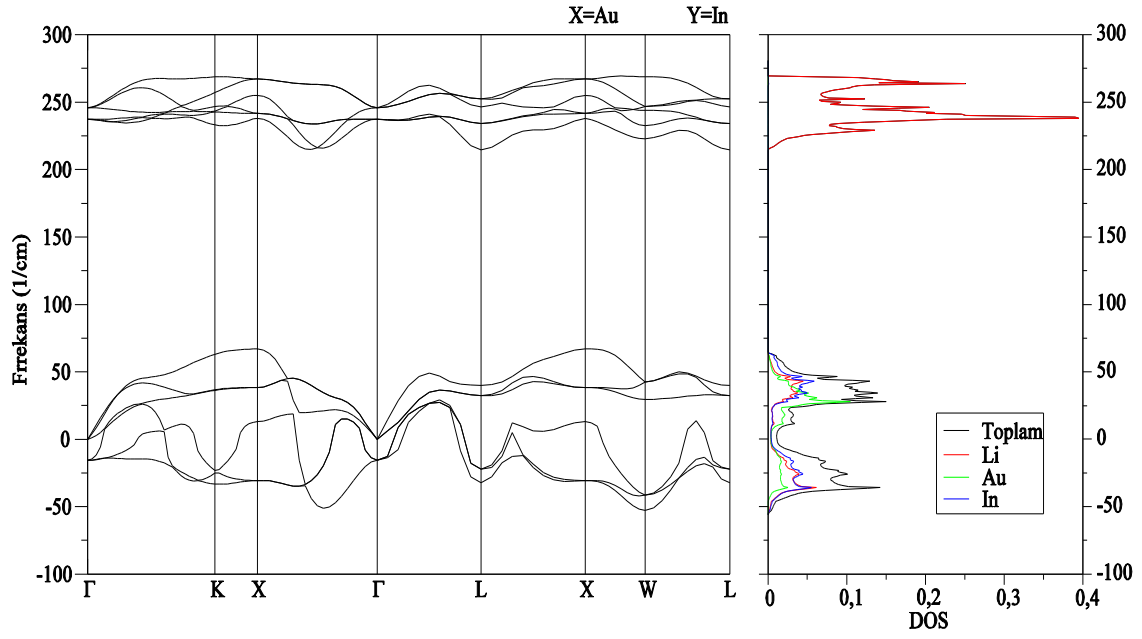
Şekil 5.44. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



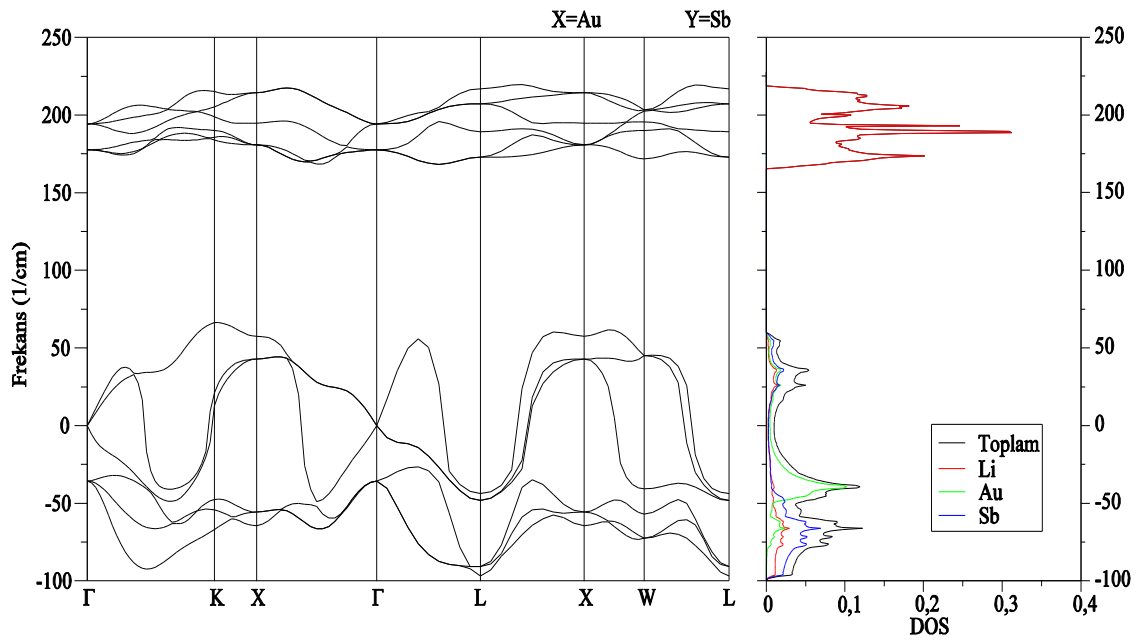
Şekil 5.45. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuGa alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



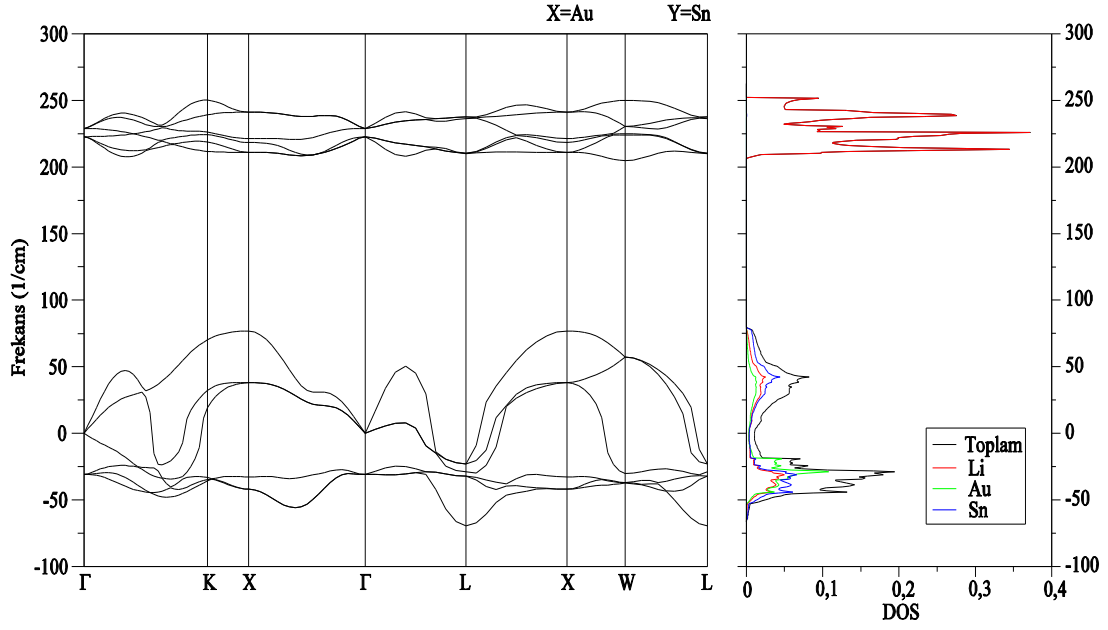
Şekil 5.46. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuGe alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



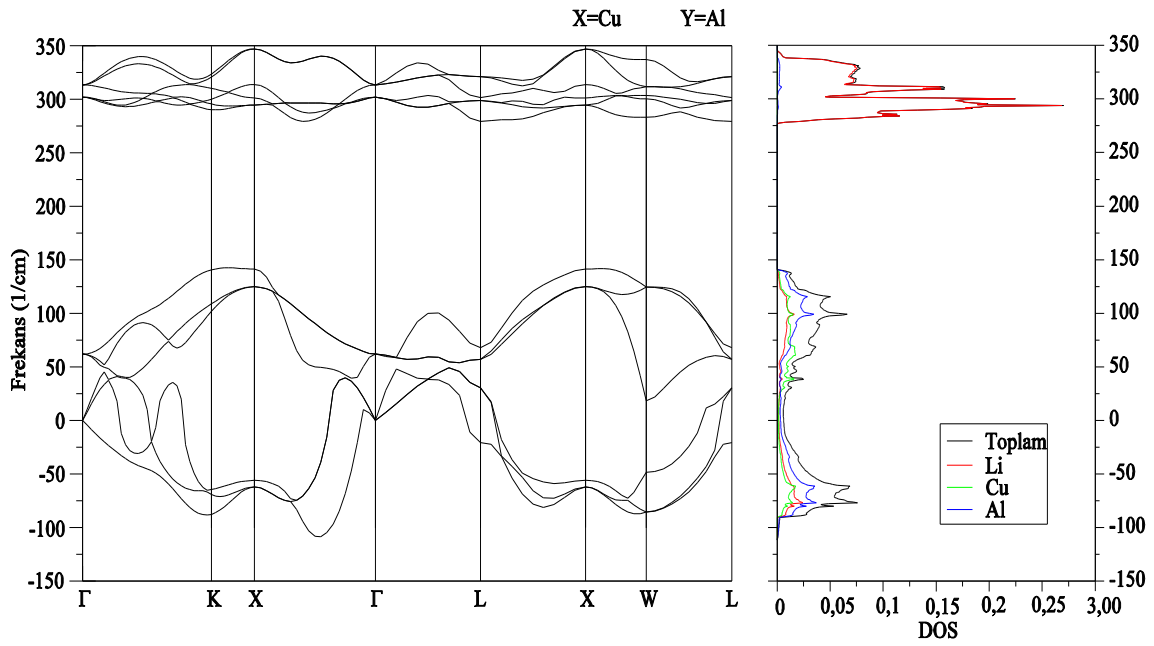
Şekil 5.47. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuIn alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



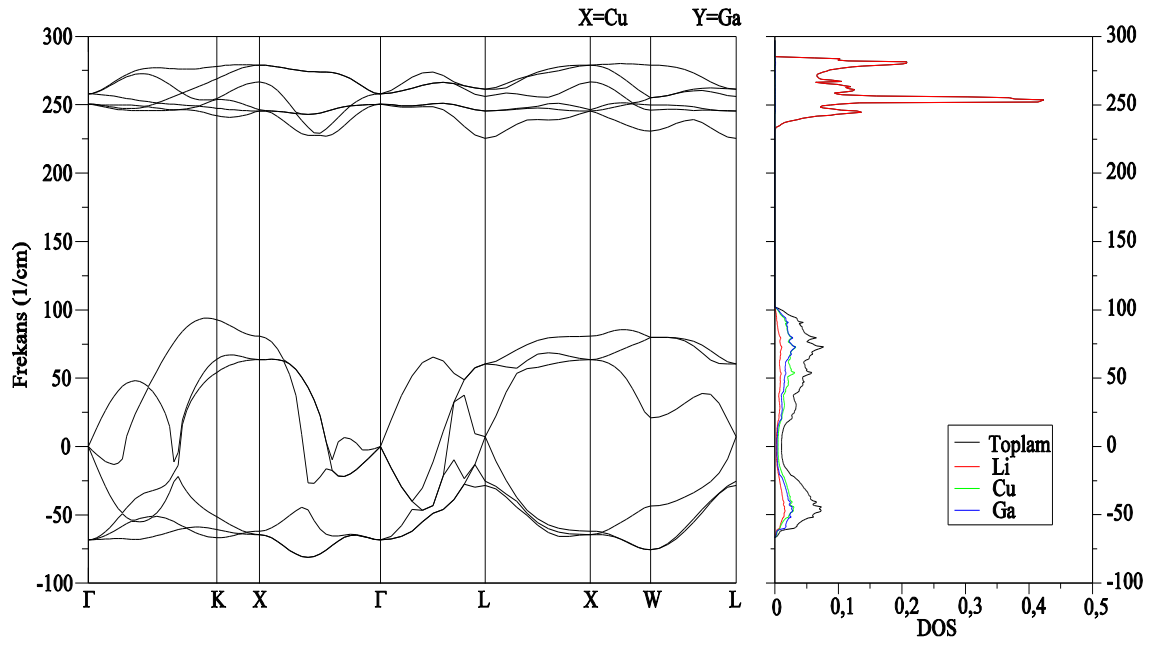
Şekil 5.48. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuSb alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



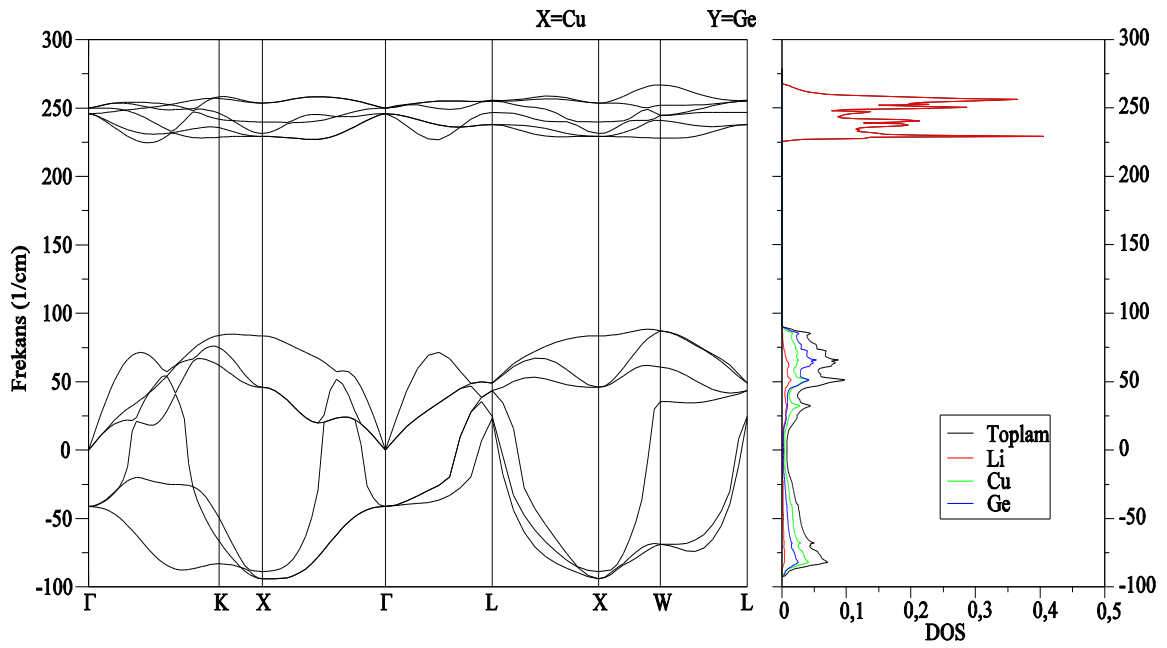
Şekil 5.49. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2AuSn alaşımasının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



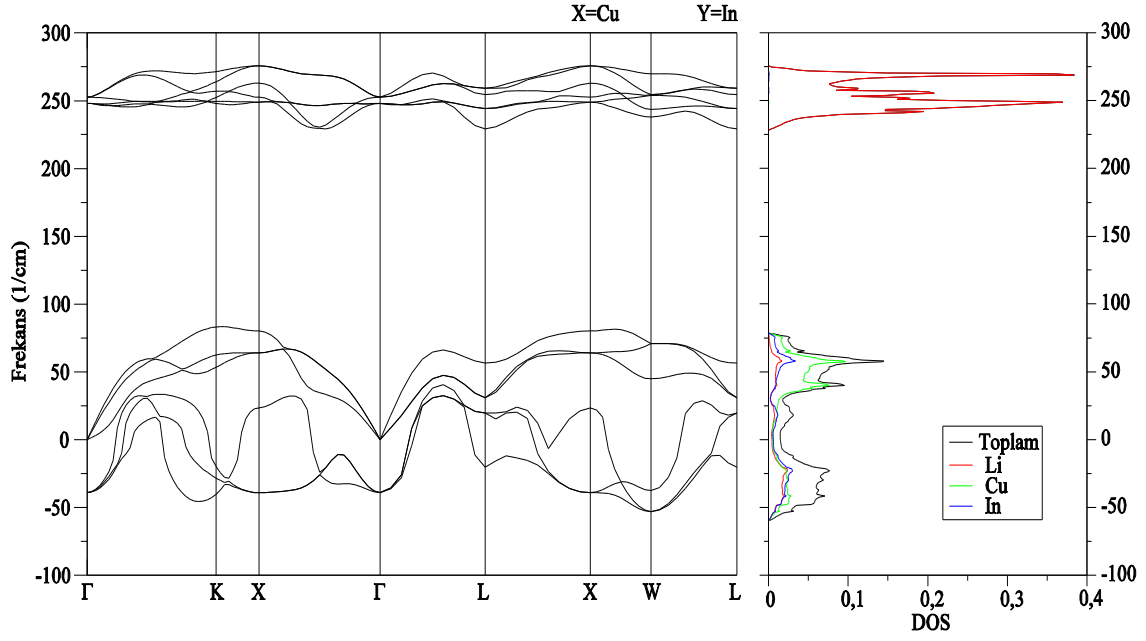
Şekil 5.50. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuAl alaşımasının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



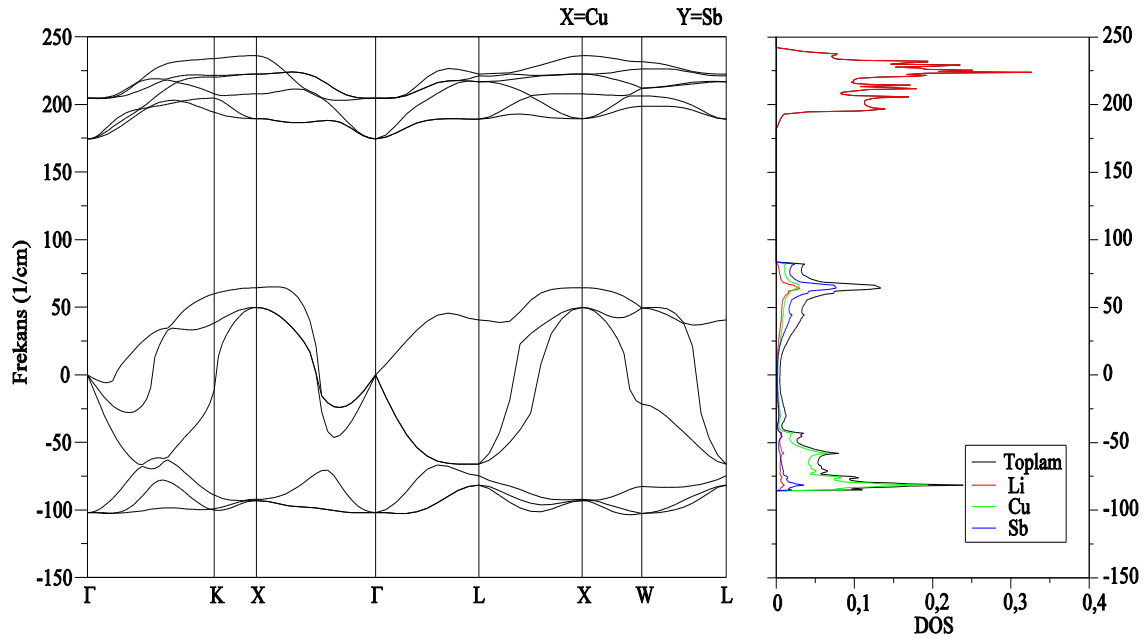
Şekil 5.51. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuGa alaşımasının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



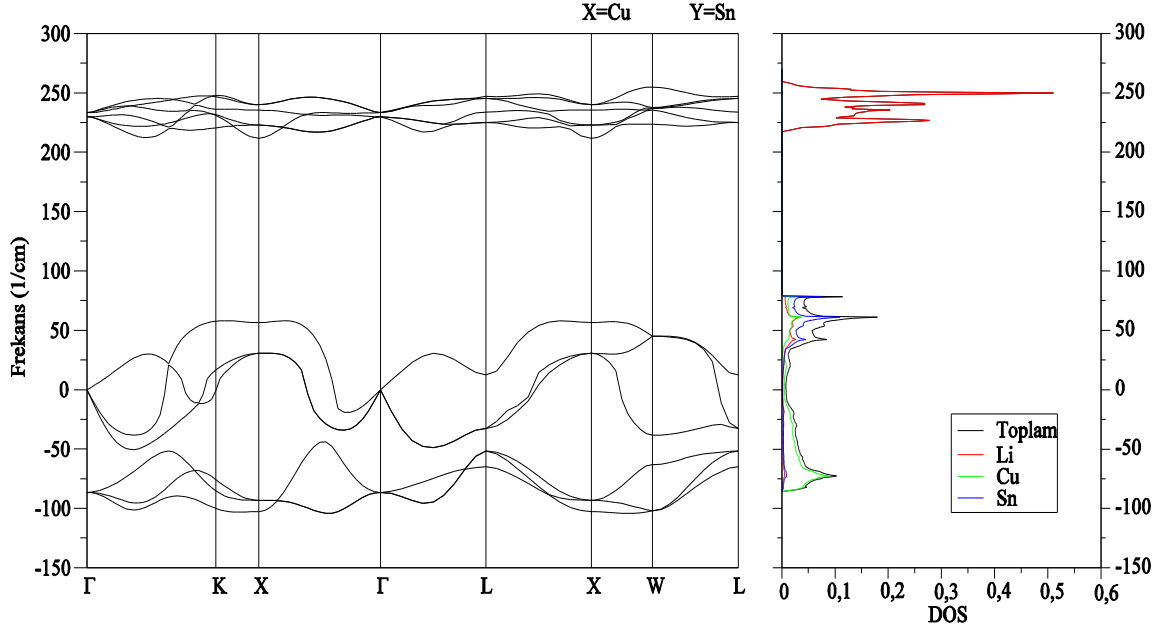
Şekil 5.52. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuGe alaşımasının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 5.53. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuIn alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 5.54. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuSb alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 5.55. $L2_1$ kristal yapısındaki Li_2CuSn alaışımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

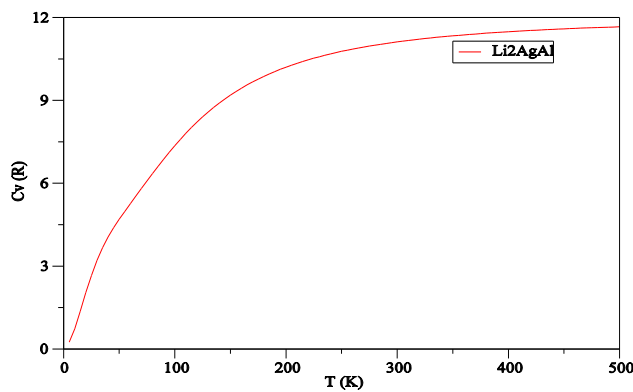
5.5. Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) Heusler Alaşımlarının Termodinamik Özellikleri

Bölüm 3.8.1’de anlatıldığı gibi bir kristalin atomları sıcaklık arttıkça titreşime başlar. Kristalin tüm atomlarının tam olarak titreşime başladığı sıcaklığa Debye sıcaklığı (θ_D) denir. Bu sıcaklık her metal için karakteristiktir. Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) alaşımlarının Debye sıcaklıkları bir önceki kesim hesaplanan fonon frekansları kullanılarak bulundu ve Çizelge 5.7’de verildi.

Çizelge 5.7. Li_2XY (X=Ag, Au, Cu; Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn) alaşımlarının Debye sıcaklıkları

Alaşımlar	θ_D (K)
Li_2AgAl	289,90
Li_2AgGa	257,29
Li_2AgGe	298,13
Li_2AgIn	248,51
Li_2AgSb	348,76
Li_2AgSn	381,66
Li_2AuAl	296,39
Li_2AuGa	244,62
Li_2AuGe	476,46
Li_2AuIn	242,27
Li_2AuSb	149,53
Li_2AuSn	212,13
Li_2CuAl	311,13
Li_2CuGa	270,70
Li_2CuGe	236,36
Li_2CuIn	248,46
Li_2CuSb	198,79
Li_2CuSn	229,27

Çalışılan alaşımlar içinde en yüksek Debye sıcaklığı Li_2AuGe 'ye ait iken en düşük Debye sıcaklığı Li_2AuSb 'ye aittir. Ayrıca Li_2AgAl alaışımının öz ısısının sıcaklığa göre değişimi Şekil 5.56'da verildi. Bu alaşımlar yüksek sıcaklıklarda Dulong-Petit yasasına uymaktadırlar.



Şekil 5.56. Li_2AgAl alaışımının öz ısısının sıcaklığa göre değişimi

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tezde, quantum-ESPRESSO programını ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımını (GGY) kullanarak kübik $L2_1$ yapıdaki Li_2XY ($X=Ag, Au, Cu$; $Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn$) Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik, titreşim ve termodinamik özellikleri incelendi. Bu alaşımların Murnaghan denkleminde yararlanılarak örgü sabitleri hesaplandı ve Çizelge 5.1-3'de diğer teorik ve deneysel çalışmalarla birlikte karşılaştırmalı olarak verildi. Ayrıca alaşımların yığın modülleri ve yığın modüllerinin basınca göre 1. türevleri de hesaplandı ve aynı çizelgelerde verildi. Bu alaşımların toplam manyetik moment değerleri de sıfır olarak hesaplandı.

Li_2XY ($X=Ag, Au, Cu$; $Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn$) alaşımlarının $L2_1$ yapısında elektronik bant eğrileri yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanarak ilgili şekillerde çizildi. Elektronik katkının daha iyi bir şekilde analiz edilebilmesi için kısmi durum yoğunluğu eğrileri de ayrıca gösterildi. Bu eğrilerden tüm alaşımların Fermi enerjisi altında kalan bölgede en keskin tepeleri X atomlarının d orbitallerindeki elektronların sağladığı görüldü. Bu alaşımların elektronik bant grafiğinde yasak enerji aralığı bulunmadığından, iletkenlik ve valans bant eğrilerinin iç içe girdiğinden metalik özellik gösterdiği söylenebilir. Ayrıca bu alaşımlarda Fermi seviyesinde Y atomların p bandındaki elektronların baskın olduğu görüldüğünden bu alaşımların iletkenliği, Y atomların p bandındaki elektronlardan kaynaklandığı söylenebilir. $L2_1$ yapısında olan Li_2XY ($X=Ag, Au, Cu$; $Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn$) alaşımların net bir manyetik momente sahip olmadıkları için kısmi durum yoğunluğu eğrilerinin simetrik olduğu görüldü.

Li_2XY ($X=Ag, Au, Cu$; $Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn$) alaşımların yığın modülleri ve elastik sabitleri hesaplandı. Hesaplanan bu değerlerden Li_2AgAl , Li_2AgGe , Li_2AgSb , Li_2AuAl , Li_2AuSb ve Li_2CuSb alaşımların Born kararlılık kriterlerine uymadıkları ve mekanik olarak kararsız oldukları görüldü.

$L2_1$ kristal yapısında Li_2XY ($X=Ag, Au, Cu$; $Y=Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn$) alaşımlarının fonon dispersiyon, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri yüksek simetri yönleri boyunca çizildi. Bu tez çalışmasında Li_2AgSb ve Li_2AgSn alaşımları hariç geriye kalan tüm alaşımların $L2_1$ yapıda dinamik olarak kararsız olduğu anlaşıldı. Bu alaşımların titreşim

özellikleri, literatürde benzer çalışmaya rastlanmadığından herhangi bir sonuç ile karşılaştırılamadı.

Son olarak Li_2XY ($\text{X}=\text{Ag, Au, Cu}$; $\text{Y}=\text{Al, Ga, Ge, In, Sb, Sn}$) alaşımlarının Debye sıcaklıkları hesaplandı ve Çizelge 5.7’de verildi.

KAYNAKLAR

1. F. Heusler, W. S., and E. Haupt, (1903). *Vehandlugen der Deutschen Phsikalischen Gesellschaft*, 5:219.
2. Özdoğan, K., (2009). *Katkı ve düzensizliğin yarı-metalik ferromanyetik Heusler alaşımlarının manyetik özelliklerine etkisinin teorik incelenmesi*. Doktora tezi, Gebze Yüksek Tenknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
3. Heusler, O., (1934). *Annun Physics.*, 19:155.
4. Bradley, A. and J. Rodgers, (1934). The crystal structure of the Heusler alloys. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 144(852), 340-359.
5. Yasuda, K., (1992). Ureter correcting device, *Google Patents*.
6. Heuser, R. R., (1993). The use of a new wire in a 6-year-old coronary artery occlusion: The Jagwire™ recanalization guidewire. *Catheterization and cardiovascular diagnosis*, 29(2), 173-176.
7. Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., Von Molnar, S., M.L. Roukes, Chtchelkanova, A.Y. and Treger, D. M., (2001). *Science*, 294:1488.
8. Zutic, I., Fabian, J., Das Sarma, S. , (2004). “Spintronics: Fundamentals and applications” *Reviews of Modern Physics*, 76:323.
9. Şerefoglu, H., (2006). *Heusler tipi alaşımların manyetik özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
10. Baroni, S., dal Corso A., de Gironcoli, P. Giannozzi, P., Cavazzoni, C., Ballabio, G., Scandolo, S., Chiarotti, G., Focher, P., Pasquarello, A., Laasonen, K., Trave, A., Car, R., Marzari, N. and Kokalj, A., (2001). "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory",. *Reviews of Modern Physics*, 73:421-562.
11. Perdew, J. P., K. Burke, and M. Ernzerhof, (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters.*, 77(18), 3865.
12. Baroni, S., et al., (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, 73(2), 515.
13. H. Pauly, A.W., H. Witte, Z. Metallkd. (1968), The Crystal Structure of the Ternary Intermetallic Phases Li₂EX (E = Cu, Ag, Au; X = Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi). 59(1), 47-58.
14. Schuster, H. U., D. Thiedemann, and H. Schönemann, (1969). Ternäre Lithiumverbindungen vom Typ LiMe₂X und Li₂MeX (Me= Cu, Ag oder Au; X= Si, Ge oder Sn). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.*, 370(3-4), 160-170.

15. Dai, X., et al., (2008), Investigation on electronic structures of the Li_2XY (X= Cu, Ag, Au; Y= Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In) Heusler alloys. ***Materials, Energy, and Magnetism Report 2007***, 15.
16. Lin, H., et al., (2010). Single-Dirac-cone Z2 topological insulator phases in distorted Li_2AgSb -class and related quantum critical Li-based spin-orbit compounds. ***arXiv preprint arXiv***, 0999-1004.
17. Lin, H., et al., (2013). Adiabatic transformation as a search tool for new topological insulators: Distorted ternary Li_2AgSb -class semiconductors and related compounds. ***Physical Review B***, 87(12), 121-125.
18. MÜchler, L., et al., (2012). Topological Insulators from a Chemist's Perspective. ***Angewandte Chemie***, 124(29), 7333-7337.
19. Calvert, L. and P. Villars, (1991). Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. ***ASM, Materials Park***.
20. Lacroix-Orio, L., M. Tillard, and C. Belin, (2004). Exploration of the lithium–aluminum–silver system. Crystal and electronic structure analysis of new phases $\text{Li}_{6.98}\text{Al}_{4.15}\text{Ag}_{0.87}$ and LiAlAg_2 . ***Solid state sciences***, 6(12), 1429-1437.
21. Zwilling, M., P. Schmidt, and A. Weiss, (1978). Experimental and theoretical studies of optical properties on alloys of the intermetallic systems $\text{Li}_2\text{Ag}_2-x\text{In}_x$ and $\text{Li}_2\text{Cd}_2-x\text{In}_x$. ***Applied physics***, 16(3), 255-269.
22. Blaber, M. G., M. D. Arnold, and M. J. Ford, (2010). A review of the optical properties of alloys and intermetallics for plasmonics. ***Journal of Physics: Condensed Matter***, 22(14), 143201.
23. Matsuno, S., et al., (2007). Construction of the ternary phase diagram for the Li-Cu-Sb system as the anode material for a lithium ion battery. ***The Journal of Physical Chemistry***, 111(20), 7548-7553.
24. Reshak, A. H. and H. Kamarudin, (2011). Theoretical investigation for Li_2CuSb as multifunctional materials: Electrode for high capacity rechargeable batteries and novel materials for second harmonic generation. ***Journal of Alloys and Compounds***, 509(30), 7861-7869.
25. Morcrette, M., et al., (2007). Influence of electrode microstructure on the reactivity of Cu_2Sb with lithium. ***Electrochimica acta***, 52(17), 5339-5345.
26. Soliman, S., (2014). Theoretical investigation of Cu-containing materials with different valence structure types: BaCu_2S_2 , Li_2CuSb , and LiCuS . ***Journal of Physics and Chemistry of Solids***, 75(8), 927-930.
27. Villevieille, C., et al., (2011). Comparative study of NiSb_2 and FeSb_2 as negative electrodes for Li-ion batteries. ***Solid State Ionics***, 192(1), 351-355.

28. Fransson, L. M., et al., (2001). Phase transitions in lithiated Cu₂Sb anodes for lithium batteries: an in situ X-ray diffraction study. **Electrochemistry Communications**, 3(7), 317-323.
29. Vaughey, J., et al., (1999). NiAs-versus zinc-blende-type intermetallic insertion electrodes for lithium batteries: lithium extraction from Li₂CuSn. **Electrochemistry communications**, 1(11), 517-521.
30. Nordström, E., et al., (2001). Hyperfine Parameters of η' -Cu₆Sn₅ and Li₂CuSn. Hyperfine interactions, 136(3-8), 555-560.
31. Şahin, Y., (2005). *Atom Fiziği*, Ankara, Pegem A Yayıncılık, 199.
32. Koch, W., M. C. Holthausen, and M. C. Holthausen, (2001). *A chemist's guide to density functional theory*. Vol. 2. Wiley-Vch Weinheim.
33. Soyalp, F., (2006). *Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile bazı bileşiklerin Elektronik yapılarının ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi*. Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-38.
34. Kuralı, D., (2008). *Üçlü alaşım wurtzite Al_xGa_{1-x}N malzemelerin band yapısı hesabı*, Yüksek lisans tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 25.
35. Born, M. and R. Oppenheimer, (1927). Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, 389(20), 457-484.
36. Erkişi, A., (2007). *Bazı bileşiklerin elektronik ve titreşim özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-5.
37. Szabo, A., Neil S. and Ostlund, Publ. (1996). Introduction To Advanced Electronic Structure Theory, **Modern Quantum Chemistry**.
38. Srivastava, G.P., (1999). Theoretical modelling of semiconductor surfaces: microscopic studies of electrons and phonons. **World Scientific**.
39. Atkins, P.W. and R.S. Friedman, (2011). *Molecular quantum mechanics*, London, Oxford university press.
40. Haug, A., (1972). *Theoretical solid state physics*. Volume 2.
41. Hatipoğlu, A., (1998). *Kuantum Mekaniksel ve Yapı Enerji Hesaplamaları*. Doktora Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
42. Hartree, D.R. (1928). *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge Univ Press.
43. İnternet: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, Dokuz Eylül Üniversitesi, (2007). <http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node1.html>

44. Candan, A., (2011). *Kübik yapıdaki Co_2MnX ($X=\text{Al, Ga, Ge, Si}$) Heusler alaşımlarının Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
45. İyigör, A., (2011). *Bazı kübik yapıdaki CoZ ($Z=\text{Al, Be, Sc, Zr}$) ikili bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
46. Fock, V. A., (1937). Eigentime in classical and quantum mechanics. ***Izv. Akad. Nauk SSSR***, 4(5), 551.
47. Slater, J. C., “Note on Hartree's Method”, (1930). ***Physics Review***. 35:210-211.
48. Fermi, E., (1927). A Statistical Method for Determining some Properties of the Atom. ***Rend. Accad. Lincei***, 6, 602.
49. Fermi, E., (1928). A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements. ***Z. Phys***, 48, 73-79.
50. Thomas, L. H. (1927). *The calculation of atomic fields*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge Univ Press.
51. Hohenberg, P. and W. Kohn, (1964). Inhomogeneous electron gas. ***Physical review***, 136(3B), B864.
52. Kohn, W. and L.J. Sham, (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. ***Physical Review***, 140(4A), A1133.
53. İnternet: University of Minesota “Yoğunluk fonksiyoneli teorisi”. (2007). <http://webusers.physics.umn.edu/>.
54. Koç, H., (2010). *Sb_2S_3 ve SbI_3 kristallerin enerji band yapısı ve optik özellikleri ab-initio hesaplamaları*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 42.
55. Mete, E., (2003). *Electronic properties of transtion metal oxides*. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
56. Jones, R. O. and O. Gunnarsson, (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. ***Reviews of Modern Physics***, 61(3), 689.
57. Dreizler, R. M. and J. da Providência, (1985). *Density Functional Methods in Physics: Proceedings of a NATO ASI on Density Functional Methods in Physics*, Portugal. Plenum Press.
58. Kryachko, E.S. and E.V. Ludeña, Formulation of N-and v-representable density functional theory. VIII. Relationship between the density-driven and the local-scaling versions. ***The Journal of chemical physics***, (1991). 95(12), 9054-9059.

59. Harrison, W. and Co., (1980). *Electronic structure and the properties of solids*, San Francisco.
60. Von Barth, U., (1984). *Many-Body Phenomena at Surfaces*. Suhl, Academic, Heidelberg,
61. Lieb, E. H., (1981). Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules. ***Reviews of Modern Physics***, 53(4), 603.
62. Dirac, P.A. (1930). *Note on exchange phenomena in the Thomas atom in mathematical proceedings of the cambridge philosophical society*. Cambridge Univ Press.
63. Gürünlü, H., (2005). *Kübik GaN (001) yüzeyinin elektronik yapısı*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
64. Farhat, I. and M. El-Hawary, (2009). Interior point methods application in optimum operational scheduling of electric power systems. *Generation, Transmission & Distribution, IET*, 3(11), 1020-1029.
65. Becke, A. D., (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. ***Physical Review A***, 38(6), 3098.
66. Ceperley, D. and B. Alder, (1984). Quantum Monte Carlo for molecules: Green's function and nodal release. ***The Journal of chemical physics***, 81(12), 5833-5844.
67. Perdew, J. P., (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. ***Physical Review B***, 33(12), 8822.
68. Perdew, J. P. and A. Zunger, (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. ***Physical Review B***, 23(10), 5048.
69. Ceperley, D.M., *The ground state of the electron gas by a stochastic method*. (2010).
70. Wang, SQ. and HQ. Ye, (2003). First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds. ***physica status solidi (b)***, 240(1), 45-54.
71. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. ***Physical Review B***, 37(2), 785.
72. Perdew, J. P. and Y. Wang, (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. ***Physical Review B***, 45(23), 32-44.
73. Perdew, J.P., et al., (1993). Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. ***Physical Review B***, 48(7), 49-78.
74. RevPBE Exact, A. P., (1998). *Comment on Generalized gradient approximation made simple*.

75. Srivastava, G. P., (1990). *The physics of phonons*, Boca Raton, Florida, CRC Press.
76. Skriver, H. L., (1984), *The LMTO Method-Mifflin-Tin Orbitals and Electronic Structure*. Berlin, Springer Publishing Company.
77. Wimmer, E., et al., (1981). Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule. **Physical Review B**, 24(2), 864.
78. Harrison, W. A., (1966). *Pseudopotentials in the Theory of Metals*. Vol. 201. WA Benjamin New York.
79. Cohen, M. L. and V. Heine, (1970). Pseudopotential theory of cohesion and structure. **Solid State Physics**, 24, 38-249.
80. Bloch, F. and N. E. Bradbury, (1935). On the mechanism of unimolecular electron capture. **Physical Review**, 48(8), 689.
81. Ashcroft, N. and N. Mermin, (1976). *Solid State Physics*Holt-Saunders. Philadelphia, PA,
82. Payne, M.C., et al., (1992). *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*. **Reviews of Modern Physics**, 64(4), 1045-1097.
83. Phillips, J.C. and L. Kleinman, (1959). New method for calculating wave functions in crystals and molecules. **Physical Review**, 116(2), 287.
84. Yin, M. and M.L. Cohen, (1982). Theory of ab initio pseudopotential calculations. **Physical Review B**, 25(12), 7403.
85. Sütü, A., (2008). *BeO'nun çinko sülfür ve wurtzite fazlarının yapısal, elektronik ve titreşim özelliklerinin incelenmesi*". Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 25-27.
86. Kittel, C. and P. McEuen, (1986). *Introduction to solid state physics*. Vol. 8. Wiley New York.
87. Dikici, M., (1993). *Katıhal fiziğine giriş*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
88. Ehrenreich, H. and F. Spaepen, (2001). *Solid state physics*, Academic Press.
89. Durlu, T.N., (1996). *Katıhal fiziğine giriş*, Bilim Kitap Kırtasiye Limited Şirketi.
90. Miller, W.H., (1850). *The elements of hydrostatics and hydrodynamics*, J. Deighton.
91. Miller, W.H., (1848). *On spurious rainbows*. Transactions of the Cambridge Philosophical Society, 7, 277.

92. William, D., Callister Jr. (2007). *Materials Science and Engineering an Introduction*. John Wiley & Sons.
93. Kubovy, M., (1994). The perceptual organization of dot lattices. *Psychonomic Bulletin & Review*, 1(2), 182-190.
94. İnternet: Wikipedia Ansiklopedisi "Bravais Örgüsü"(2009).
http://en.wikipedia.org/wiki/Bravais_lattice.
95. Hook, J. and H. Hall, (1979). Orbital dynamics of $^3\text{He-A}$ in the presence of a heat flow and a magnetic field. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12(5), 783.
96. Tilley, R.J., (2006). *Crystals and crystal structures*, John Wiley & Sons.
97. İnternet: Karman, B.v., boundary condition.
http://en.wikipedia.org/wiki/Born%E2%80%93von_Karman_boundary_condition.
98. Sarıkurt, S., (2007). *Üçlü alaşım wurtzite $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ malzemenin band yapı hesabı*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 14-16.
99. İnternet: GoVASP dokümanları “(2009) brillouin zone”.
<http://docu.govasp.com/pdf-files/brillouin.pdf>
100. Murnaghan, F., (1944). *The compressibility of media under extreme pressures*. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 30(9), 244.
101. Grimval, G., (1986). *Thermophysical Properties of Materials*. North-Holland, Amsterdam.
102. Cowin, S., G. Yang, and M. Mehrabadi, (1999). Bounds on the effective anisotropic elastic constants. *Journal of elasticity*, 57(1), 1-24.
103. Wang, J., et al., (1993). Crystal instabilities at finite strain, *Physical review letters*, 71, 4182-4185.
104. Mehl, M. J., (1993). Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds. *Physical Review B*, 47(5), 2493.
105. Mehl, M., et al., (1990). Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations. *Physical Review B*, 41(15), 10311.
106. Asker, E., (2010). *XRh ($X=\text{Mg}, \text{Sc}, \text{Y}$) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve titreşimsel özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*. Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 23.
107. Zor, P. D.M., *Maddenin Elektriksel İletkenlik Özellikleri*. Anadolu Üniversitesi, 91-94.

108. Burns, G., (1925). “*Solid State Physics*”. New York, Academic Press, , 140-165.
109. Böttger, H., (1983). *Principles of the theory of lattice dynamics*, Physik-Verlag Weinheim.
110. Uğur, Ş., (2004). *AIN (110) yüzeyinin atomik yapısının ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyon teorisi ile incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2-33.
111. Hamann, D., M. Schlüter, and C. Chiang, (1979). Norm-conserving pseudo-potentials. ***Physical Review Letters***, 43(20), 1494-1497.
112. Gonze, X. and J. P. Vigneron, (1989). Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids, ***Physical Review B***, 39(18), 13120.
113. Hellmann, H., (1937). *Einführung in die Quantenchemie*.
114. Feynman, R., (1939). Forces in molecules. ***Physical Review***, 56(4), 340.
115. İnternet: *Dulong–Petit law*. (1819).
http://en.wikipedia.org/wiki/Dulong%E2%80%93Petit_law.
116. Sarıkaya, Y., (1997). *Fizikokimya*. . Gazi Kitapevi, Ankara, 1151.
117. Bulun, G., (2010). *3d-Geçiş metali Ni katkılı Zn_{1-x}Ni_xO ve 4f-LÂNTANİT Gd katkılı Zn_{1-x}Gd_xO bileşiklerinin yapısal ve manyetik özellikleri*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
118. Potter, H.H., (1929). *Proc. Phys. Soc.*, 41, 135.
119. Toboła, J. and J. Pierre, (2000). Electronic phase diagram of the XTZ (X= Fe, Co, Ni; T= Ti, V, Zr, Nb, Mn; Z= Sn, Sb) semi-Heusler compounds. ***Journal of alloys and compounds***, 296(1), 243-252.
120. Zayak, A., et al., (2003). First-principles investigation of phonon softenings and lattice instabilities in the shape-memory system Ni₂MnGa. ***Physical Review B***, 68(13), 132402.
121. Baroni, S., P. Giannozzi, and A. Testa, (1987). Green’s-function approach to linear response in solids. ***Physical Review Letters***, 58(18), 1861.
122. Hamann, D., M. Schlüter, and C. Chiang, (1979). Norm-conserving pseudopotentials. ***Physical Review Letters***, 43(20), 1494.
123. Vanderbilt, D., (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. ***Physical Review B***, 41(11), 7892.
124. İnternet: Quantum Espresso “Pseudopotentials”.
<http://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/>.

125. Born, M., K. Huang, and M. Lax, (1955). Dynamical theory of crystal lattices. *American Journal of Physics*, 23(7), 474-474.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KAFFASHNIA, Amir
 Uyuğu : İRAN
 Doğum tarihi ve yeri : 15.05.1985, Ardabil
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0531 989 46 49
 e-mail : amir.kaffashnia@gazi.edu.tr
amir1985_kf@yahoo.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2014
Lisans	Mohaghegh Ardabili Üniversitesi, Ardabil, Iran	2008
Lise	Allame Amini Lisesi, Ardabil, Iran	2004

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. A. Kaffashnia, Ş. Uğur, “ Li_2XY (X=Au, Cu; Y=Ge, Sb) Bileşiklerinin, Yapısal, Elektronik ve Elastik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, 19.Yoğun madde Fiziği Ankara Toplantısı, Bilkent Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2013.

2. Ş. Ugur, A. Kaffashnia, “ Structural and Electronic of Li_2XY ($\text{X}=\text{Ag, Au, Cu}$; $\text{Y}=\text{Al, In, Ga}$) from First Principle”, 30th International Physics Congress Istanbul, Turkey, 2013.

3. A. Kaffashnia, Ş. Ugur “Structural, Magnetic, Electronic, Elastic and Phonon Properties of L_{21} -phase Heusler Alloy Li_2AgGe ” , 4th International scientific Conference of Iranian Academics in Turkey, Ankara, Turkey, 2014.

Hobiler

Dağcılık, Yüzme, Futbol, Masa tenisi, Bilardo, Satranç , Müzik.



GAZİ GELECEKTİR..