



**KÜBİK YAPIDAKİ Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) HEUSLER
ALAŞIMLARININ YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

İlayda DEMİRHAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2024

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.

İlayda DEMİRAN

02/09/2024

KÜBİK YAPIDAKİ Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) HEUSLER ALAŞIMLARININ
YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

İlayda DEMİRHAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2024

ÖZET

Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve optik özellikleri, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) ile yoğunluk fonksiyonel teorisine (YFT) dayalı pseudo potansiyel düzlem dalgaları yaklaşımı kullanılarak incelenmiştir. Tüm Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Heusler alaşımları manyetik olmayan (NM) durumda ve L_{21} yapısında en düşük enerjiye sahiptir. Hesaplanan örgü parametreleri ve Bulk modülü mevcut teorik sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir. Elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu analizleri, incelenen tüm alaşımlar için belirgin bir metalik karakter ortaya koymaktadır. Born kararlılık kriterlerine göre, bu alaşımlar mekanik olarak kararlıdır. Buna ek olarak, alaşımların hesaplanan sünekliği $Ti_2CrIn > Ti_2CrSn > Ti_2CrAl > Ti_2CrGa > Ti_2CrGe > Ti_2CrSi$ aralığını takip etmektedir. Dielektrik fonksiyon, kırılma indisi, yansıtma ve optik iletkenlik hesaplanan ve analiz edilen optik parametreler arasındadır.

BilimKodu : 20227

AnahtarKelimeler : Heusler alaşımları, yoğunluk fonksiyonel teorisi, elastik özellikler, metalik bileşikler

SayfaAdedi : 77

Danışman : Prof. Dr. Şule UĞUR

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC,
ELASTIC AND OPTIC PROPERTIES OF Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) HEUSLER
ALLOYS IN CUBIC STRUCTURE

(M. Sc. Thesis)

İlayda DEMİRHAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2024

ABSTRACT

The structural, electronic, elastic and optical properties of Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Heusler alloys are investigated, using the pseudo-potential plane waves approach based on Density Functional Theory (YFT) within the generalized gradient approximation (GGYS). All Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Heusler alloys have the lowest energy at the nonmagnetic (NM) state and $L2_1$ structure. The calculated lattice parameters and Bulk modulus show good agreement with the available theoretical results. The electronic band structure and density of states analyses reveal an obvious metallic character for all of the investigated alloys. Based on the Born stability criteria, these alloys are mechanically stable. In addition, the calculated ductility of the alloys follow the range of $Ti_2CrIn > Ti_2CrSn > Ti_2CrAl > Ti_2CrGa > Ti_2CrGe > Ti_2CrSi$. The dielectric function, refractive index, reflectivity and optical conductivity are among the optical parameters that have been calculated and analyzed.

ScienceCode : 20227
Key Words : Heusler alloys, Density Functional Theory, elastic properties,
metallic compounds
Page Number : 77
Supervisor : Prof. Dr. Şule UĞUR

TEŞEKKÜR

Tez alıőmam boyunca beni yreklendiren, pes etmeden devam etmemi sağlayan bilgi ve deneyimleriyle her turlu katkısını sağlayan danıőmanım Prof. Dr. Şule UĞUR' a teőekkürlerimi borç bilirim.

Tez yazmaya beni teővik eden sevgili annem İnsaf GENÇTÜRK'e, her koőulda yanımda hissettiğim sevgili babam İsmail GENÇTÜRK' e, kıymetli ablam İknur GENÇTÜRK'e eğitim hayatım boyunca yanımda olan sevgili dayım Hidayet YILMAZ'a teşekkür ederim.

Bu uzun meőakketli süreçte her turlu desteğini esirmeyen kıymetli yol arkadaőım Güler DEMİRHAN'a, ocuklarım Y. Deniz DEMİRHAN ve Eliz Ada DEMİRHAN'a gönülden teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. <i>Ab-initio</i> Hesaplamaları	5
2.2. Çok Cisim Problemi.....	5
2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	6
2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	7
2.5. Hatree ve Hatree Fock Teoremleri	8
2.6. Hohenberg-Kohn Teoremleri	9
2.7. Kohn-Sham Eşitlikleri.....	11
2.8. Değiş Tokuş Korelasyon Hesaplamaları	13
2.8.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY).....	14
2.8.2. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY)	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM	17
3.1. Kristallerin Yapısı	17
3.2. Heusler Alaşımları	19
3.3. Heusler Alaşımlarının Kristal Yapısı	20
3.4. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi ve Yüksek Simetri Noktaları.....	21

	Sayfa
3.5. Manyetik Özellikler	22
3.6. Heusler Alaşımlarının Ferromanyetik Özelliği	25
3.7. Elektronik Özellikler	27
3.7.1. Metaller	27
3.7.2. Yalıtkanlar	27
3.7.3. Yarı iletkenler	28
3.8. Yarı-metalik Ferromanyetik Malzemeler	29
3.9. Kristalin Elastik Özellikleri	32
3.10. Castep Programı (Cambridge Sequential Total Energy Package)	37
3.11. Kristalin Optik Özellikleri	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. Heusler Alaşımlarının Yapısal Özellikleri	43
4.2. Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) tam Heusler Alaşımlarının Elektronik Özellikleri	45
4.3. Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) Tam Heusler Alaşımlarının Manyetik Özellikleri	57
4.4. Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) tam Heusler Alaşımlarının Elastik Özellikleri	58
4.5. Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) Tam Heusler Alaşımlarının Optik Özellikleri	61
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	77

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. 7 kristal sistem ve Bravais örgülerine örnekler	18
Çizelge 4.1. $Fm\bar{3}m$ (No. 225) simetri grubu için araştırılan Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) tam Heusler alaşımlarına ait atomik pozisyonlar.....	43
Çizelge 4.2. İncelenen alaşımların kesme enerjisi değerleri (E_{cut}) ve k noktalarına ait değerler	43
Çizelge 4.3. Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) tam Heusler alaşımlarının örgü sabitleri (a_0) ve Bulk modülü değerleri (B).....	45
Çizelge 4.4. Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) tam Heusler alaşımlarının elastik sabitleri (C11, C12 ve C44; GPa)	59
Çizelge 4.5. Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) alaşımlarının Bulk modülü (B, GPa), Kayma (Shear) modülü (G, GPa), Bulk modülünün Kayma modülüne oranı (B/G) ve Young modülü (E, GPa), Poisson's oranı (ν), elastik anizotropi faktörü (A) ve Vicker's sertlik değerleri (Hv GPa).....	59

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kristalin toplam enerjisi hesaplanırken kullanılan bilgisayar metodunun akış diyagramı.....	13
Şekil 3.1. a) Yarı b) Tam c) Dörtlü Heusler alaşımlarının kristal yapıları	21
Şekil 3.2. Yüzey merkezli kübik fcc örgüsünün birinci Brillouin bölgesi ve temel simetri noktaları	22
Şekil 3.3. Manyetizma çeşitleri.....	23
Şekil 3.4. Mutlak sıcaklığa bağlı olarak ferromanyetik maddenin mıknatıslanmasındaki değişimi.....	24
Şekil 3.5. Bölge duvarları ve domainlerin gösterimi	25
Şekil 3.6. Dış manyetik alan yokluğunda dahi ferromanyetik malzemede atomik dipol düzenleniminin gösterimi	25
Şekil 3.7. a) Sert ferromanyetik malzemenin Histerezis ilmek gösterimi b) Yumuşak ferromanyetik malzemenin Histerezis ilmek gösterimi	26
Şekil 3.8. T=0K de iletken yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji aralığı.....	29
Şekil 3.9. Yarı metalik malzemelerin metal, yarı iletken durumlarının gösterimi	30
Şekil 4.1. Ti_2CrZ (Z= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) tam Heusler alaşımlarının denge durumunda Fm-3m simetrisindeki (No. 225) kristal yapılarının şeması	42
Şekil 4.2. Ti_2CrAl Heusler alaşımının elektronik bant yapısı.....	46
Şekil 4.3. Ti_2CrGa Heusler alaşımının elektronik bant yapısı	47
Şekil 4.4. Ti_2CrIn Heusler alaşımının elektronik bant yapısı	47
Şekil 4.5. Ti_2CrSi Heusler alaşımının elektronik bant yapısı	48
Şekil 4.6. Ti_2CrGe Heusler alaşımının elektronik bant yapısı	48
Şekil 4.7. Ti_2CrSn Heusler alaşımının elektronik bant yapısı	49
Şekil 4.8. Ti_2CrAl Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi	50
Şekil 4.9. Ti_2CrGa Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi	51
Şekil 4.10. Ti_2CrIn Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi.....	52
Şekil 4.11. Ti_2CrSi Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi.....	53

Şekil	Sayfa
Şekil 4.12. Ti_2CrGe Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi	54
Şekil 4.13. Ti_2CrSn Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi	56
Şekil 4.14. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) için hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları.....	61
Şekil 4.15. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Heusler alaşımları için hesaplanan kırılma ve sönüm değerleri	63
Şekil 4.16. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Heusler alaşımları için hesaplanan yansıtıcılık değerleri.....	64
Şekil 4.17. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Heusler alaşımları için hesaplanan optik iletkenlik değerleri	65

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
C_{ij}	Elastik sabitler
v_{xc}	Değiş tokuş korelasyon potansiyeli
ϵ_{xc}	Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
a_0	Örgü sabiti
B	Bulk modülü
E	Young modülü
E_f	Fermi enerjisi
E_{out}	Kesme enerjisi
G	Kayma modülü
$k(\omega)$	Sönüm katsayısı
M_t	Toplam manyetik moment
$n(\omega)$	Kırılma indisi
$R(\omega)$	Yansıtıcılık katsayısı
V_{el-el}	Elektron etkileşmesinden kaynaklanan potansiyel
$\epsilon(\omega)$	Dielektrik fonksiyonu
$\xi(\omega)$	Dielektrik fonksiyonu
C	Curie sabiti
F_{HK}	Hohenberg-Kohn fonksiyoneli
T	Kinetik enerji
V_{HR}	Hatree katkısı
V_{out}	Dış potansiyel
Ψ	Dalga fonksiyonu
ρ	Elektron yoğunluğu
σ	Poisson oranı
$\sigma(\omega)$	Optik iletkenlik

Kısaltmalar**Açıklamalar**

Al	Alüminyum elementi
CASTEP	Cambridge Sequential Total Energy Package
Cr	Krom elementi
DOS	Durum yoğunluğu
Fcc	Yüzey merkezli kübik örgü
GGY	Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
HF	Hatree-Fock
Ga	Galyum elementi
In	İndiyum elementi
YFT	Yoğunluk fonksiyonel teoremi
YYY	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
Si	Silisyum elementi
Sn	Kalay elementi
Ti	Titanyum elementi
BFGS	Broyden, Fletcher, Goldfarb and Shannon metodu

1. GİRİŞ

İlk olarak 1903 yılında keşfedilen Heusler alaşımları, paramanyetik veya diamanyetik elementlerden oluşmalarına rağmen, uygun ısı işlemlerden sonra gözlemlenen ferromanyetizma nedeniyle oldukça ilgi çekmiştir [1,2]. Daha sonraki yıllarda manyetik özelliklerinin istenen ihtiyaca göre uyarlama potansiyeli, yarı metalik davranış göstermesi, elektronik band yapıları, manyeto-kalorik, termoelektrik ve manyetik şekil hafıza etkileri gibi çok çeşitli özellikleri nedeniyle bu alaşımları geliştirmek ve anlamak için yeni araştırmalar yapılmıştır [3-13]. Ayrıca ikili, üçlü ve dördü bileşiklerden oluşan geniş bir aile haline gelen Heusler alaşımları yüksek dayanımları, sertlikleri ve elastik modülleri sebebiyle otomotiv, havacılık, tıp, elektronik ve kimya endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [3,5,8].

X_2YZ şeklinde gösterilen tam Heusler alaşımları $L2_1$ (uzay grubu $Fm-3m$), XYZ şeklinde gösterilen yarı Heusler alaşımları ise $C1_b$ (uzay grubu $F-43m$) yapısında kristalleşir. Burada X ve Y, geçiş veya nadir toprak elementlerini Z ise bir III veya IV grup elementini temsil eder [3]. Tam Heusler alaşımlarında X elementinin atomik pozisyonunun Y veya Z elementi ile yer değiştirilmesi $L2_1$ ve XA yapılarının oluşmasını belirler. Ters Heusler yapı olarak da bilinen XA yapısında, Y elementi X elementinden daha büyük bir değeriğe sahiptir. Ayrıca $L2_1$ yapı Cu_2MnAl tipi ve XA yapı ise Hg_2CuTi alaşımı olarak da isimlendirilir. İlginç bir şekilde, yarı Heusler $C1_b$ yapı, ters Heusler XA yapı ile aynı uzay grubuna ($F-43m$) sahiptir.

72 farklı Ti_2YZ ($Y = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ve Zn ; $Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As$ ve Sb) titanyum tabanlı tam Heusler alaşımlarının $L2_1$ ve XA yapılarında teorik bir çalışma Wang ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [14]. $L2_1$ ve XA yapılarının oluşmasındaki elementlerin atomik pozisyon yerleşimlerinin sebebini hesaplanan yük yoğunluğu farklılıkları temelinde açıklamaya çalıştılar. Bu çalışmada bahsedilen 72 alaşımların sadece 10 tanesinin XA yapıda, diğer 62 tanesinin ise $L2_1$ yapıda daha kararlı olduğu bulunmuştur [14].

Yoğunluk fonksiyonel teorisi ile 405 farklı X_2YZ , ($X = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$; $Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$; ve $Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb$) ters Heusler (XA yapı) alaşımları için yapılan teorik çalışmada her bir alaşımların formasyon enerjisi hesaplanmış ve bant aralıklarının oluşum sebebi araştırılmıştır [15].

Ti₂CrAl alaşımı için yapılan deneysel çalışmada L₂₁ yapıdaki örgü sabiti değeri ve paramanyetik bir metal olduğu ölçülmüştür [16].

Gorous ve arkadaşlarının 2023 yılında yaptıkları çalışmada, L₂₁ yapıdaki Ti₂CrAl alaşımı için hesaplanan band yapı grafiklerinden metalik özellik gösterdiği bulunmuştur [17]. Ayrıca 141 GPa değerinde Bulk modülü hesaplanmıştır. Ti₂CrAl alaşımının XA yapısında Zheng ve arkadaşları [18] teorik olarak toplam manyeti momenti-0.39 μ_B hesaplamışlardır. izdirdikleri durum yoğunluğu eğrisinde ise hem spin aşağı hem de spin yukarı durumda bir bant aralığı gözlemlenmişlerdir [18].

Yapılan hem deneysel hem de teorik bir çalışmada XA ve L₂₁ yapıdaki Ti₂CrGa alaşımının, L₂₁ yapıda daha kararlı ve toplam manyetiklik değerinin sıfır olduğu gösterilmiştir [19].

Castep kodu kullanılarak Ti₂CrIn alaşımının yük yoğunluğu farkı [110] yönü boyunca hesaplanarak çizdirilmiş ve L₂₁ yapının kimyasal bağlarının XA yapıya göre daha güçlü olduğu görülmüştür [14]. Bu nedenle de L₂₁ yapının oluşumunun tercih edildiği sonucuna varılmıştır [14].

XA yapıdaki Ti₂CrSi alaşımının elektronik ve manyetik özellikleri Wang ve arkadaşları tarafından [20] teorik olarak incelenmiş ve spin aşağı durum için 0.43 eV, spin yukarı durum için ise 0.08 eV bant aralığı hesaplanmıştır [20]. Ti₂CrSi ve Ti₂CrGe alaşımlarının teorik olarak araştırıldığı diğer bir makalede L₂₁ yapıda manyetik olmadığı bulunmuştur [21]. Bu makalede elastik özelliklerde hesaplanmış olup iki alaşımında sünek karakterde olduğu vurgulanmıştır [21]. Ancak Li ve arkadaşlarının [22] farklı bir yöntemle yaptığı çalışmada Ti₂CrGe alaşımının XA yapıda daha kararlı olduğu ve toplam manyetik momentinin sıfır olduğu hesaplanmıştır.

XA yapıdaki manyetik olmayan Ti₂CrGe ve Ti₂CrSn alaşımlarının termoelektrik özelliklerinin teorik araştırıldığı makalede [23], değerlik ve iletkenlik bantları arasında yaklaşık 0.25 eV'luk bir aralık olduğu hesaplanmıştır. Jia ve arkadaşları [24] teorik incelemelerinde, XA yapıdaki Ti₂CrSn alaşımını ferromanyetik yarıiletken olarak belirlemiş (toplam manyetiklik sıfır) ve band aralığını 0.39 eV olarak hesaplamıştır [24]. Ayrıca bu makalede XA yapıdaki Ti₂CrSi ve Ti₂CrGe için band aralıkları 0.30 eV olarak bulunmuştur [24]. Deneysel bir başka çalışmada [25] XA yapıdaki Ti₂CrSn alaşımının mikroskopik

morfoloji ve termoelektrik özellikleri incelenmiş ve 323 K ile 923 K sıcaklık aralığında p-tipi yarı iletken karakteristik sergilediği öne sürülmüştür.

Bu tezde; daha kararlı $L2_1$ tipi kübik yapıda [14] (uzay grup adı Fm-3m) ve uzay grup numarası 225 olan, tam Heusler Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve optik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisini esas alan CASTEP paket programı ile araştırıldı.

Kuramsal bilgiler tezin ikinci bölümünde, çalışılan bileşiklerin kristal yapısı ve kullanılan paket program hakkında ayrıntılı bilgiler tezin üçüncü bölümünde verildi. Elde edilen bulguların yorumlanıp diğer çalışmalarla karşılaştırılması dördüncü bölümde ve sonuçlar beşinci bölümde sunuldu.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. *Ab-initio* Hesaplamaları

Deneysel veri kullanmadan teorik olarak ele alınan fiziksel bir değerin elde edilmesi için kullanılan kuantum mekaniksel hesaplamalara *ab-initio* denir. Bir malzemenin elektronik, manyetik, optik kuantum düzeyleri ile ilgili konular katıhal fiziğinin kapsadığı alanlardandır. Günümüzde, deneysel sonuçları değerlendirmek, farklı durumlarını görmek ve *ab-initio* hesaplamaları ile yeni malzemeleri üretmek için birçok teorik model üzerinde çalışıldığı bilinmektedir [26]. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) *ab-initio* hesaplamalarının temelini oluşturduğundan bu bölümde konu üzerinde durulacaktır.

2.2. Çok Cisim Problemi

Saha ve deneysel gözlemden uzak olarak Yoğun madde fiziğinin, elektronik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi sıklıkla karşılaşılan bir sorundur. Kuantum mekaniksel olarak dalga fonksiyonlarının çözümleri, madde içinde iyonların ve atomların özelliklerini açıklamada yeterlidir. Elektronlar kuantum mekaniksel yasalarına uyduğundan çekirdeğinde sabit olduğunu kabul edersek Schrödinger denklemi tam olarak tanımlanabilir.

Schrödinger denklemi, elektronlar ve çekirdekten oluşan kristal sistemlerinin zamana bağlı enerji denklemi

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Eş 2.1 ile ifade edilir. Schrödinger denkleminde Ψ seçilen bir Hamiltonyen için elektronik dalga fonksiyonu, E ise o kristal sisteminin toplam enerjisidir. H ise Hamiltonyen operatörüdür. Hamiltonyen Eş. 2.2'deki denklem ile ifade edilir.

$$H = -\frac{1}{2}\hbar^2\sum_J^m\frac{\nabla_J^2}{M_J} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_i^n\frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_J^n\sum_i^n\frac{\epsilon^2Z_j}{|\vec{r}_i-\vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{J\neq i}^n\sum_i^n\frac{e^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_i^m\sum_{j\neq i}^m\frac{e^2Z_iZ_j}{|\vec{R}_i-\vec{R}_j|} \quad (2.2)$$

M_j, R_j çekirdeğin kütlesidir. m_e elektronun kütlesidir ve r_i konumundadır. Birinci ve ikinci terimler sırasıyla, çekirdeğin ve elektronun kinetik enerjilerini ifade ederken, üçüncü terim elektron çekirdek arasındaki coulomb etkileşmelerini, dördüncü terim elektronlar arasındaki coulomb etkileşmelerini, beşinci terim çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşmelerini gösterir.

Bu sistem için schrödinger denklemini çözmek gerekir [27].

$$H\Psi\{\vec{r}_i, \vec{R}_j\} = E\Psi\{\vec{r}_i, \vec{R}_j\} \quad (2.3)$$

Eş. 2.3'te çok cisimli sistemlerde problemi için dalga fonksiyonu $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$ sistemin enerjisi E ile gösterilip H operatörüne bağlı olarak gösterilmiştir. Eşitliğin bu halinde çözüme ulaştırmak bir hayli zordur fakat bazı yaklaşımlar ile denklemin daha çözülebilir hale getirilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımı, çok cisim problemini çözmek için bulunan yöntemlerden birisidir.

2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı 1927 yılında bulunmuş ve günümüzde halen kullanılmaktadır [28]. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok daha büyük olmasına rağmen elektronlara etki eden elektromanyetik kuvvetler belirgin ölçüde daha büyüktür. Bu kapsamda; ortalama hıza baktığımızda elektronların hızı çekirdeğin hızından $\approx 10^3$ m/s daha büyüktür. Çekirdek ani bir harekete maruz kaldığında elektronlar temel hallerine geçerler. Bu nedenle çekirdeğin ani bir hareketinde elektronlar hareketsiz görülür. Born-Oppenheimer yaklaşımı çekirdek ve elektronların davranışını ayrı ayrı ele almıştır. Herhangi bir zaman diliminde birdenbire çekirdek hareketine maruz kalan bir sistemde elektronlar temel durumlarında kararlı halde bulunur. Bu sebeple çekirdeğin davranışı ile elektronun davranışı kıyaslandığında; çekirdek tam anlamıyla hareketsiz gibi görülür. Elektronlar ise hareketli olmadığı varsayılan çekirdek yörüngesinde devamlı hareket içindedir.

Bu nedenle Eş. 2.2 aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_J^n \sum_i^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{J \neq i}^n \sum_i^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^m \sum_{j \neq i}^m \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.4)$$

Bu parçacık sisteminde çekirdek dış potansiyel alan üretir, aynı zamanda elektronların hareketi hamiltonyen ile uyumlu görünür.

Etkileşim enerjisi, çekirdekler arası etkileşimde sabit kalacağından uygun bir enerji seçimi ile sıfıra sabitlenir. Sistemde dış alan sıfır alınır Eş 2.4 aşağıdaki hale gelir.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_J^n \sum_i^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - R_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{J \neq i}^n \sum_i^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

$$H = H_e + V_{\text{çç}} \quad (2.6)$$

Elektron hamiltonyeni Eş. 2.5 'deki gibi adlandırılır. Elektron hamiltonyeni denkleminde birinci terim çekirdek potansiyelinin etkisinde olan elektronların oluşturduğu elektron bulutunun kinetik enerjisi, ikinci terim çekirdeklerin elektronlar üzerinde oluşturduğu dış potansiyel, üçüncü terim elektron-elektron etkileşiminin oluşturduğu potansiyeldir. Bu etkileşimden sonra, elektronlar ve çekirdek ayrı ayrı değerlendirilir. Çekirdek ve elektron hareketinin ayrı ayrı incelenmesi Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak adlandırılır [26,29].

2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Malzeme özelliklerini belirlemede yoğunluk fonksiyonel teorisi oldukça verimli bir şekilde kullanılan metodlardandır. YFT'nin bu şekilde önemli olmasının nedeni kuantum yasalarını kullanarak malzemenin özelliklerini belirleyen ab-initio yöntemler olmasıdır. YFT bir sistemdeki tüm elektronların özelliklerini, elektronların birbirleri ve etkileşimini ve bu etkileşimlerin sonucu oluşan değiş dokuş koralesyon enerjisini inceler. Bir sistemdeki tüm elektronlar çok cisimli sistemler olarak ifade edilebilir.

Çok cisimli sistemlerde elektronların hareketlerini inceleyebilmek ve malzemenin özelliklerini belirleyebilmek oldukça zordur. Farklı yaklaşımlar gerekmektedir. Bu yaklaşımlardan en önemlilerinden biri de Hartree-Fock (HF) yöntemidir [30,31]. İlk kez Hartree tarafından ileri sürülen Hartree-Fock alan yöntemi Fock ve Slater tarafından geliştirilmiştir [32]. Hartree-Fock alan metodu Slater determinantına uygulanabilir.

Slater determinantı sınırlı, düzenli çözüm sağlar. Bu nitel çözümleme yöntemi katı cisimler için halen oldukça karmaşık çözüm yoluna sahiptir.

1927 yılında Thomas ve Fermi Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temelini oluşturan çalışmalar yapılmaya başlandılar. [33,34]. 1964 yılında ise Hohenberg ve Kohn [35] teoremleri ve bu teoremlerin devamı olarak Kohn-Sham [36] teoremleri ile çalışmalar hızlandı.

Öncelikle Hohenberg-Kohn birinci teoreminde değiş tokuş ve korelasyon aksiyonunu ele aldı ve elektron gazının toplam enerjisinin elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak açıklar. Hohenberg-Kohn ikinci teoreminde ise, toplam enerji fonksiyonelinin minimum olduğu yerin sistemin taban durum enerjisi olduğunu ifade etmiştir [35].

Kohn-Sham ise yoğunluk fonksiyonel teorinde (YFT) temel belirleyici olarak elektron yük yoğunluğu $\rho(r)$ olduğunu belirterek sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için çalışmalar yapmıştır. Kohn-Sham teoremiyle yoğunluk fonksiyoneline ulaşılır. Temel değişken olarak elektron yük yoğunluğu kullanılır.

2.5. Hatree ve Hatree Fock Teoremleri

Kuantum mekaniği teorisinde elektron yoğunluğunu temel değişken olarak ilk kez kullanan Thomas ve Fermi olmuştur. İlerleyen yıllarda zor olan Schrödinger denkleminin çözümü için Hatree tek elektron seti ve bundan kaynaklanan fonksiyon seti oluşturmak gibi basit bir yöntem öne sürmüştür. Hatree yönteminde elektronlar birbiri ile etkileşmeden fakat ortak alan ile etkileşiminden bahsetmiştir. Burada teoride sıkıntı olmuştur çünkü coulomb kuvvetine elektronlar bağımsız hareket edemez ve yine bu yöntem Pauli dışarlama ilkesi ile çelişkiye düşer. Pauli dışarlama ilkesi simetrik olmayan dalga fonksiyonu kullanan değiş tokuş potansiyeli ile ilişkilidir. Hartree dalga fonksiyonları simetrik özellikte olduğu için Pauli dışarlama ilkesini Hatree dalga fonksiyonlarında ihmal etmesi sebebiyle tek elektronlu atomlarda geçerli olduğu görülmüştür.

Hartree metodu homojen, yüklü olmayan bir sistemde kristal yapısındaki elektronları bir arada tutan bir bağlanma enerjisi olmadığını ifade eder. Bu nedenle elektronları katıdan koparmak için gerekli olan enerjinin olması gerektiğini ifade eden deneysel sonuçlarla uyumlu olmadığı görülmüştür.

Hartree-Fock yaklaşımdaki dalga fonksiyonu Hartree yaklaşımından daha kompleks bir yapıdadır. HF metodu Hartree teorisine yeni katkılar sağlayarak antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanan tek elektron dalga fonksiyonlarından, çok elektronlu dalga fonksiyonlarını daha net şekilde ifade etmiştir. Elektronik dalga fonksiyonlarını elektronik orbitallerin antisimetrik çarpımı olarak yazmıştır

İki elektronun yer değiştirmesi ele alınarak oluşturulan elektronik dalga fonksiyonunda

$$\psi(r_N) = -\psi(r_N) \quad (2.7)$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(r_1s_1)\psi_2(r_2s_2) \dots \psi_N(r_Ns_N) - \psi_1(r_1s_1)\psi_2(r_2s_2) \dots \psi_N(r_Ns_N) + \dots] \quad (2.8)$$

Şeklinde ifade ederek bu eşitlik Slater [37] 1951'de HF teorisini kolaylaştırmak için sistemi basitleştirmiştir.

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

Bu metodun dezavantajı elektronlar arasındaki korelasyonu göz önünde bulundurmaması ve değiş-tokuş teriminin yerel olmaması sebebiyle HF fonksiyonelinin hesaplanması daha zor hale gelip yoğunluk fonksiyonel teorisine göre çözümü oldukça uzun hale gelmiştir.

2.6. Hohenberg-Kohn Teoremleri

Çok parçacıklı (elektronlu) bir sistemin taban durumundaki elektron yoğunluğunun bir fonksiyonunu ele alarak taban durum özelliklerini Hohenberg ve Kohn 1964 yılında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi adına iki önemli teorem öne sürdüler [38]. Thomas -Fermi yaklaşımını geliştirerek çalışmalarını ilerlettiler. HK bir sabit değer ekleyerek dış potansiyel $V_{dış}$ ve taban durumdaki elektron yoğunluğunu eş olarak toplam enerjiyi belirleyebilceğini ve taban durumdaki tüm elektronlar için bir fonksiyon F_{HK} tanımlayarak bu fonksiyonu elde etmeyi amaçlar.

Birinci teoreme göre çok elektronlu sistemin taban durum yoğunluğu $\rho(r)$ ile dış potansiyel $V_{\text{dış}}$ arasında bir denge gözlenir. Dış potansiyeli hamiltoniyel belirler. Hamiltoniyelde dış potansiyel aşağıdaki gibidir.

$$V_{\text{dış}}(\vec{r}_i) = \sum_i^j \frac{Z_j}{r_i} \quad (2.10)$$

Eş. 2.10 Z_j yüklü çekirdekten oluşan i . Elektorunun dış potansiyelini belirtir. Bu durumdan çekirdeğin bir dış potansiyel oluşturduğunu anlarız. Taban durumundaki enerji ve taban durumundaki dalga fonksiyonu $E[\psi]$ 'nin minimum halidir.

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.11)$$

N tane elektronlu sistemde tüm parçacıklar bu hamiltoniyende dış potansiyele yerleştirilebilir. Burada dejenerelik, normalizasyon şartları ve fonksiyonele uygulanan sonuçlar birtakım çelişkiler yaratmaktadır.

Normalizasyon şartı;

$$N = \int_1^N \rho(r) dr \quad (2.12)$$

Birinci teorremde daha açık olarak sabit bir sayı ilavesi ile $V_{\text{dış}}$ 'in $\rho(r)$ ile elde edebileceğini ifade eder.

Taban durum yoğunluğu $\rho(r)$ ile dış potansiyel $V_{\text{dış}}$ arasında bir denge bize beklenen bir A operatörünün elde edilen değeri, taban durumundaki elektron yoğunluğunun eşsiz bir fonksiyonu olduğunu belirtir.

$$\langle \psi | A | \psi \rangle \quad (2.13)$$

Elektronun kinetik enerjisi T , elektron-elektron etkileşimden kaynaklanan potansiyel $V_{\text{el-el}}$ ise F_{HK} şeklinde ifade edilir.

$$F_{\text{HK}}[\rho(r)] = [\psi (T, V_{\text{el-el}}) \psi] \quad (2.14)$$

Potansiyel enerji ise:

$$V[\rho(\mathbf{r})] = V_{\text{el-el}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{dış}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.15)$$

Eş 2.15' deki gibi ifade edilir.

Sistemin tüm enerjisi ise;

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{el-el}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{dış}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.16)$$

Eş 2.16 dış potansiyel dışındaki kısımlar $F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$ olarak tanımlanır.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{dış}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

Normalizasyon şartına göre

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + \int_1^N \rho(\mathbf{r}) V_{\text{dış}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

Genel olarak Hohenberg-Kohn fonksiyoneli taban durum yoğunluğunun dalga fonksiyonundan daha az bilgi içerdiğini söyler ve çekirdek ve çekirdeğin durumları ile ilgili bilgiye sahip değildir. Teorrem görünüş olarak yoğunluk fonksiyonel teorisi için uyumlu görünse de çok elektronlu sistemler için aynı sonuçları verir bu nedenle kullanışlı değildir.

2.7. Kohn-Sham Eşitlikleri

Kohn ve Sham 1965 yılında Yoğunluk Fonksiyonel Teorininin daha anlaşılır olması için önemli bir ilerleme kaydettiler [36]. $F_{\text{HK}}[\rho]$ yoğunluk fonksiyoneli dış potansiyelden ayrı üretilmektedir. $F_{\text{HK}}[\rho]$ yazmak hala çok zordur. $F_{\text{HK}}[\rho]$ yoğunluk fonksiyoneli Kohn ve Sham Eş 2.19 daki gibi yeniden yazdılar.

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{HR}}[\rho] + (V_{\text{dt}}[\rho] + V[\rho]) \quad (2.19)$$

$v_{xc[\rho]} = (V_{\text{dt}}[\rho] + V[\rho])$: değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli

$T[\rho]$: etkileşim içinde olmayan elektronların kinetik enerji fonksiyoneli

$V_{HR}[\rho]$: Etkileşim içindeki elektronların referanslara göre uzanımlarının ortalamasını alarak elde edilen sistemdeki etkileşimi açıklayan Hartree katkısıdır.

$V_{HR}[\rho]$ sistemde bulunan herhangi bir elektron-elektron etkileşimi denkleme eklememesine rağmen elektron etkileşiminde güzel bir yöntemdir.

Etkileşimde bulunmayan elektronların $F_{HK}[\rho]=T[\rho]$ eşittir. Bu dış potansiyel sıfır alınır. Etkileşim halinde Hartree katkısı ile değiş dokuş kolerasyonun bilinmesi durumunda taban durumundaki yoğunluk enerjisi aşağıdaki denklemdenki gibi olur.

$$E_{V_{out}}[\rho] = T[\rho] + V_{HR}[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{out}[\rho] \quad (2.20)$$

Eş 2.20 Kohn-Sham hamiltonyeni ile denge kapsamında birbirleriyle etkileşim içinde olmayan ve iki dış potansiyel ($V_{xc}[\rho]$ ve $V_{out}[\rho]$) olarak sunulan enerji fonksiyoneli olarak açıklanabilir.

$$H_{KS} = T + V_{HR} + V_{xc} + V_{out} \quad (2.21)$$

$$\hat{H} = \hbar^2 \frac{1}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{out} \quad (2.22)$$

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli

$$V_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad (2.23)$$

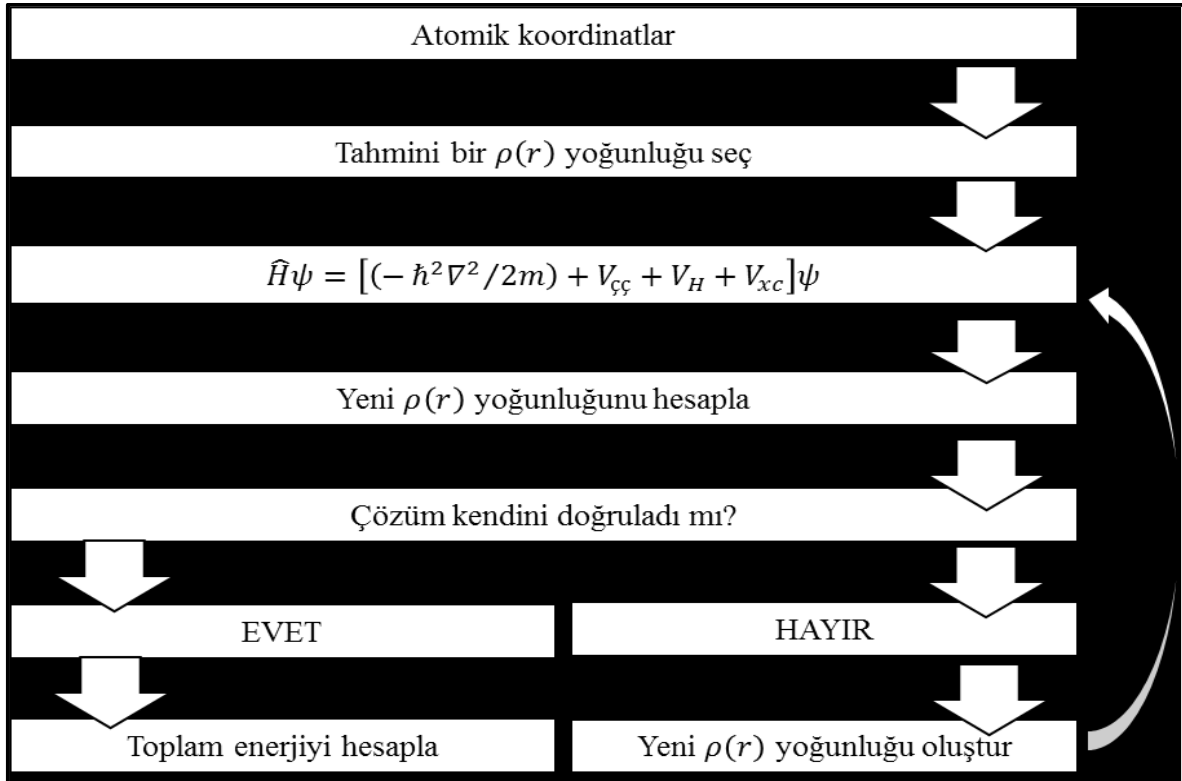
N elektronlu bir sistemin taban durum yoğunluğu $\rho(r)$ için Kohn-Sham teoremi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2.24)$$

Eş 2.15 'de $\psi_i(r)$, tek parçacıklı dalga fonksiyonudur. Kohn-Sham teoreminde $\psi_i(r)$ minimum enerji denkleminde aşağıdaki gibidir.

$$H_{KS} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.25)$$

Çok parçacıklı cisim sisteminin taban durum yoğunluğu tek parçacıklı denklemlerin çözümü ile elde edilir. Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin bilinmemesi denklemi çözememektedir. Kendini doğrulayan Kohn-Sham eşitlikleri [36] ile bu denklemler aktif hale getirebilir.



Şekil 2.1. Kristalin toplam enerjisi hesaplanırken kullanılan bilgisayar metodunun akış diyagramı [37,39].

Değiş-tokuş korelasyon hesaplamaları çözümlenirse Kohn-Sham hesaplamaları daha rahat hesaplanabilir. Bu hesaplamalar için iyi bir bakış açısına ihtiyaç vardır. Son zamanlarda en tercih edilen yöntem Yerel Yoğunluk Yaklaşımı ve Genelleştirilmiş Gradient yöntemidir.

2.8. Değiş Tokuş Korelasyon Hesaplamaları

Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonunun yoğunluğa göre türevi değiş-tokuş korelasyon potansiyelini verir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli YFT'nin çalışması için çok önemlidir. Eş dağılımlı elektron bulutunda değiş-tokuş korelasyon potansiyeli elektron yoğunluğunun eşitliğine göre hesaplanır. Heterojen bir elektron bulutunda ise değiş tokuş korelasyon potansiyeli elektron yoğunluğunun yanı sıra elektron yoğunluğunun uzaysal değişimine yani bir noktaya yakın değişimlere göre hesaplanır.

2.8.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)

Değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli bilinirse Kohn-Sham eşitlikleri çözümlenebilir. Kohn-Sham eşitliklerinin neticesi olarak da değiş tokuş korelasyon enerjisinin değeri yalnızca elektronların yoğunluğuna bağlı olarak belirlenir [40]. Bu hipoteze göre, yerel yoğunluk yaklaşımında, sistemdeki her nokta aynı elektron yoğunluğuna ve her noktadaki elektron, diğer elektronlarla aynı tip çoklu cisim etkileşimindedir (YYY) [41].

Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi YYY'na göre,

$$V_{XC}^{YYY}(\rho) = \int d^3 r \rho(r) \epsilon_{xc}^0[\rho(r)] \quad (2.26)$$

Eş 2.26'daki gibi gösterilir.

Eş. 2.26'da $\epsilon_{xc}^0[\rho(r)]$, $\rho(r)$ yoğunluğuna sahip homojen bir elektron bulutunun parçacık başına düşen değiş tokuş korelasyon fonksiyonel enerjisi olarak tanımlanır. Kristal, yüzey veya molekül gibi bir atomik sistemde, YYY'nin en önemli açıklaması uzaydaki her bir r noktasında belli bir $\rho(r)$ elektron yoğunluğuna sahip olmasıdır. YYY'ye iki varsayım üzerine kurulmuştur. YYY'nin ilk varsayımı; değiş tokuş korelasyon etkilerine katkı r noktasına yakın olan bölgeden daha fazla gelir. İkinci varsayıma göre de değiş tokuş korelasyon etkileri, r noktasına yakın olan elektron yoğunluğunun oluşturduğu etkileşimleri birbirlerine bağlı oldukları söylenemez.

Eş dağılımlı elektron gaz bulutunda, sabit yoğunluklu etkileşim gösteren elektronlar homojendir. Çok parçacık yönteminde Hedin ve Lundqvist'in çalışmalarında, kuantum Monte Carlo metoduyla Ceperley ve Alder'in araştırmasında olduğu gibi türlü yaklaşımlardan faydalanarak homojen elektron gaz bulutuna sahip elektron başına değiş tokuş enerji değeri $\epsilon_{xc}^0[\rho(r)]$ hesaplamalarını yapmışlardır. Ceperley ve Alder'in önerdiği yaklaşım değiş tokuş korelasyon enerjisini hesaplamada yararlanılan çeşitlerden en doğrusudur [42-44].

ϵ_{xc} ; değiş tokuş enerjisi (ϵ_x) ve korelasyon enerjisi (ϵ_c) olarak iki kısımdan oluşur.

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (2.27)$$

Hartree cinsinden enerji,

$$\epsilon_{xc} = \frac{-0.458}{\tau_s} \quad (2.28)$$

$$\epsilon_c = \begin{cases} -0,048 + 0,031 \ln \tau_s, & \tau_s \geq 1 \\ -0,0116 \tau_s + 0,0020 \tau_s n \tau_s & \tau_s < 1 \end{cases} \quad (2.29)$$

Eş 2.28 ve Eş 2.29'daki denklemlerle belirtilir.

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY), sistemde sürekli değişen elektron yoğunlukları açısından oldukça kolay ve verimli bir yöntemdir. Bu nedenle metalik kistallerde kullanımı oldukça yaygın bir yöntemdir.

2.8.2. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY)

Yoğunluğun uzaysal değişimini de hesaplarında kullanan yöntemler Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) olarak tanımlanmaktadır. GGY'nin kullanma sebebi bazı malzemeler de yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olmasından kaynaklanır. GGY, YYY kadar kesin sonuçlar vermese de toplam enerjiyi daha iyi tahmin edebilmektedir. GGY yaklaşımından yoğunluğun gradyenti alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

GGY'de değiş tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int d^3 r f[\rho(r), \nabla \rho(r)] \quad (2.30)$$

ϵ_{xc}^0 çıktısının YYY'de tek olmasına karşın f fonksiyonunun GGY'de tek olmadığı bilinir. Pek çok araştırmacı fazla sayıda farklı GGY fonksiyoneli önermiştir. Katkı içeren hesaplarda genellikle tercih edilen Perdew-Wang (PW91) ile Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)'ye ek olarak GW, Becke, Perdew, Lee- Yang-Parr, Perdew ve Vosko fonksiyonellerini de söyleyebiliriz [45-50]. Bu tez çalışmasında GGY'ı ile hesaplamalar yapılmıştır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kristallerin Yapısı

Kristal halin araştırmaları uzun bir tarihi geçmişe sahiptir. Johannes Kepler yaptığı çalışmalarla kristal yapıların oluşunu üzerine bilgiler elde etmiştir. Kristallerin geometrik kristalografi üzerine ilk makalesi yayınlanmıştır. Johannes Kepler kürelerin sıkı bağlı paketler şeklinde nasıl altı köşeli bir numune oluşturduğunu göstermiştir. Daha sonra Next Robert Hooke ve Rene Just Hay çok sayıda kristal yapıları yorumlamak için sıkı paketlenmiş argümanlar kullandılar. Ancak çok zaman sonra X ışını ve elektron kırılımı teknikleri ile biyolojik nesnelere ve kristal yapılar anlaşılabilir tarzda incelendi [51].

Katıdaki atomlar ve atom grupları düzenli bir halde dizilmiştir. Bu katılar kristal katı olarak isimlendirilir. Kristal yapılarda uzayda her noktası aynı çerçeveye sahip noktalar serisi örgü olarak tanımlanır. Herhangi bir örgünün her düğüm noktasında bulunan atom veya atom gruplarına baz ifadesi ile tanımlanır. Üç boyutlu örgü reneğinde a, b, c örgü öteleme vektörleri olarak bilinir. Bu üç vektör birim hücreyi tanımlar. Birim hücreyi kristalde düzenli dizilimin en küçük kapladığı hacim olarak düşünebiliriz. Birim hücre, tüm evreni boşluksuz tamamen doldurabilir. Wigner Seitz hücresi, basit birim hücre tüm simetri dizilim özelliklerini gösteren yer olarak bilinir. Ters uzayda ve momentum uzayda Brillouin bölgesine denk gelmektedir.

Birim hücre parametrelerinin alabileceği farklı değerlere bağlı olarak doğada bulunan bütün kristallerin birim hücreleri yedi farklı şekilde ve büyüklükte olduğu görülür. Fransız Bravais 1848'de birim hücrenin atomun köşelerinde olması ile yedi birim hücresinin değişik konumlarında bulunmasından en fazla on dört çeşit örgü olacağı ispatlanmıştır. Bu rgye Bravais rgs denir. Çizelge 3.1'de Bravais rgs gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. 7 kristal sistem ve Bravais örgülerine örnekler [52]

Kristal Sistem	Örgü Parametreleri	14 Bravais Örgüsü
Basit Triklirik	$a \neq b \neq c, \alpha \neq 90^0$ $\beta \neq 90^0, \gamma \neq 90^0$	
Basit Monoklinik	$a \neq b \neq c, \alpha = 90^0$ $\beta \neq 90^0, \gamma = 90^0$	
Taban Merkezli Monoklinik		
Basit Ortorombik	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	
Taban Merkezli Ortorombik		
Hacim Merkezli Ortorombik		
Yüzey Merkezli Ortorombik		
Basit Tetragonal	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	
Hacim Merkezli Tetragonal		
Trigonal (Rombohedral)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$ (basit hücre) $a' = b' \neq c', \alpha' = \beta' = 90^0, \gamma' = 120^0$ (hegzagonal hücre)	
Basit Hegzagonal	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120^0$	
Basit Kübik	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	
Hacim Merkezli Kübik		
Yüzey Merkezli Kübik		

3.2. Heusler Alaşımları

İlginç Heusler alaşımları keşfedilerek araştırmaya bağlı çalışmalar 1903 yılları tıbari ile başladı. Heusler alaşımlarını oluşturan elementler tek başlarına ferromanyetik özellik göstermemektedir. Kimyacı Fredrich Heusler, Cu-Mn alaşımlarına Sp elementlerinin (Al, In, Sn, As, Sb, Bi) eklenmesi ile alaşımın ferromanyetik bir malzemeye dönüştüğünü buldu [53]. Bu buluş ile heuslar alaşımları üzerine araştırmalar iyice dikkat çekmeye başladı.

Potter Cu_2MnAl ' nın tek kristallerini inceledi ve Cu-Mn-Al alaşımını zerindeki X-ışınlarını içeren hesaplamalar yapınca bu sistemlerin yüzey merkezli bir süper örgünün (fcc) zerinde düzenlendiğini 1929 yıllarında keşfetti [54].

İlerleyen yıllarda (1934) Bradley ve Rodgers X-ışınları ve aıllara bağlı olarak saçılmaları ayrıntılı ele alarak Cu-Mn-Al alaşımlarını incelemelerde bulundu [55]. Fredrich Heusler X-ışınları kullanarak Cu_2MnAl alaşımında Mn elementinin etkisini belirledi. Bilim insanları deneysel ve teorik çalışmalar neticesinde, manyetik, bileşim ve kimyasal özelliklerinin birbirilerini olan etkilerini buldular [56].

Heusler alaşımlarının kristal yapıları ve dizilimleri incelendiğinde iki bileşenli B2 moleküllerinden oluşan XY ve XZ' nin düzenli bileşimler. Tam Heusler alaşımını olan Co_2ZrAl üzerinden örnek vermek gerekirse CoAl ve CoZr gibi B2 yapıdaki alaşımdan meydana gelmektedir. Bu alaşımlar CsCl-tipi kristal oluşumuna sahiptir. Bu örnekte görüldüğü üzere B2 yapısındaki ikili alaşımlar farklı Heusler alaşımların bulunmasının bir değeridir [57].

Teorik ve deneysel olarak çalışmaların bu kadar hız kazananmasının en önemli en önemli nedeni NiMnSb'nin yarı metalik ferromanyetizmanın bulunmasıdır. Ni_2MnGa bileşiğinde de manyetik şekil hafıza etkisinin görülmesidir. İlerleyen yıllarda tam Heusler alaşımlarda ilgi odağı olmaya başladı. Bu durumun başlıca sebebi inter metalik Heusler alaşımları yüksek Curie sıcaklığına sahip olmaları ve yarı iletkenler üzerinde büyüme özelliğine sahip olmalarıdır. Bu alaşımlar yüksek dirence sahip olmalarından dolayı manyetik hafıza, manyetik sensör, polarize ışık yayan hem maliyeti düşük hem de küresel ısınmanın etkilerini azaltacak LED'lerin imal edililiğinde, kuantum tünelleme fiziksel olaylarında

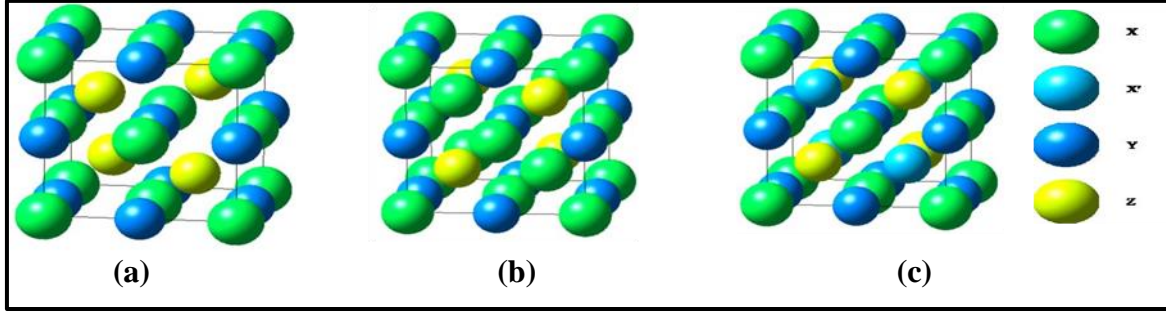
kullanılmaktadır. Heusler alaşımlarının ilginç yapısal ve manyetik özelliklerinin bazıları; Manyetik Şekil Hafıza, Manyetik Soğutma ve Spintronik örnekleri verilebilir.

3.3. Heusler Alaşımlarının Kristal Yapısı

Heusler alaşımlarının kimyasal reaksiyonların öncesi, sonrasında elementlerin sıralaması XYZ, X₂YZ ve XX'YZ şeklindedir. Bu stokiometrik dizilime sahip alaşımlar dizilim sırasına göre yarı, tam ve dörtlü Heusler alaşımları olmak üzere üç bölümde incelenir. L₂₁ tam Heusler ve C_{1b} yarı-Heusler alaşımları, dörtlü Heusler alaşımları ise C_{1b}'ye benzer LiMgPdSn tip yapıyla kristalize olurlar. Periyodik cetvelde X, X' ve Y elementleri geçiş metalleri grubunda, Z elementi ise manyetik özellik göstermeyen ana grup elementlerindedir. Heusler tipi alaşımlarının bazılarında Ti elementi Y elementi olarak seçilmesine rağmen, X pozisyonunda da Ti'un yer aldığı alaşımlarda bulunur. Burada X ve Y elementleri genelde iki aynı olmayan geçiş metali olurken, Z elemeti ise manyetik olmayan elementlerden seçilir [58].

(3/4,3/4,3/4) pozisyonları boş olan Yarı Heusler alaşımlarında, dörtlü Heusler alaşımlarını oluşturmak için yarı Heusler alaşımlarındaki bu pozisyonlara X' atomu yerleşir. XYZ bileşiklerinin Tam Heusler yapısı, Cu₂AlMn tipinde (Fm-3m uzay grubu) kristalleşir. Bu uzay grubunda atomlar 8c (1/4, 1/4, 1/4), 4a (0, 0, 0) ve 4b (1/2, 1/2, 1/2) Wyckoff pozisyonlarında bulunur. Eğer bir bileşikte Y atomunun 3d elektron sayısı X atomunununkinden fazla ise, bileşik ile Hg₂CuTi tipinde (F-43m uzay grubu) kristalleşir [59].

Tam Heusler bileşikleri stokiometrik konumları 2:1:1 yapısında üçlü intermetalik alaşımlardır. Bu Heusler alaşımları L₂₁ yapısında kübik Őekle sahiptirler. Heusler tipi alaşımların birim hücresi iç içe girmiş 4 tane fcc örgüsü içerir ve pozisyonları; X atomu için (3/4, 3/4, 3/4) ve (1/4, 1/4, 1/4) , Y atomu için (1/2, 1/2, 1/2) ve Z atomu için (0, 0, 0) şeklindedir. Şekil 3.1 de yarı, tam ve dörtlü Heusler alaşımlarının kristal yapıları gösterilmiştir.



Şekil 3.1. a) Yarı b) Tam c) Dörtlü Heusler alaşımlarının kristal yapıları

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

Ters örgünün orijininden çizilen ve ters örgü vektörlerini ortadan ayıran doğrulardan oluşan en küçük hacim Birinci Brillouin bölgesi olarak adlandırılır. Elde edilen bu hacim Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak isimlendirilir.

Bu noktaların ters örgüde noktaları noktalar g_1 , g_2 , g_3 ve koordinatları yüksek simetri noktaları olarak kordinatları;

Γ (0,0,0); L (1/2,1/2,1/2); X (1/2,0,1/2); W (1/2,1/4,3/4); K(3/8,3/8,3/4) şeklindedir.

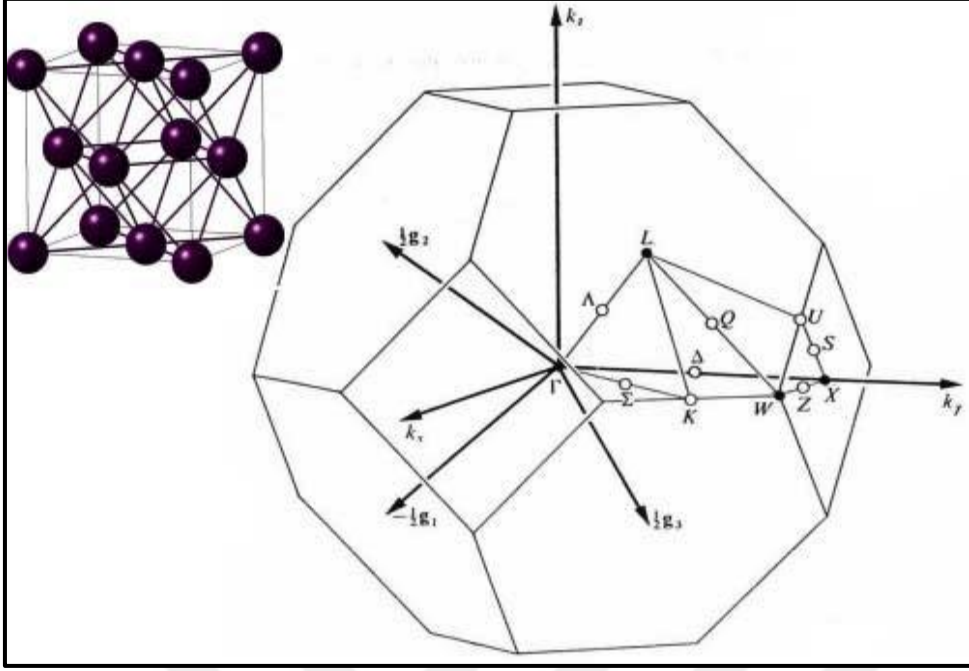
İndirgenmiş birillioin bölgesindeki temel simetri noktaları ise

$$\nabla = \Gamma - X$$

$$\wedge = \Gamma - L$$

$$\Sigma = \Gamma - K$$

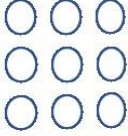
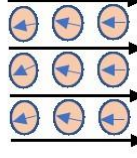
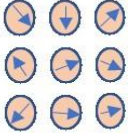
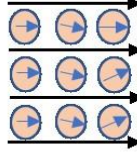
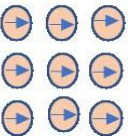
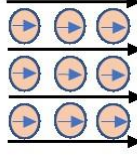
Yüzey merkezli kübik fcc örgüsünün birinci Brillouin bölgesi ve temel simetri noktaları Şekil 3.2. de verildi.



Şekil 3.2. Yüzey merkezli kübik fcc örgüsünün birinci Brillouin bölgesi ve temel simetri noktaları [60].

3.5. Manyetik Özellikler

Bohr atom modeline göre çekirdeğin etrafında bulunan elektronların spin hareketinden kaynaklanan manyetik alan ve manyetik momentleri vardır. Bu spin hareketinden kaynaklanan manyetik moment, kendisine bağlı olmayan manyetik alanlardan etkilenerek belli olur. Elektronların orbitallere dizilmesi malzemenin manyetik özelliğini belirlemeye katkı sağlar. Aynı yönelime sahip iki elektron bir orbitalde bulunamaz. Bu nedenle iki elektronun spinleri orbitalde zıt yönde yönelir. Zıt yönde spin hareketine sahip olan elektronların manyetik momentlerin etkileşimi birbirlerini nötürler.

Manyetizma Türü	Manyetik Alan Yok ($H=0$)	Manyetik Alan Var ($H>0$)
Diyamanyetizma		
Paramanyetizma		
Ferromanyetizma		

Şekil 3.3. Manyetizma çeşitleri [59]

Maddeler manyetik özelliklerine göre paramanyetik, ferromanyetik ve diyamanyetik olmak üzere 3 sınıfa ayrılır. Paramanyetik maddeler ile ferromanyetik maddeleri oluşturan atomlar sürekli manyetik dipol momente sahiplerdir. Diyamanyetik malzemeyi oluşturan atomlar ise sürekli manyetik dipol momente sahip değildirler [60].

Bir malzemede oluşan manyetizmanın en yaygın şekli diyamanyetizmadır. Ortamda dış bir manyetik alan var ise ve bu dış alan diyamanyetik bir maddeye etki eder ise zıt yönde bir manyetik alan oluşur [60].

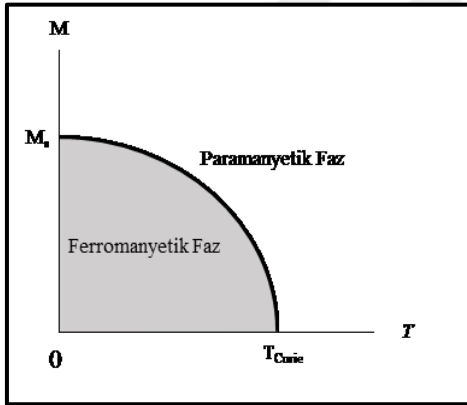
Paramanyetizma manyetizmanın ikinci tipidir [61]. Paramanyetik maddeler minimum manyetik durgunluğa sahiptirler. Bu durgunluk atomların süregelen bir manyetik momente sahip olması nedeniyle oluşur. Paramanyetik bir malzeme dış bir manyetik alan içerisine eklendiğinde manyetik momentleri, dış alan yönünde yönelir. Bu dış alan örneğin bir mıknatıstan kaynaklanabilir. Dış alan kaldırıldığında manyetik alana yönelme özelliklerini

kaybederler. Paramanyetik malzemeler tam dolu olmayan yörüngelerde yani çiftlenmemiş elektronlarda görülür. Ortama eklenen dış alanın yönü ile aynı yönde manyetik alan oluştururlar[60]. Eklenen mıknatısın yönünde manyetik alanın yönelmesi ısıl etki ile değişim gösterdiği görülmektedir. Paramanyetik maddelerin davranışı Curie kanununun neticesinde sıcaklık değişimi dış manyetik alan etkisi ile değişir [61].

Curie kanunu

$$M = C \times \frac{B}{T} \quad (3.1)$$

Eş. 3.1' deki gibi formülize edilir. Bu eşlikte M, mıknatıslanma değerini, B uygulanan manyetik alanı, T sıcaklığı, C malzemenin türüne ait Curie sabitini gösterir. Mıknatıslanma şiddeti malzemenin türüne, sıcaklığa ve manyetik alana bağlı olarak değiştiği aşağıdaki Şekil 3.4 te verilen grafikte gösterilmiştir.



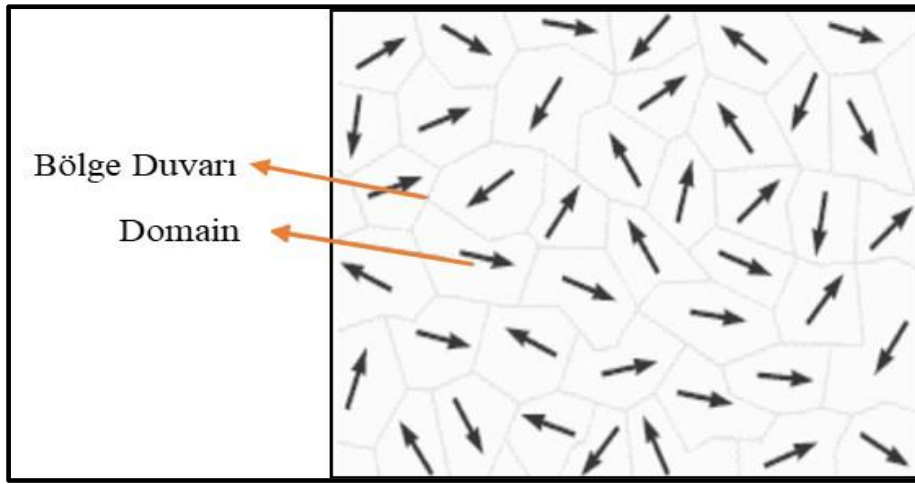
Şekil 3.4. Mutlak sıcaklığa bağlı olarak ferromanyetik maddenin mıknatıslanmasındaki değişimi [60]

Manyetizmanın üçüncü tipi ferromanyetizmadır. Ferromanyetik maddelerin manyetik özellik göstermeleri için dış bir manyetik alan veya ortamda bir mıknatısa gerek yoktur. Zayıf bir dış manyetik alan varlığında ferromanyetik malzemenin atomları dış alana paralel yönelmeye çalışan manyetik dipol momentlere sahiptir. Paralel hale gelen dipol momentler manyetik alan kaldırıldığında özelliklerini kaybetmezler, manyetiklikleri kalıcı hale gelir. Curie sıcaklığı ferromanyetik malzemeler içinde geçerlidir. Ferromanyetik malzeme Curie kritik sıcaklığında ve üzerinde manyetik özelliği yok olur ve paramanyetik malzeme olur. Curie kritik sıcaklığının altında iken ferromanyetik özelliğine geri döner. Şekil 3.4'de

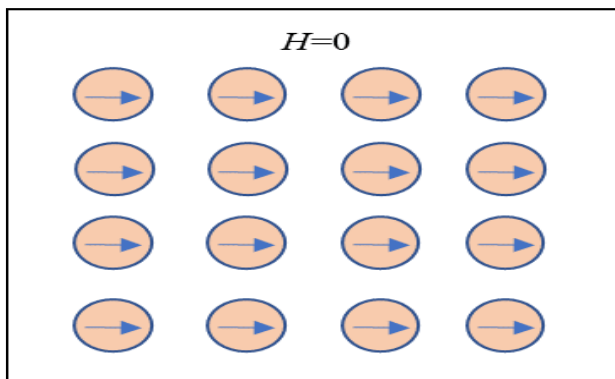
ferromanyetik ve paramanyetik malzemelerin Curie sıcaklığında, Curie sıcaklığının üstünde ve altında nasıl durumda olduğuna göstermektedir.

3.6. Heusler Alaşımlarının Ferromanyetik Özelliği

Ferromanyetik maddeler domain adı verilen mikroskobik bölgelerden oluşur. Seçilen bir bölgede yer alan momentlerin tamamı aynı yönde yönelim gösterirler. Bu bölgelerdeki hacimler 10^{-12} ile 10^{-8} m³ civarında olup 10^{17} ve 10^{21} dolaylarında atomu içerir. Farklı türden yönelimleri olan bölgeler arasında olan sınırlar ise bölge duvarı olarak adlandırılır. [60]



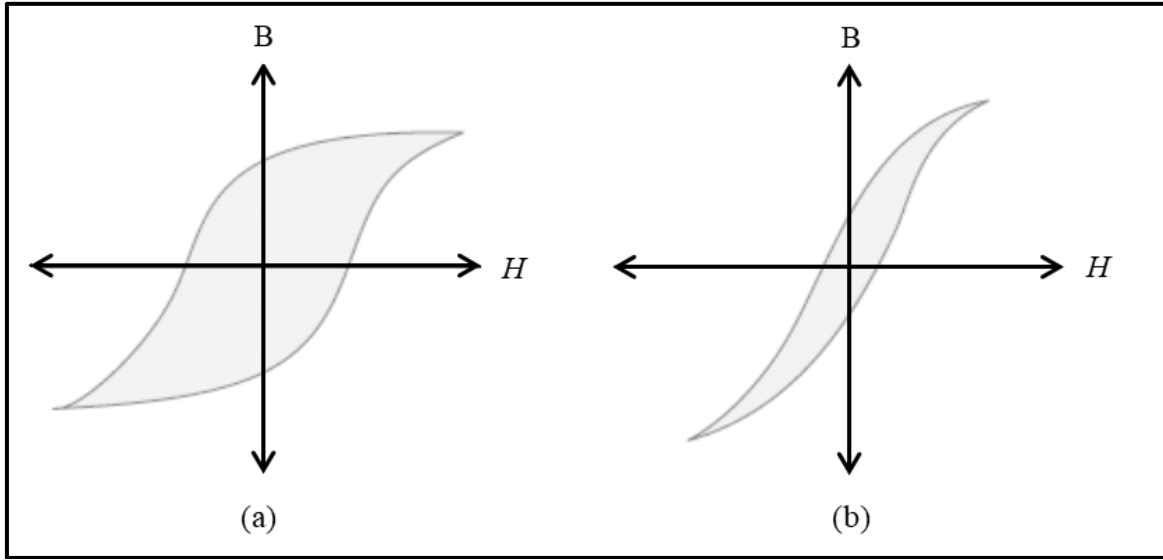
Şekil 3.5. Bölge duvarları ve domainlerin gösterimi [60]



Şekil 3.6. Dış manyetik alan yokluğunda dahi ferromanyetik malzemede atomik dipol düzenleniminin gösterimi [59]

Ferromanyetik maddedeki mıknatıslanma uygulanan manyetik alan şiddetine bağlı olduğu kadar maddenin geçmişte sahip olduğu duruma da bağlıdır. Bu duruma histerezis (geride kalış) adı verilir. Şekil 3.7' de yer alan eğriler B ile H değişimini gösterdiklerinden bu

eğrilere mıknatıslanma eğrisi denilmesiyle beraber bu kapalı formdaki ilmekler histerezis ilmeği adını almaktadır. Histerezis ilmeğin şekil ve büyüklüğü ferromanyetik olan maddelerin özelliğine ve uygulanan maksimum alan şiddetiyle ilişkilidir. Sert olan ferromanyet maddelerde histerezis ilmeğinin Şekil 3.7 a'daki gibi geniş olduğu gözlenir. Bu türden olan maddelerde kalıcı mıknatıslanma görülür. Bu mıknatıslanma dış manyetik alan ile kolay ortadan kaldırılamazken demir gibi yumuşak ferromanyet malzemeler hem kolaylıkla mıknatıslanır hem de mıknatıslanmaları kolaylıkla kaldırılabilir türdendir. Yumuşak ferromanyetiklerde Şekil 3.7 b'deki gibi dar olan histerezis ilmek gözlenir ve küçük bir kalıcı mıknatıslık söz konusudur [60].



Şekil 3.7. a) Sert ferromanyetik mazlemenin Histerezis ilmek gösterimi b) Yumuşak ferromanyetik malzemenin Histerezis ilmek gösterimi [60]

Heusler alaşımlarının birçoğu 200 K ile 1100 K arasındaki kritik Curie sıcaklıkları değeri alan ferromanyetit denen ferromanyetik malzemelerdir. Ferromanyetik Heusler alaşımları ufak bir dış manyetik etki ile kalıcı manyetik özelliğine sahip olurlar [62].

Antiferromanyetizma, ferromanyetizmanın zıt yönelimli şeklidir. Antiferromanyetizma manyetizmanın dördüncü türü olarak kabul edilir. Antiferromanyetik malzemeler elektron çiftlerinin zıt yönde yönelmesinden ve bu yönelim sonucunda manyetik dipol momentlerinin birbirini yok etmesinden oluşur. Dipol manyetik momentler birbirlerini yok etmelerinden ötürü net bir manyetizma oluşmaz. Manyetiklik etkisi düşük sıcaklıklarda etkili ve etkisi düşüktür.

Ferrimanyetik malzemeler ferromanyetik malzemelere benzerler. Curi sıcaklığının altında malzemesin doğasından ötürü direk mıknatıslar Curi sıcaklığının üzerinde paramanyetik olur. Ferromanyetik malzemelerde spinler aynı yönde yönelirken ferrimanyetik malzemelerde alt yörüngelerde spinler farklı yönlerde dizilirler. Net mıknatıslanma yine sıfırda farklı olur. Ferromagnet bir malzeme de Curie sıcaklığının üstünde Paramagnetik haldedir [63].

3.7. Elektronik Özellikler

Elektriksel iletkenlikleri açısından incelendiğinde katı maddeler iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar. İyi iletken malzemeler yüksek yük yoğunluğu taşıyıcılığına sahiptirler. Yalıtkanlarda yük yoğunluğu taşıyıcılığı sıfır seviyesindedir. Yarı iletkenler teknolojik malzemelerin önemli bir kısmını kapsar. Elektronlarla dolu alt banda değerlik bandı, boş üst banda ise iletim bandı denir. Elektronlar fermi -Dirac istatistiğine uyduklarından Fermi enerji (E_f) seviyesinin altındaki kısımlar dolu üstündeki seviyeler boştur. Dolu olan en dış band ile boş bandlar arasında mesafe enerji aralığı (E_g) olarak adlandırılır.

3.7.1. Metaller

$T=0$ K de yarı dolu bir malzeme incelendiğinde elektronlar Fermi -Dirac istatistiğine uyduklarından fermi enerji seviyesinin altında yüksek enerji bandı tamamen dolu iken daha yüksek enerjiye sahip fermi enerji seviyesinin üstündeki band (iletim bandı) tamamen boştur. Fermi enerji bandın ortasında kalır. Malzeme 0 K in üstünde çok miktarda iletim bandına geçer çünkü iletim bandında az boşluk kalmıştır. Buradan malzemenin elektirliği çok iyi ilettiğini uygulanan az bir elektrik alan ve sıcaklık sayesinde elektronlar yani yük taşıyıcıların serbestçe hareket ettiğinden anlarız. Fermi enerjisine sahip elektronlar 0K' den daha büyük sıcaklıklarda çok az sayıda elektron ısısal ve elektrik alan uygulanarak uyarılır. Metaller çok iyi iletkenlerdir [64].

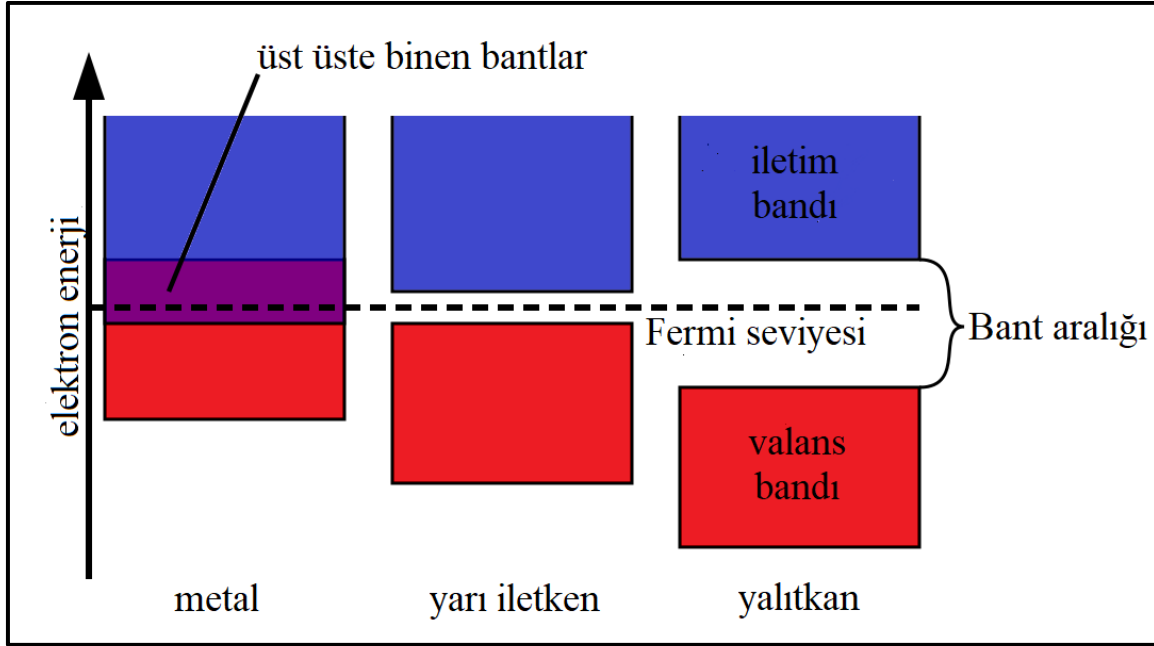
3.7.2. Yalıtkanlar

Yalıtkan bir malzemenin $T=0$ K' de enerji aralığı oldukça büyüktür. Fermi enerjisi enerji aralığının herhangi bir kısmında bulunur. Tamamen dolu değerlik bandı ile boş band olarak seçilen iletim bandı arasında enerji aralığı yaklaşık 10 eV değerindedir. Yalıtkan bir

malzemenin sıcaklığı artırıldığında veya herhangi bir şekilde uyarıldığında çok az bir elektron değerlik bandından iletim bandına geçebilir. Yalıtkanların iletim bandında çok fazla elektron alacak boşluk olmasına rağmen, iletim bandına çok az elektron geçebilir. Bu nedenle iletkenliğe katkısı çok düşüktür [64]. Böyle malzemelerin çok yüksek öz dirence sahip olmasına neden olur.

3.7.3. Yarı iletkenler

Yarı iletkenlerin band yapısı yalıtkanların bant yapısıyla benzerdir. Yarı iletken bir malzemede yüksek enerjiye sahip tamamen elektronla dolu değerlik bandı ile daha yüksek enerjiye sahip iletim bandı arasındaki enerji aralığı 1-2 eV seviyesindedir. OK 'de bütün elektronları değerlik bandındadır. Fermi enerji seviyesi hemen hemen ortada olması ve geçiş aralığının küçük olması sebebi ile elektronlar, ısısal olarak uyarıldıklarında değerlik bandından iletim bandına hızlıca geçebilirler. Yarı iletkenlerin değerlik bandından iletim bandına geçme hızı sıcaklıkla doğru orantılıdır. Burada yarı iletken malzeme iletken malzemedan tamamen zıt davranır. Çünkü iletken malzeme yüksek derecede elektron hareketliliğine sahiptir çok fazla ısısal uyarılmaya ihtiyaç duymaz. Yarı iletken malzeme de negatif ve pozitif yük taşıyıcıları bulunur. Bir elektron uyarıldığında değerlik bandından iletim bandına geçtiğinde arkasında deşik adı verilen dolmamış değerlik bandı oluşturur. Bu deşik pozitif yük olarak ifade edilir. Bir değerlik elektronu arkasında deşik bırakarak yakınında bir yeri dolduğruğunda deşik madde içinde hareket ederek yük taşıyıcısı gibi davranır. Bu hareketle elektron-deşik çiftleri oluşturur. Malzemeye elektrik alan etki ettiğinde bir bakıma pozitif yük olarak düşünülen deşikler, elektrik alan yönünde hareket ederler. Negatif yük olan iletim elektronları ise elektrik alana zıt yönde hareket ederler. Al, Ga, In, Si, Ge, P, As, Sb yarı iletken teknolojisinde kullanılan elementlerdir [51]. Şekil 3.8'de metallerin, iletkenlerin, yarı iletkenlerin değerlik bandı, iletim bandı enerjileri ve enerji geçiş aralıkları gösterilmiştir.



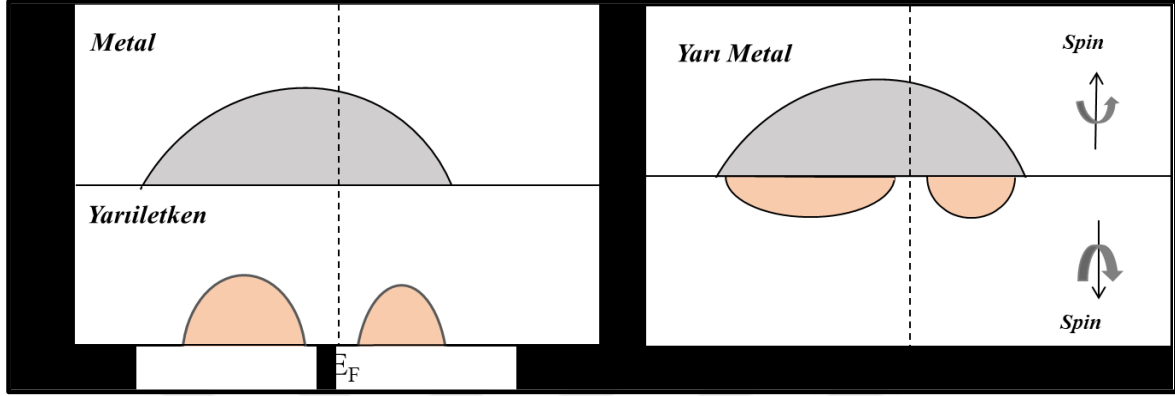
Şekil 3.8. $T=0K$ de iletken yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji aralığı [65]

3.8. Yarı-metalik Ferromanyetik Malzemeler

Ferromanyetizmanın özelliklerine ve yapısına baktığımızda maddelerde yarı iletkenliğin oluşumu ile ilgili birçok bilgiye varabiliriz. Enerjinin değeri olarak max seviyeye yakın bir durumda, manyetik olmayan malzemenin fermi enerjisindeki elektronik durum yoğunluğu büyük olduğu anlamına gelir. Yani elektronlar iletim bandına geçememiştir. Bu durum süreğen değildir. Malzeme bu sebeple manyetik olmaya istekli duruma gelir. Fermi enerjisindeki durum yoğunluğu azalır ve malzemeyi manyetik hale getirmek için enerji gereklidir. Bu enerji bant enerjisidir. Çoğu malzeme için bu enerji yeterli değilken ferromanyetik bir malzeme yarı metalik hale geldiğinde bu enerji yeterlidir. Yarı iletken malzemede spin aşağı durumda elektron yoğunluğu sıfırlanırken spin yukarı durumda elektron yoğunluğu vardır. Bu malzemeler bu sebepten ötürü yaygın olarak teknolojide de kullanılmaktadır. Yarı metalik malzemelerde de enerjinin yeterli olmadığı durumlar vardır o zaman ferromanyetik durumda kalırlar.

Bir malzeme hem metalik hem yalıtkan hem de yarı iletken özellik gösteriyor ise yarı-metalik ferromanyetik malzeme olarak adlandırılırlar. Yarı metalik ferromanyetik maddelerin en temel özelliği mevcut iki spin bandının farklı davranmasıdır. Yarı metalik ferromanyetik malzemenin spin yukarı bandı metalik davranış özelliğine sahip iken spin aşağı bandı ise yarı iletken özelliğe sahiptir. Spin polarizasyonu bu nedenle Fermi enerjisi

düzeyinde tam doluluktadır. Fermi enerjisindeki elektron yoğunluğunun bu özelliği yarı-metalik ferromanyet malzemelerin araştırılmasında hız kazandırmıştır. Magneto elektronik olarak da bilinen Spintronik cihaz uygulamalarında yarı-metalik ferromanyetikler en kullanışlı malzemelerdir [66].



Şekil 3.9. Yarı metalik malzemelerin metal, yarı iletken durumlarının gösterimi [67]

Yarı-metalik ferromanyetik malzemeler, Fermi enerjisi seviyesinin spin aşağı durumunda bir yalıtkan, spin yukarı durumunda ise iletken özellik göstermektedir. Şekil 3.9' da bu durum gösterilmektedir. Son yıllarda bu tür malzemelerin teorik olarak elektronik bant yapı hesaplamaları üzerine çok fazla çalışma yapılmaktadır.

Elektronik yük taşıyıcılar ile serbestlik derecesine eklenen elektronların spin aşağı ve spin yukarı durumlarından yararlanan elektronik cihazlar için son yıllarda oldukça teknolojik alanda gelişimi sağladı. Çünkü elektron spin hareketinin serbestlik derecesine eklenmesi hem kapasite de hem de performansta artış sağladı [68].

Slater -Pauling (S-P) metodu

Yarı, tam ve dörtlü Heusler alaşımlarının toplam moment değerlerinin, S-P formülü ile anlaşılabilmesi mümkündür. Yarı Heusler alaşımlarının toplam momentlerinin değeri $M_t = (Z_t - 18) \mu_B$ ile hesaplanırken tam ve dörtlü Heusler alaşımların toplam momentleri de $M_t = (Z_t - 24) \mu_B$ ile hesaplanır. Formülde Z_t , hücredeki değerlik elektronların toplamının sayısıdır. [69-70].

M_t toplam momenti ifade eder. M_t spin yukarı ve spin aşağı elektron sayılarının farkını alarak hesaplanırken ($M_t = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) (\mu_B)$), Z_t hücredeki toplam değerlik elektron sayısı ise spin yukarı

ve spin aşağı elektron sayılarının toplamı ($Z_t = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$) ile bulunur. Yarı Heusler alaşımlarının 9 spin aşağı bandı tam dolu iken tam ve dörtlü Heusler alaşımlarının 12 spin aşağı bandı tam dolu olduğundan yarı Heusler hesaplamalarında $M_t = (Z_t - 18) \mu_B$ tam ve dörtlü Heusler alaşımlarının hesaplamalarında $M_t = (Z_t - 24) \mu_B$ kuralı kullanılır. Bu, SP davranışı olarak adlandırılıp ikili geçiş metali alaşımlarında kullanılan kural ile benzer bir kuraldır [71].

Serbestlik derecesinde eklenen elektronların spin aşağı ve spin yukarı durumlarından faydalanmak elektronik cihazlar için yeni gelişmeleri sağladı. Spin hareketinin serbestlik derecesine elektron ilave edilmesi malzemenin kapasitesini ve performansını artırır [72].

Spin polarize taşıyıcıların taşınması spintronik cihazlarda temel ilkedir. Ferromanyetikler ise bu taşıyıcıların ortak kaynağıdır. Geleneksel ferromanyetik olarak bilinen malzemeler %40 ile %50 arası bir spin polarize duruma sahiptirler [73].

Bir yarı metalin Fermi enerji seviyesinde %100 spin polarize olması spintronikte oldukça önemlidir. Fermi enerji düzeyinde kısmen polarize olan bir ferromanyetin iletim elektronlarından belirli bir yüzdesi yük taşıyıcısı olarak kullanıldığı için spintronik cihazlardaki etkinliği azalmaktadır. Eğer bir yarı metal malzeme spin yönelimi sırasında polarize olan iletim elektronlarına sahipse yani spinleri polarize durumda ise bütün iletim elektronları cihazın çalışmasında rol oynayabilir.

Yüksek hızlı disk sürücülerdeki okuma kafalarında dev magneto-direnç (GMR) kullanımı spintronik cihazlarda geçerli olan bir uygulanmaya örnektir. 1988 yılındaki ilk öneri Albert Fert tarafından alternatif ferromanyetikler ve manyetik özellikte olmayan ince filmlerle yapılmıştır [74].

Disk sürücülerde yer alan okuma kafalarındaki kullanımından başka birçok farklı ümit vaat edici uygulama alanı olan spintronik için bir diğer alan kuantum hesaplanması fikri olmuştur. Kuantum bit olarak işlenmiş bir datayı hesaplamak için kullanılan genel bir terimdir.

Spintronik uygulamalarda bir diğer alan da manyetik rasgele erişim belleği olarak bilinen MRAM (magnetic random Access memory) dir [72]. Spinleri polarize olmuş taşıyıcılardan kaynaklanmakta olan MRAM flash bellek formuna benzer non-volatile bellek formunu

yüksek hızda erişim süresiyle ve daha büyük yoğunlukta göstermektedir. Lazer diyotlar ve LED'ler de spintronikte başka bir dal olarak karşımıza çıkar [75].

3.9. Kristalin Elastik Özellikleri

Kristallerin elastik sabiti değeri; kuvvet, esneklik uygulanan bir malzemenin dışarıdan bir zorlanmaya gösterdiği direncin miktarıdır. Bu değerler doğru hesaplandığı zaman kristalin sertliği, kararlılığı, komşu atomlarla arasında oluşan bağın şiddeti, malzemenin zor ve zorlanması daha genel olarak mekanik anlamda birçok bilgi verir. Kristaldeki elastik sabitleri malzemenin fiziksel özelliklerini açıklamak için önemli fiziksel niceliklerdir [76-78]. Esneklik sınırı açılmadığı müddetçe bir kristalin sıkışması veya gerilmesi malzemeye uygulanan kuvvet ile doğru orantılı olarak değişir. Castep programı elastik sabitleri ve bu sayede malzemenin fiziksel özellikleri hakkında bilgi sahibi olunur. Castep programında zorlanma matrisini elde etmek için kristalde bozulmamış bravais örgü vektörlerini

$R = (a, b, c)$ küçük yer değiştirmeler yapılarak yeni bravais örgü vektörleri ($R' = (a', b', c')$) elde edilir. Daha sonra yeni hücrede enerjiler hesaplanarak bozulmamış hücre ile kıyaslanır.

$$U = E_{\text{son}} - E_{\text{ilk}} = \frac{V_0}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (3.2)$$

Eş. 3.2 C_{ij} elastik sabitleri, U zorlanmadan kaynaklanan enerjideki fark, V_0 bozulmamış hücredeki hacim, $e_i e_j$ deşere olmuş hücrenin sıkışmasını veya uzamasını tanımlar.

Bir katıda birim alanda uygulanan kuvvete zor(stres) tensörü denir. Katının şeklinde oluşan değişim ise zorlanma (strain) tensörü olarak ifade edilir. Zor tensörüyle zorlanma matrisleri birbirleriyle orantılıdır ve bu orantının katsayısı elastik sabiti olarak tanımlanmaktadır.

Zor tensörü σ_{ij} ile tanımlanabilir. Deformasyona uğramış bir kristalde, enerji korunumlu olduğundan zor tensörünün kristal üzerinde yaptığı iş, kristalin iç enerjisinde artış meydana getirmektedir [79].

$$dW = \sigma_{ij} dE_{ij} = dU = \frac{\partial U}{\partial E_{ij}} dE_{ij} \quad (3.3)$$

Eş. 3.3 denkleminde

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial E_{ij}} \quad (3.4)$$

elde edilir.

Eş. 3.3 denklemdaki U zorlanmadan kaynaklanan enerjideki değişimdir.

Kuvvetlerin malzemede stres oluşturabilmeleri için net kuvvetin ve net torkun sıfır olması gerekir. Cismin üzerine uygulanan bir kuvvet, tork yok ve cisim bunun sonucunda dengede ise

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0 \quad (3.5)$$

şeklinde gösterilir [78].

Eş 3.3 de x_j kristalin elastik sabitinin yönünü verir. Zordan kaynaklanan maddenin şeklinde oluşan defermasyona zorlanma tensörü denir ve ϵ_{ij} ile gösterilir ve i indisi kuvvetin yönünü, j indisi ise temas ettiği yüzeyi gösterir.

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial n_i}{\partial x_j} + \frac{\partial n_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.6)$$

Şeklinde ifade edilir [80].

Denklemin 3.6'da verilen n_i dejenere olmuş katıdaki x_j 'nin yer değişimini belirtir.

Bu tezde çalışılan malzemeler kübik simetriye sahip olduğundan eş. 3.2' deki simetriden dolayı birbirine bağımlı olmayan üç tane elastik sabiti vardır. Bu sabitler C_{11}, C_{12}, C_{44} 'dür.

Dejenere durumundan ötürü elastik ve plastik olmak üzere iki türlü defermasyon türünden bahsedilir. Elastik sınır deformasyonları birbirinden ayırır. Elastik sınırın altında elastik defermasyon görünür ve geri dönüşümlü bir malzemedir denir. Malzemeye uygulanan zor

arttıkça elastik sınırın üstünde ise zor ve zorlanma arasında doğru orantı gözlenmez ve geri dönüşümsüz olan plastik deformasyon meydana gelir [59].

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (3.7)$$

Denklem 3.4 zor zorlanma tensörleri arasındaki bağıntıyı verir [80-82].

Denklem 3.4' deki C_{ijkl} dördüncü derece tensörün elastik sabitlerini belirtir. Zor ve zorlanma tensörleri 6 eleman ve 81 elastik sabiti vardır. Lakin tensörlerin simetrik olması nedeniyle 21'e düşürülür. Birim hacimdeki toplam enerji olarak gösterilen elastik enerji yoğunluğu U ;

$$U = \frac{E}{V} = C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad (3.8)$$

Şeklinde gösterilir [80].

Zor ve zorlanma tensörlerine ait 6 bağımsız eleman vektör ile ifade edilecek olursa C_{ijkl} tensörü 6x6 olan C_{ij} matrisiyle yazılır. Bu durumda U ;

$$U = \frac{E}{V} = C_{ij} \epsilon_i \epsilon_k \quad (3.9)$$

şekline gelir [80].

Kübik örgü için birbirinden bağımsız olan 3 tane elastik sabiti vardır. Bunlar $C_{11} C_{12} C_{44}$ ' tür. Bu elastik sabitlerinden oluşan elastik sabit matrisi [80];

$$C_{kübik} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & C_{44} \end{vmatrix} \quad (3.10)$$

şeklinde gösterilir.

Malzemenin kararlı olabilmesi için ikinci derece elastik sabitleri sıfırdan büyük olmalıdır. Born kararlılık yasasına göre kübik yapıdaki malzeme için mekanik kararlılık şartı şöyledir:

$$C_{11} > 0, \quad C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0 \quad (3.11)$$

$$\frac{C_{11}}{C_{12}} > 1 \quad (3.12)$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (3.13)$$

$$C_{11}^2 - C_{12}^2 > 0 \quad (3.14)$$

şeklindedir [83].

C_{11}, C_{12}, C_{44} elastik sabitlerinin değerlerinin hesaplanması, castep kodu ile zor- zorlanma yöntemiyle yapılmıştır. Bu yöntem zor tensörüne ait değeri doğrudan hesaplar. İlk prensip hesaplamalarıyla zor tensörü hesaplandığında elastik sabiti matrisi doğrudan Hooke yasasından elde edilmiş olur [59]. Elastik sabitlerin değerleri aşağıdaki gibi gösterilir.

$$C_{44} = \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial \sigma_{\epsilon_{12}}} \quad (3.15)$$

ile zora bağlı şekilde ifade edilir [83].

Denklemlerde tetragonal makaslama modülü C' ile,

$$C' = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) = -\frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial \sigma_{\epsilon_{33}}} \quad (3.16)$$

elastik sabitler kullanılarak elde edilen Bulk modülü ise B^* ile ifade edilir.

$$B^* = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) = -\frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial \sigma_{\epsilon_{11}}} \quad (3.17)$$

Katıda atom düzlemlerinin birbirleri üzerinde kaymasıyla, katı olan malzeme bu harekete karşı direnç gösterir. Bu direnişin ölçüsü makaslama modülü veya shear modülü olarak bilinir. G ile ifade edilen makaslama modülü değeri aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12}) + (3C_{44})}{5} \quad (3.18)$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{(C_{11}-C_{12})} + \frac{3}{C_{44}} \quad (3.19)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (3.20)$$

Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) makaslama modülerinin aritmetik ortalaması olan makaslama modülü değeri Eş. 3.20 ile hesaplanır [84].

Burada G 'nin min ve max sınırlarına karşılık G_V ve G_R sırasıyla gelmektedir.

Katı malzeme üzerine uygulanan tek eksenli çekmenin zoru ile katının verdiği tek eksenli çekme zorlanması arasındaki oran Young modülü (E) olarak bilinir. Bir malzemedeki sertlik ölçüsü yine E ile ifade edilir ve aşağıdaki şekilde hesaplanır [78].

$$E = \frac{9GB}{G+3B} \quad (3.21)$$

Poisson oranı (σ) bir katının zor altında iken enine kısalmasının boyuna uzamasına oranı olarak adlandırılır. Katının enine kısalmasının boyuna uzanmasının oranı bağlanma kuvvetleri hakkında bilgi verir. Bu durumu örneklendirdiğimizde katının merkezci kuvvetleri için σ değerine ait alt sınır 0,25 iken üst sınır 0,5'tir [85]. Aynı zamanda malzemenin sünek veya kırılğan yapıda olduğunu tayin etmedeki kriterdir [86]. Yapının özelliklerine bakılmak istendiğinde; iyonik, kovalent ve metalik malzemeler için poisson ayırt edici bir değerdir. Poisson oranı (σ) değerleri metalik malzemeler için 0,33, iyonik malzemeler için 0,25, kovalent malzemeler için ise 0,1 olarak belirlenir [86-88]. Poission oranı σ değeri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır [84].

$$\sigma = \frac{1}{2} \left[\frac{B - \frac{2G}{3}}{B + \frac{1G}{3}} \right] \quad (3.22)$$

Aynı elastikliğe, Poisson oranına, iletkenliğe, sahip ve tüm yön ve doğrultularda özellikleri değişmeyen malzemeler izotropik malzeme olarak adlandırılır. Farklı yönlerde farklı özelliklere sahip malzemeler ise anizotropik malzeme olarak adlandırılır. Bu malzemeler Zener Anizotropi (A) değeri ile hesaplanarak tanımlanır. A değeri 1'e eşit ise izotropik malzeme, 1'den büyük veya 1'den küçük ise anizotropik malzemedir.

Malzemenin anizotropikliğinin değeri 3.23 de verilen formül

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.23)$$

ile hesaplanır [88]. Malzeme biliminde, belirli bir uygulama için en uygun malzemeyi seçmekte kullanılan Vickers sertlik değeri (H_V) ise

$$H_V = 0.92 \left(\frac{G}{B} \right)^{1.137} G^{0.708} \quad (3.24)$$

eşitliği ile hesaplanır [89] ve malzemenin mekanik dayanımını gösterir.

3.10. Castep Programı (Cambridge Sequential Total Energy Package)

Cambridge Üniversitesi teorik yoğun madde fizikçileri tarafından Castep programı üzerinde ki çalışmalar ileri aşamalara getirildi. CASTEP, Cambridge Sequential Total Energy Package'in kısaltmasıdır [89].

Bu program, malzemelerin özelliklerini ilk prensiplerden hesaplamak için kullanılan en iyi çalışan kodlardandır. Malzemeyi oluşturan atom ve moleküllerin elektronik davranışlarını, dinamik durumlarını, sıralı toplam enerjisini, durum yoğunluğunu, optik ve elastik özelliklerini hesaplayan, kuantum mekaniğinden faydalanan ab-initio yöntemidir. Yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak, enerji atomik seviyedeki yapı, titreşim özellikleri elektronik tepki özellikleri gibi malzeme özelliklerini geniş bir aralıkta belirleyebilir. Deneyle direk bağlantılı kızıl ötesi, Raman spektroskopileri, NMR ve çekirdek seviyesi spektrumları gibi çok çeşitli spektroskopik özelliklere sahiptir [89].

Castep programında hesaplamaları yapabilmek için atomların ilk geometrik değerlerini ve atom numaraları kod olarak girilmelidir. Sistemi periyodik olarak inceleyen süper hücre metoduna göre çalışan bu programda süper hücre yapısında iken bir sınırlamaya gerek duymaz. Program süper hücre metodu ile hesaplanacak değerlerin sınırlarını belirler. Valans elektronlarında etkin olan pseudo potansiyelleri kullanarak hesaplamalarda doğru sonuçlara ulaştığı görülür. Elektronik dalga fonksiyonu, düzlem dalga temel setleri cinsinden ifade edilir. Programın yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanması, elektron-elektron fiziksel

davranışları, düzlem dalganın ve pseudo potansiyellerinin beraber ele alınması açısından, hesaplanan atomlar açısından oldukça uygundur [90].

Castep çekirdek ve değerlik elektronları arasındaki etkileşimi tayin etmek için pseudo potansiyeller kullanır. Castep hem norm koruyucu hem de ultrasof sözde potansiyelleri destekler. Pseudopotansiyeller çeşitli formatlardan okunabilir. Castep'in kendine ait jeneratörü vardır bir hesaplama anında direk Pseudopotansiyelleri hesaplayabilir. İyi test edilmiş potansiyellerden veri tabanı vardır.[89]. Programda kullanılan pseudo potansiyelleri, Troullier-Martins ve Vanderbilt ultrasoft pseudopotansiyeller olarak seçilir [91, 92].

Malzeme biliminde, katıhal ve yüzey fiziğinde ab-initio hesaplamalarında castep programı kullanımı oldukça yararlıdır [93]. Elektronik yapısında farklılık olan metallerin toplam enerjilerini castep programı daha kolay hesaplamaktadır [95]. Metal ve yarıiletken malzemelerin bulk ve yüzey özelliklerini hesaplamada kullanılan bu program sayesinde malzemelerin optik özellikleri, elektronik band yapıları ve durum yoğunlukları, basınç altında faz dönüşümleri gibi birçok fiziksel niceliklerin açıklanmasında yararlanılır [94].

Bu tez çalışmasındaki bütün hesaplamalar CASTEP paket programı ile elde edildi. İyonik kor ve değerlik elektronları arasındaki etkileşimleri tanımlamak için ultrasoft pseudopotansiyeller kullanıldı. Burada değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini içeren GGA-PBE tipi pseudopotansiyel tüm özelliklerin hesaplanmasında kullanıldı.

Yakınsama testlerinden sonra kesilim enerjisi 600 eV, k-noktaları 12x12x12 olarak seçildi. Geometri optimizasyonları Broyden, Fletcher, Goldfarb and Shannon (BFGS) metodu ile yapıldı. Bu işlem yapılırken yakınsama kriterleri: toplam enerji için 1×10^{-6} eV/atom, kuvvet için 0,01eV/Å, maksimum stres için 0,02 GPa ve maksimum atomik yer değiştirme için 1×10^{-4} Å olarak seçildi.

3.11. Kristalin Optik Özellikleri

Castep programında süper hücre metodu ile bir malzemenin elektronlar tarafından işgal edilmiş en yüksek enerji durumunun seviyesi, Fermi seviyesi olarak bilinir. Bu seviye bir malzemenin, yalıtkan ya da iletken olduğunu belirler. Fermi seviyesi elektronik bant yapısındaki bir aralığın (boşluğun) içinde ise, bu malzeme yalıtıkandır. Yalıtkan

malzemelerde elektronik durum yoğunluğu eğrileri, bu boşluktan önce sifira gider. Bu durumda ve k noktalarının integrasyonu kolaylıkla yapılabilir. İletkenler için, Fermi seviyesindeki işgal keskindir. Fonksiyonların süreksiz bir şekilde sifira düşmesi, düzlem dalgalarının kullanımını ve k noktalarının integrasyonunu zorlaştırır. İyi bir yakınsama sonucu için daha fazla sayıda k-noktası gereklidir. Bu noktaların sayısının artırılması ise Fermi seviyesinin tam değeri etrafında salınmasına sebep olur. Bu durumdan kurtulmak için, k noktalarının kısmen işgal edilmesine izin verilir (smearing). Yani smearing parametresi ve k-noktaları yakından ilişkilidir. Kısmi doluluklar, doğru bir bant yapısı enerjisini hesaplamak için gereken k-noktalarının sayısını azaltmaya yardımcı olur [96]. Optik özelliklerin hesaplanması için gerekli giriş parametreleri ayarlanır ve castep programı sayesinde frekansa bağlı kompleks dielektrik fonksiyonu $\epsilon(\omega)$ verileri üretilir. Açısal frekansa bağlı dielektrik fonksiyonu;

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (3.25)$$

ile tanımlanır ve dokuz bileşenli

$$\epsilon_{ij}(\omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

tensör formundadır. Eş. 3.25'deki $\epsilon_1(\omega)$ ve $\epsilon_2(\omega)$ sırası dielektrik fonksiyonun gerçek ve sanal kısımlarına karşılık gelir [96].

Katı malzemenin bazı optik sabitleri dielektrik tensörü ile hesaplanabilir. Optikteki karmaşık fonksiyonların gerçek ve sanal kısımları arasındaki ilişkiyi Kramers-Kronig [98] bağıntıları açıklar. Buna göre;

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{w' \epsilon_2(w')}{w'^2 - \omega^2} dw' \quad (3.27)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(w') - 1}{w'^2 - \omega^2} dw' \quad (3.28)$$

şeklinde ifade edilir.

Bu tezde çalışılan malzemelerin kristal yapıları kübik simetriye sahip olduğundan Eş. 3.26' de verilen dielektrik tensörünün tek bağımsız ($\epsilon = \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz}$) bileşeni vardır. Bir malzemenin kırılma indisi $n(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$ ve yansıtma $R(\omega)$ gibi bazı optik özellikleri dielektrik fonksiyonununun gerçekte ve sanal ($\epsilon_1(\omega)$ ve $\epsilon_2(\omega)$) kısımları yardımıyla hesaplanabilir. Buna göre;

kırılma indisi $n(\omega)$ için;

$$n(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega)}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.29)$$

sönüm katsayısı $k(\omega)$ için;

$$k(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)}{2} \right) \quad (3.30)$$

Yansıtma katsayısı $R(\omega)$ için ;

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega)-1)^2 - k^2(\omega)}{(n(\omega)+1)^2 + k^2(\omega)} \quad (3.31)$$

eşitlikleri ile bulunur [97].

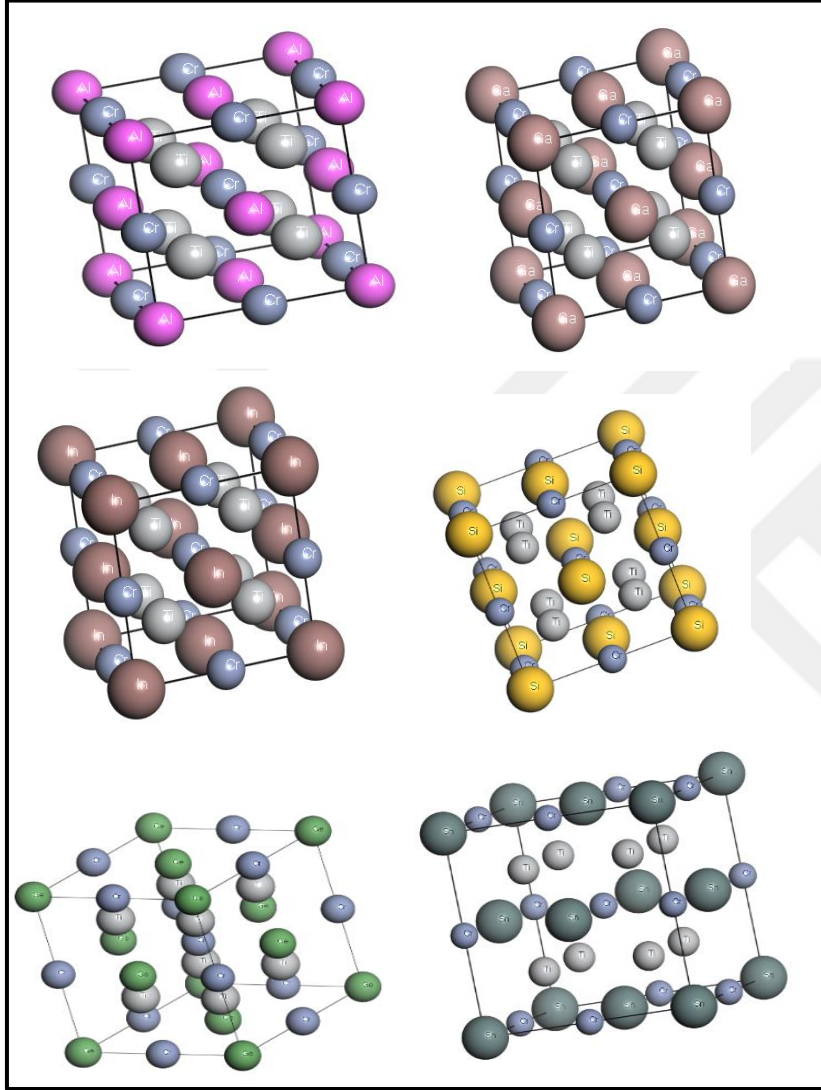
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Heusler tipi alaşımlar stokiyometrik konumları X_2YZ şeklinde üçlü intermetalik alaşımlardır. Burada X ve Y, geçiş veya nadir toprak elementlerini, Z ise bir III veya IV grup elementini temsil eder [3]. Tam Heusler alaşımlarında X elementinin atomik pozisyonunun Y veya Z elementi ile yer değiştirilmesi $L2_1$ ve XA yapılarının oluşmasını belirler. Ters Heusler yapı olarak da bilinen XA yapısında, Y elementi X elementinden daha büyük bir değeriğe sahiptir. Ayrıca $L2_1$ yapı Cu_2MnAl tipi ve XA yapı ise Hg_2CuTi alaşımı olarak da isimlendirilir. İlginç bir şekilde, yarı Heusler $C1_b$ yapı, ters Heusler XA yapı ile aynı uzay grubuna (F-43m) sahiptir. 72 farklı Ti_2YZ ($Y = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ve Zn ; $Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As$ ve Sb) titanyum tabanlı tam Heusler alaşımlarının $L2_1$ ve XA yapılarında teorik bir çalışma Wang ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [14]. $L2_1$ ve XA yapılarının oluşmasındaki elementlerin atomik pozisyon yerleşimlerinin sebebini hesaplanan yük yoğunluğu farklılıkları temelinde açıklamaya çalıştılar. Bu çalışmada bahsedilen 72 alaşımın sadece 10 tanesinin XA yapıda, diğer 62 tanesinin ise $L2_1$ yapıda daha kararlı olduğu bulunmuştur [14].

Bu tezde; daha kararlı $L2_1$ tipi kübik yapıda uzay grup adı Fm-3m ve uzay grup numarası 225 olan, tam Heusler Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve optik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisini esas alan CASTEP paket programı ile hesaplandı. Cu_2MnAl tipi kristal yapıda uzay grubu Fm-3m simetrisinde olan tam Heusler Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) alaşımlarında bulunan atomlar Çizelge 4.1’de verilen atomik koordinatlara yerleştirilerek kristal yapıları oluşturuldu. Daha sonra çalışılan alaşımlara ait bu kristal yapılar Castep yazılım programında çizdirilerek Şekil 4.1’de verildi.

Bu tez çalışmasında yer alan geometri optimizasyonları Broyden, Fletcher, Goldfarb ve Shannon (BFGS) metodu ile yapıldı. Dalga fonksiyonlarının hesabında GGY yaklaşımını kullanan GGA-PBE [41] pseudo-potansiyeli seçildi. Castep programında yer alan pseudo-potansiyellerdeki elektron dağılımı Ti ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^24s^2$), Cr ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$), Al ($1s^22s^22p^63s^23p^1$), Ga ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^1$), In ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^1$), Si ($1s^22s^22p^63s^23p^2$), Ge ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^2$) ve Sn ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^2$) şeklindedir.

Ayrıca bu tez çalışmasında hesaplamaları yapılan Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) tam Heusler alaşımların yapısal, elektronik, optik ve elastik özelliklerini hesaplamada kullanılan kesme enerjisi ve k-nokta değerlerinin uygunluk testi yapılarak Çizelge 4.2.'de verildi.



Şekil 4.1. Ti_2CrZ ($Z= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) tam Heusler alaşımlarının denge durumunda $Fm-3m$ simetrisindeki (No. 225) kristal yapılarının şeması

Çizelge 4.1. Fm-3m (No. 225) simetri grubu için araştırılan Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) tam Heusler alaşımlarına ait atomik pozisyonlar

	8c (1/4 1/4 1/4)	4b (1/2 1/2 1/2)	4a (0 0 0)
Ti_2CrAl	Ti	Cr	Al
Ti_2CrGa	Ti	Cr	Ga
Ti_2CrIn	Ti	Cr	In
Ti_2CrSi	Ti	Cr	Si
Ti_2CrGe	Ti	Cr	Ge
Ti_2CrSn	Ti	Cr	Sn

Çizelge 4.2. İncelenen alaşımların kesme enerjisi değerleri (E_{cut}) ve k noktalarına ait değerler

Malzemeler	Kesme Enerjisi	k-noktaları
Ti_2CrAl	600	$12 \times 12 \times 12$
Ti_2CrGa	600	$12 \times 12 \times 12$
Ti_2CrIn	600	$12 \times 12 \times 12$
Ti_2CrSi	600	$12 \times 12 \times 12$
Ti_2CrGe	600	$12 \times 12 \times 12$
Ti_2CrSn	600	$12 \times 12 \times 12$

Castep paket programında BFGS metodu ile Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) Heusler alaşımlarına en uygun kesme enerjisi değeri 600 eV olarak bulundu. Cu_2MnAl kristal yapısında Fm-3m simetrisinde oluşturulan Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) tam Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik, optik özellikleri Çizelge 4.2’de verilen yakınsama parametreleri kullanılarak hesaplandı. Geometrik optimizasyonda kullanılan toplam enerji yakınsama kriteri 1×10^{-6} eV/atom olarak seçildi.

4.1. Heusler Alaşımlarının Yapısal Özellikleri

Cu_2MnAl kristal yapısında Fm-3m simetrisinde oluşturulan Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) tam Heusler alaşımlarının geometri optimizasyonu yapılırken yakınsama kriterleri;

toplam enerji için 1×10^{-6} eV/atom, kuvvet için $0,01 \text{ eV}/\text{\AA}$, maksimum stres için $0,02 \text{ GPa}$ ve maksimum atomik yer değiştirme için 1×10^{-4} Å olarak seçildi. Daha sonra örgü sabiti değerleri hesaplandı. Elde edilen örgü sabiti değerleri bu tez çalışmasındaki tüm alaşımların yapısal, elektronik, elastik ve optik özelliklerini hesaplariken kullanıldı. Çizelge 4.2’de sunulduğu üzere kesme enerji değeri tüm alaşımlarda 600 eV ve k noktaları $12 \times 12 \times 12$ olarak alındı. Ti_2CrAl , Ti_2CrGa , Ti_2CrIn , Ti_2CrSi , Ti_2CrGe , Ti_2CrSn tam Heusler alaşımlarının denge durumundaki örgü sabitleri $6,22$; $6,19$; $6,41$; $6,09$; $6,16$; $6,40$ Å olarak hesaplanarak izelge 4.3’te verildi. Örgü sabitlerinin büyüklük ilişkisi $\text{Ti}_2\text{CrIn} > \text{Ti}_2\text{CrSn} > \text{Ti}_2\text{CrAl} > \text{Ti}_2\text{CrGa} > \text{Ti}_2\text{CrGe} > \text{Ti}_2\text{CrSi}$ şeklindedir.

Ti_2CrAl , Ti_2Ga , Ti_2CrIn , Ti_2CrSi , Ti_2CrGe , Ti_2CrSn tam Heusler alaşımlarına ait a_0 ve B değerleri Castep programında hesaplanarak literatürdeki diğer alaşımlarla karşılaştırıldı. Literatürdeki teorik çalışmalarda ise Wang X., Cheng ve arkadaşları, 2021 yılında Goraus J. Ve arkadaşları, 2023 yılında Goraus J. Ve arkadaşları Ti_2CrAl için örgü sabitlerini; $6,22$, $6,26$, $6,2209$ olarak hesaplamışlardır. Bu tez ile bire bir uyumlu olduğu gözlemlendi [14,16,17].

Ti_2CrGa için örgü sabitleri 2016 yılında Zhang X. Ve arkadaşları, Wang X. Cheng ve arkadaşları tarafından $6,19$ bulundu. [14,19]. Castep programındaki sonuç ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Ti_2CrIn , Ti_2CrSi , Ti_2CrGe , Ti_2CrSn için örgü sabitleri Wang X., Cheng ve arkadaşları örgü sabiti değerlerini; $6,42$, $6,09$, $6,15$, $6,40$ olarak hesapladılar [14].

Ti_2CrAl , Ti_2CrGa , Ti_2CrIn , Ti_2CrSi , Ti_2CrGe , Ti_2CrSn tam Heusler alaşımlarının Bulk modülü değerlerini $138,95$, $141,47$, $130,34$, $157,71$, $153,73$, $133,26$ olarak bulundu. Bu tez çalışmasında incelenen Heusler alaşımlar için hesaplan, yapısal özellikler hakkında bilgi veren Bulk modülü değerleri izelge 4.3 literatürde bulunan diğer çalışmalardaki değerler karşılaştırılarak verildi. Bulk modülü büyüklük sıralaması $\text{Ti}_2\text{CrIn} < \text{Ti}_2\text{CrSn} < \text{Ti}_2\text{CrAl} < \text{Ti}_2\text{CrGa} < \text{Ti}_2\text{CrGe} < \text{Ti}_2\text{CrSi}$ şeklindedir. Bu durumda örgü sabiti değeri arttığında Bulk değeri azaldığı görüldü. Ti_2CrAl , Ti_2CrSi , Ti_2CrGe alaşımları için hesaplanan Bulk değerleri literatürdeki değerle oldukça uyumlu bulundu [17, 21].

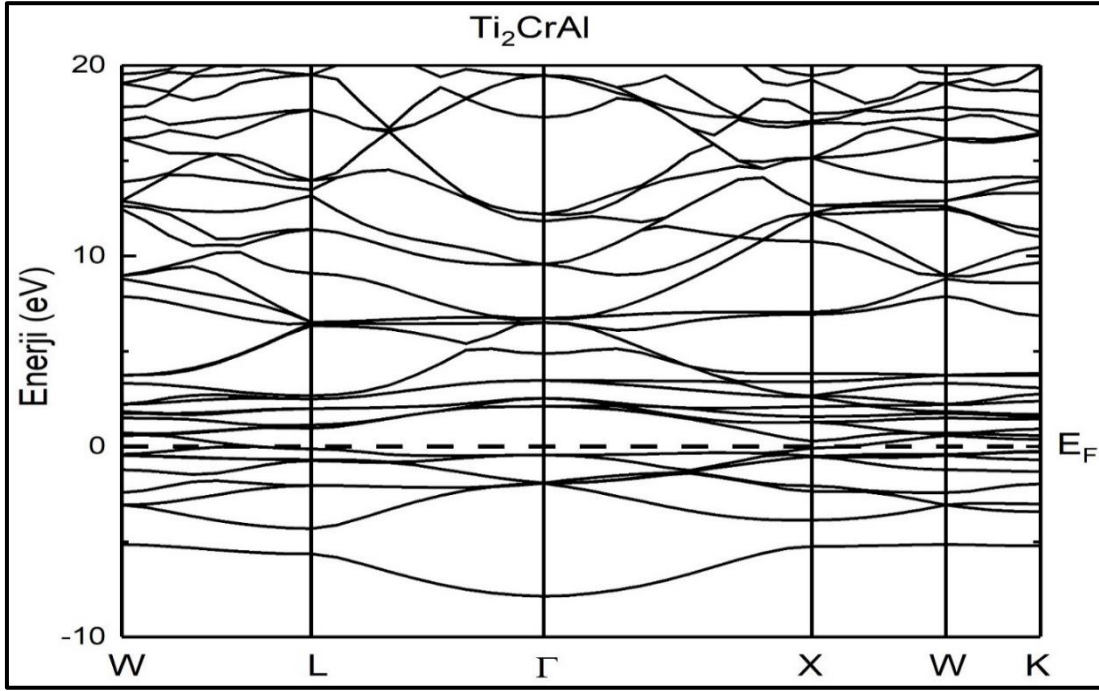
Çizelge 4.3. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) tam Heusler alaşımlarının örgü sabitleri (a_0) ve Bulk modülü değerleri (B)

Malzemeler	Referanslar	a_0 (Å)	B (Pa)
Ti_2CrAl	Bu çalışma	6,22	138,95
	Ref. [14]	6,22	-
	Ref. [16]	6,2635	-
	Ref. [17]	6,22092	141
	Ref. [21]	-	-
Ti_2CrGa	Bu çalışma	6,19	141,47
	Ref. [14]	6,19	-
	Ref. [19]	6,19	-
Ti_2CrIn	Bu çalışma	6,41	130,34
	Ref. [14]	6,42	
Ti_2CrSi	Bu çalışma	6,09	157,71
	Ref. [14]	6,09	-
	Ref. [21]	-	163,2
Ti_2CrGe	Bu çalışma	6,16	153,73
	Ref. [14]	6,15	-
	Ref. [21]	-	152,7
Ti_2CrSn	Bu çalışma	6,40	133,26
	Ref. [14]	6,40	-

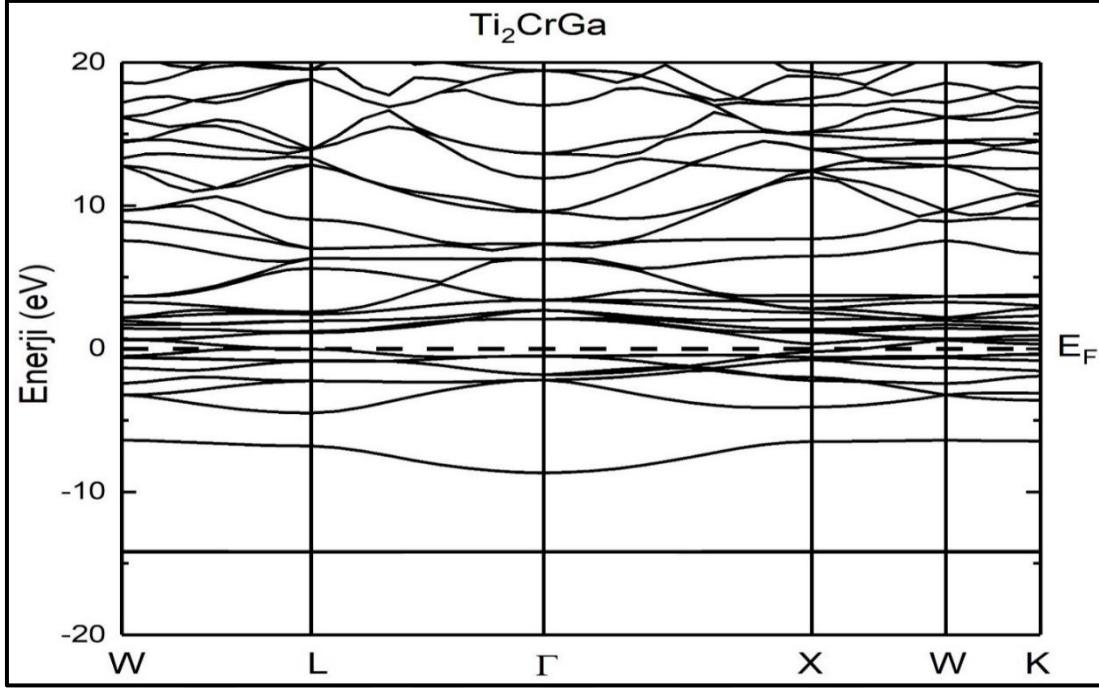
4.2. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) tam Heusler Alaşımlarının Elektronik Özellikleri

$L2_1$ kristal yapısında $Fm\bar{3}m$ (No.225) simetrisinde olan Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) tam Heusler alaşımlarına ait elektronik özellikler başlangıçta spin katkısı göz önünde tutularak gerçekleştirildi. Bu hesaplamalarda çalışılan tam Heusler alaşımlarının bir önceki adımda yapısal optimizasyondan elde edilen örgü sabitleri, k-noktaları ile kesme enerji değerleri kullanıldı ve toplam manyetiklik değeri sıfır olarak bulundu. Dolayısıyla spin aşağı ve spin yukarı durumlardan çizdirilen elektronik bant yapı grafiklerinin tamamen simetrik olduğu görüldü. Bu durumda sonraki hesaplamalar için manyetik olmayan durum ele alınarak diğer hesaplamalar gerçekleştirildi ve elektronik bant yapıları ile kısmi ve toplam durum yoğunluk eğrileri çizdirildi. Çizimi yapılan elektronik bant yapıları; Ti_2CrAl için

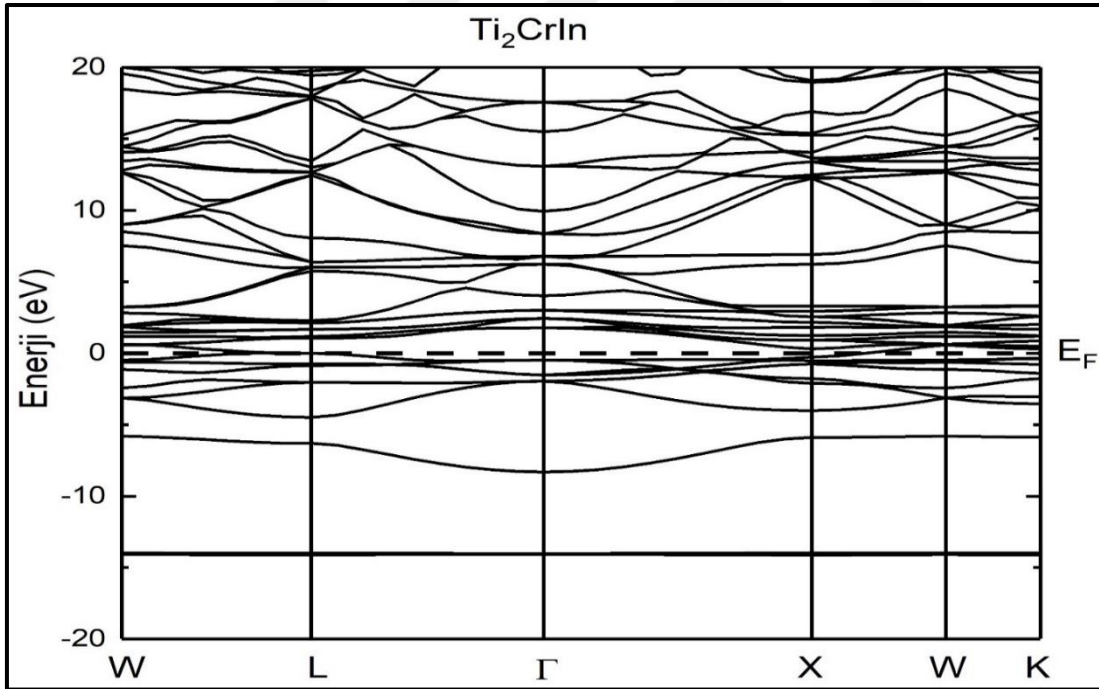
Şekil 4.2’de, Ti_2CrGa için Şekil 4.3’te, Ti_2CrIn için Şekil 4.4’de, Ti_2CrSi için Şekil 4.5’te, Ti_2CrGe için Şekil 4.6’ da ve Ti_2CrSn için Şekil 4.7’da verildi. Alaşımlarda durum yoğunluğuna elektron katkısını görebilmek adına durum yoğunluk eğrileri de çizilerek sırasıyla Şekil 4.8’den Şekil 4.13.’e kadar gösterildi. Hesaplamalardan elde edilen tüm enerji değerlerinden Fermi enerjisi çıkarılarak Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alındı. Bu sebeple şekillerdeki kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini ifade etmektedir.



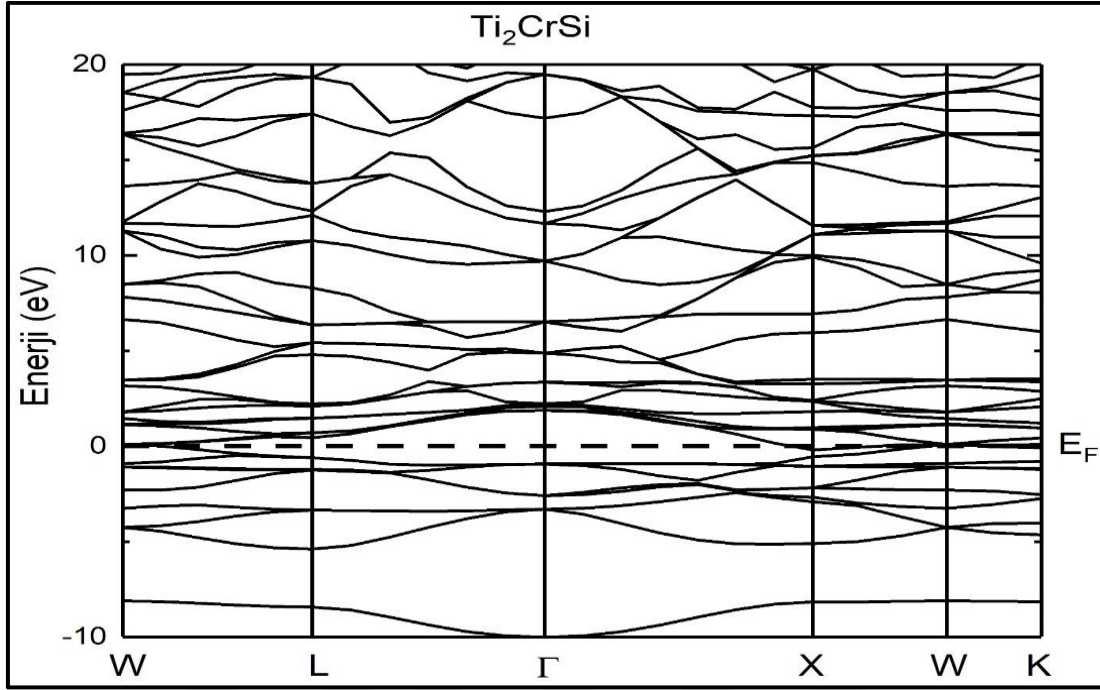
Şekil 4.2. Ti_2CrAl Heusler alaşımının elektronik bant yapısı



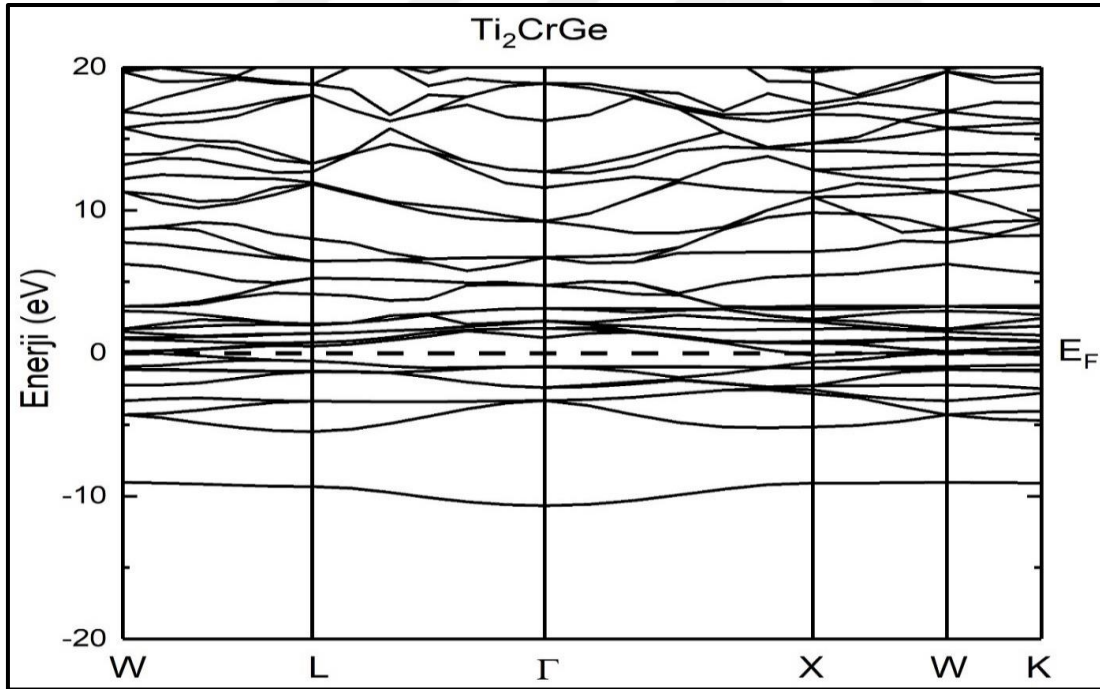
Şekil 4.3. Ti_2CrGa Heusler alaşımının elektronik bant yapısı



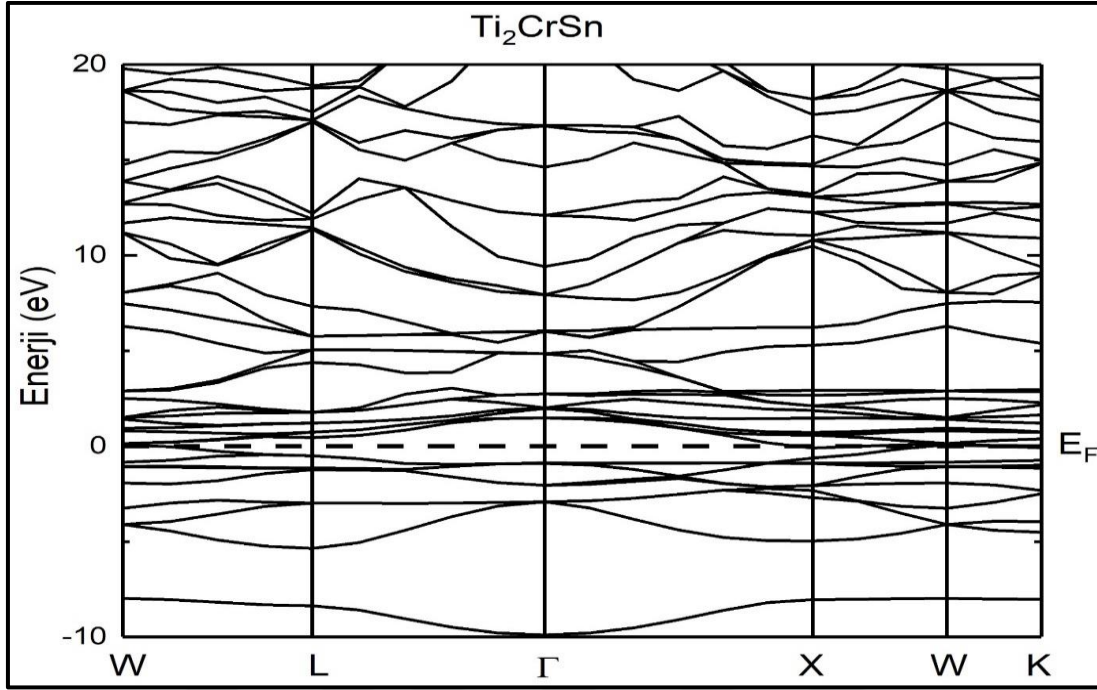
Şekil 4.4. Ti_2CrIn Heusler alaşımının elektronik bant yapısı



Şekil 4.5. Ti_2CrSi Heusler alaşımının elektronik bant yapısı

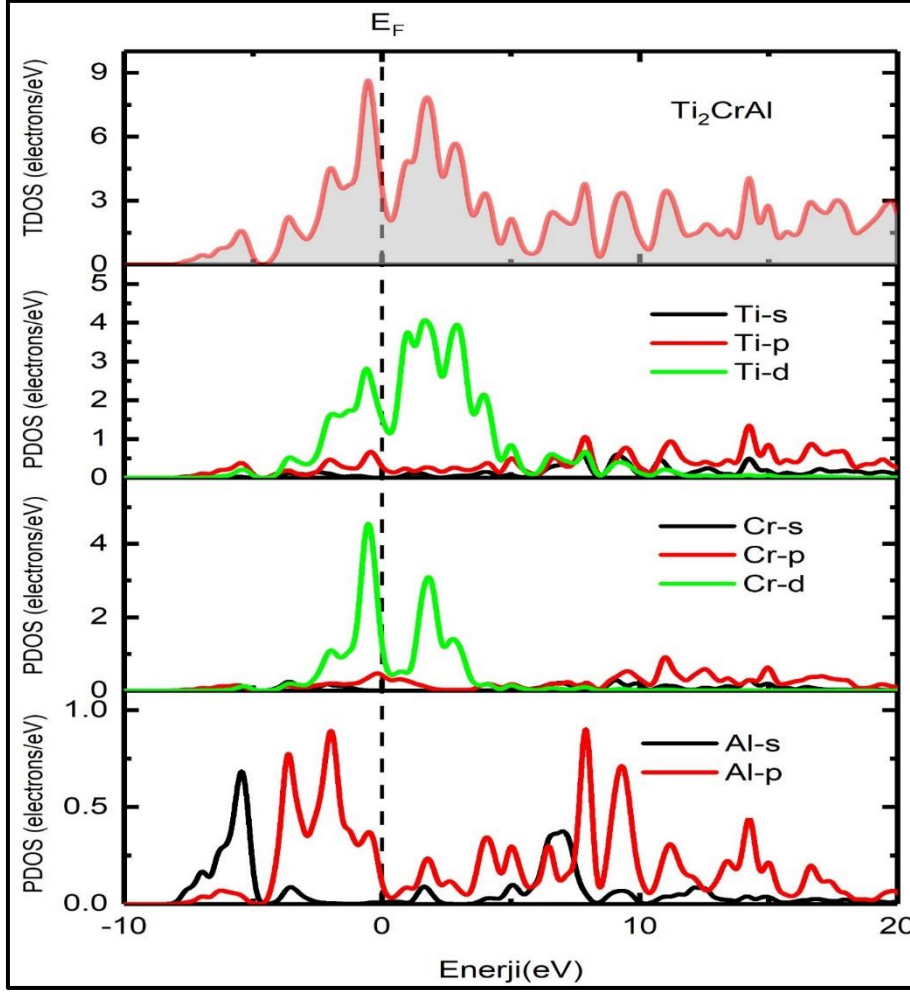


Şekil 4.6. Ti_2CrGe Heusler alaşımının elektronik bant yapısı



Şekil 4.7. Ti_2CrSn Heusler alaşımının elektronik bant yapısı

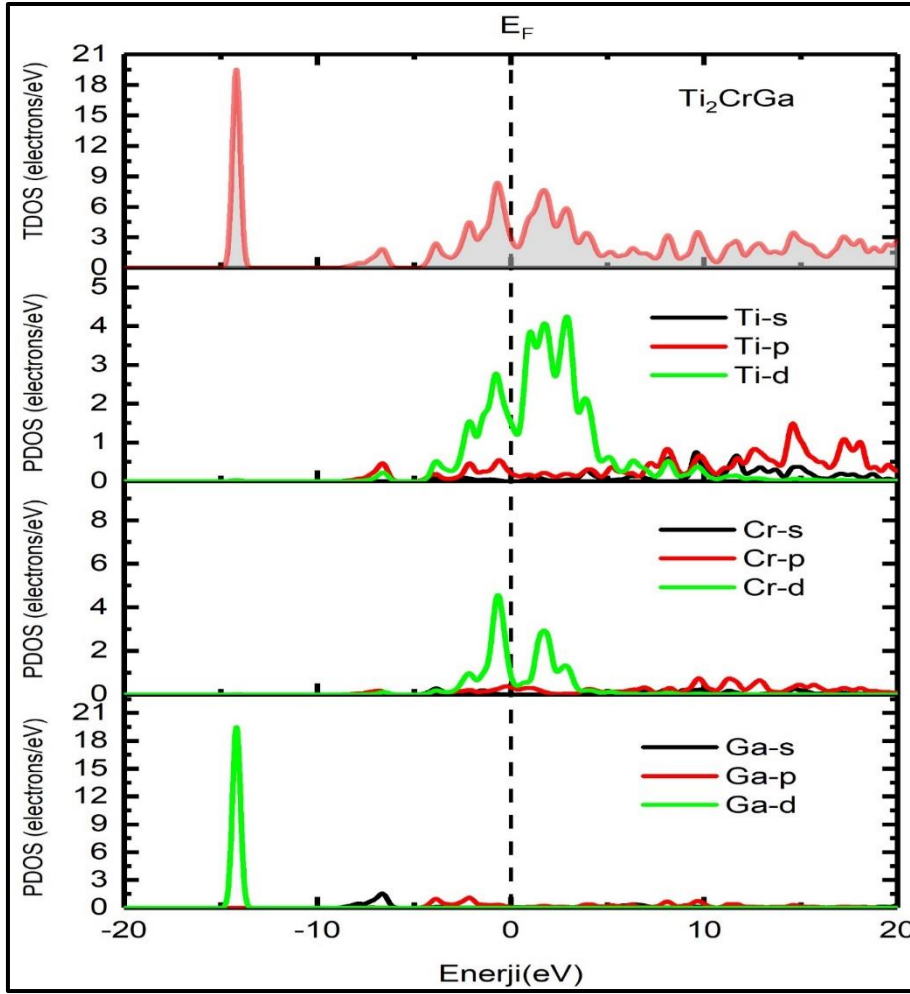
Durum yoğunluğu (DOS); birim enerji başına düşen durum sayısıdır. Yani, bir enerji seviyesindeki mümkün olan elektronik durumların sayısını tanımlar. Elektronların orbital bazında (s, p, d) gelen katkının nasıl dağıldığını ve malzemenin elektriksel iletkenliğini anlamaya yardımcı olur. İncelenen alaşımlarda toplam durum yoğunluğuna, elementlerin orbitallerinden gelen katıları görmek adına çizdirilen grafikler Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13.'te verilmiştir. Elektronik özellik hesaplamaları gerçekleştirilen alaşımların elektron yoğunluklarının daha net bir şekilde görülebilmesi için Ti_2CrAl , Ti_2CrGe , Ti_2CrIn alaşımını $-10, -20$ eV aralığında, Ti_2CrGa , Ti_2CrSi , Ti_2CrSn alaşımını $-20, 20$ eV aralığında çizilmiştir.



Şekil 4.8. Ti_2CrAl Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi

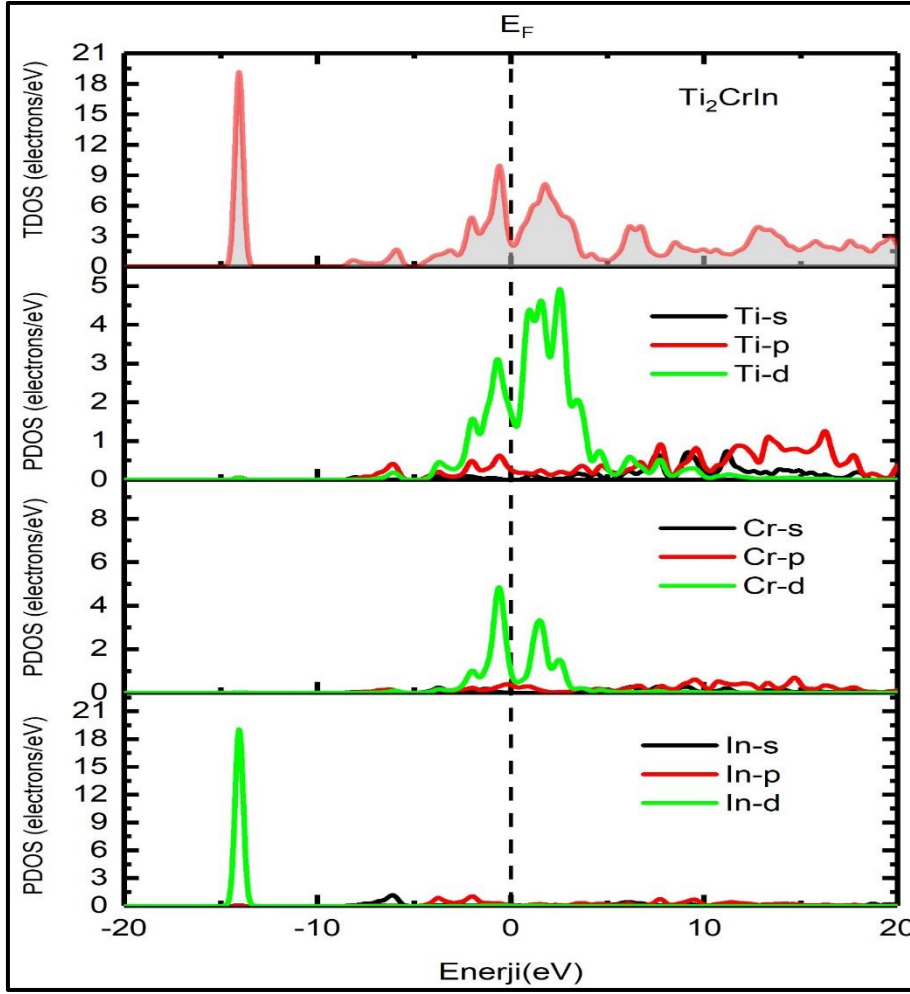
Ti_2CrAl alaşımı için Şekil 4.8. de verilen toplam (TDOS) ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) grafiğinde çeşitli enerji seviyelerinde belirgin tepe noktaları görülmektedir. Bu tepe noktalar, belirli enerji aralıklarında yoğunlaşmış elektronik durumları gösterir. Buna göre Fermi enerji seviyesinin altında 0 eV ile -3 eV aralığındaki tepeye katkı en çok Cr-d ve Ti-d orbitallerindeki elektronlardan gelmekte iken azda olsa Al-p orbitallerine ait elektronlardan da katkı geldiği görülmektedir. -3 eV ile -5 eV aralığındaki geniş tepeye Cr-d, Ti-d ve Al-p katkı sağladığı görülmektedir. -5 eV ile -9 eV aralığındaki son tepeye büyük katkı Al-s orbitalinden gelmektedir. Bu tepeye az miktarda da Ti-p orbitalleri katkı sağlamaktadır. Fermi enerjisinin üzerinde yaklaşık 2 ile 3 eV arasındaki keskin tepe Ti-d, Cr-d ve Al-p durumu orbitallerine ait elektronlardan katkı geldiği görülmektedir. Ti ve Cr atomlarının d-orbitalleri, Fermi seviyesindeki ($E_F=0$) elektronik özelliklere büyük katkıda bulunurken, Al atomunun p-orbitali de yüksek enerjili durumlarda önemli bir rol oynamaktadır. Fermi seviyesi yakınındaki TDOS ve PDOS değerlerine bakıldığında Ti_2CrAl

alaşımı metalik bir karaktere sahip olduğu söylenebilir. Çünkü Fermi seviyesinde ($E_F=0$) belirgin bir durum yoğunluğu vardır, bu da elektriksel iletkenliğinin yüksek olabileceğini gösterir. Ayrıca Fermi seviyesi üzerindeki yüksek durum yoğunluğu değerleri ($N(E_F)$), ısı kapasitesi ve termal iletkenliğe elektronik katkının daha çok olması gerektiği anlamına gelir. Ti_2CrAl alaşımı için hesaplanan $N(E_F)$ değeri 3,64 elektron/eV'dir.



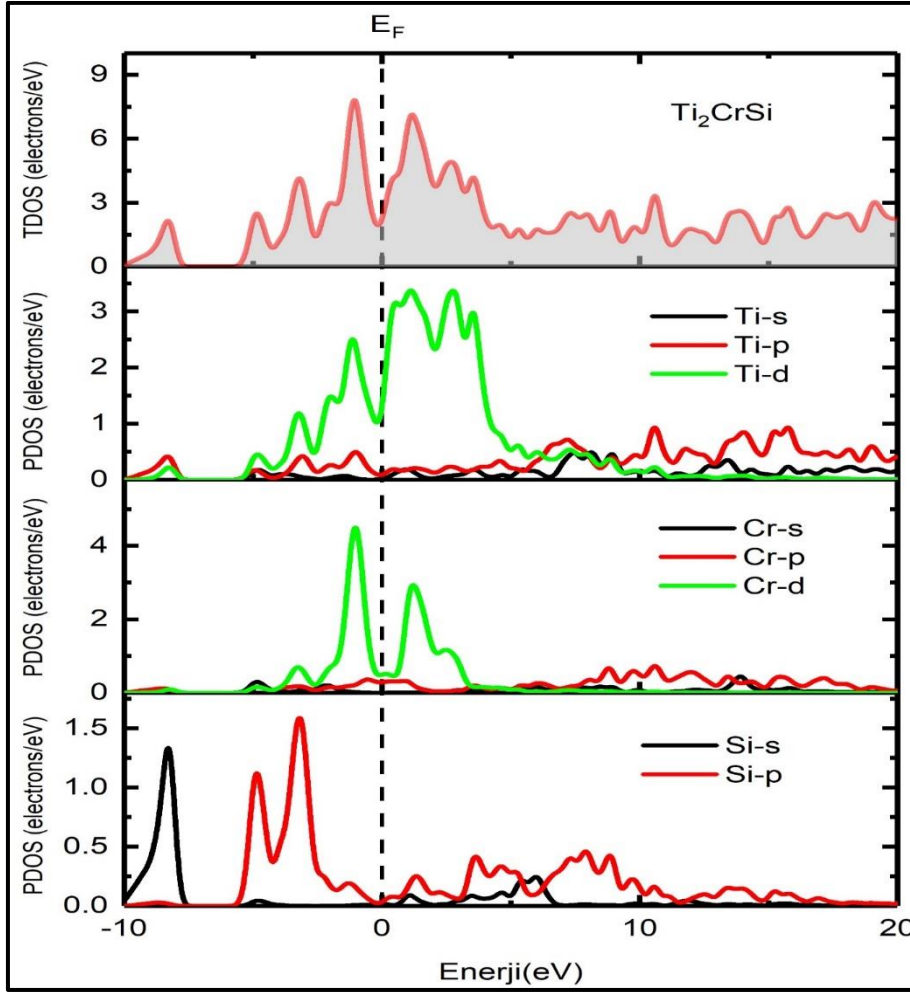
Şekil 4.9. Ti_2CrGa Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi

Şekil 4.9. da verilen Ti_2CrGa toplam yoğunluğu grafiğinden Fermi enerji seviyesinin altındaki 0 eV ile -3 eV aralığındaki tepeye Ti-d ve Cr-d orbitallerindeki elektronların katkı verdiği kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden açıkça görülmektedir. -14 eV ile -16 eV aralığındaki tepe Ga-d orbitalinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Fermi seviyesi üstündeki yaklaşık 2 ile 5 eV arasındaki keskin tepe, Ti-d ve Cr-d orbitallerine ait elektronların katkısından oluşmaktadır. Bu alaşım için hesaplanan $N(E_F)$ değeri 3,03 elektron/eV'dur ve bu değere en büyük katkı Ti-d orbitallerinden gelmektedir.



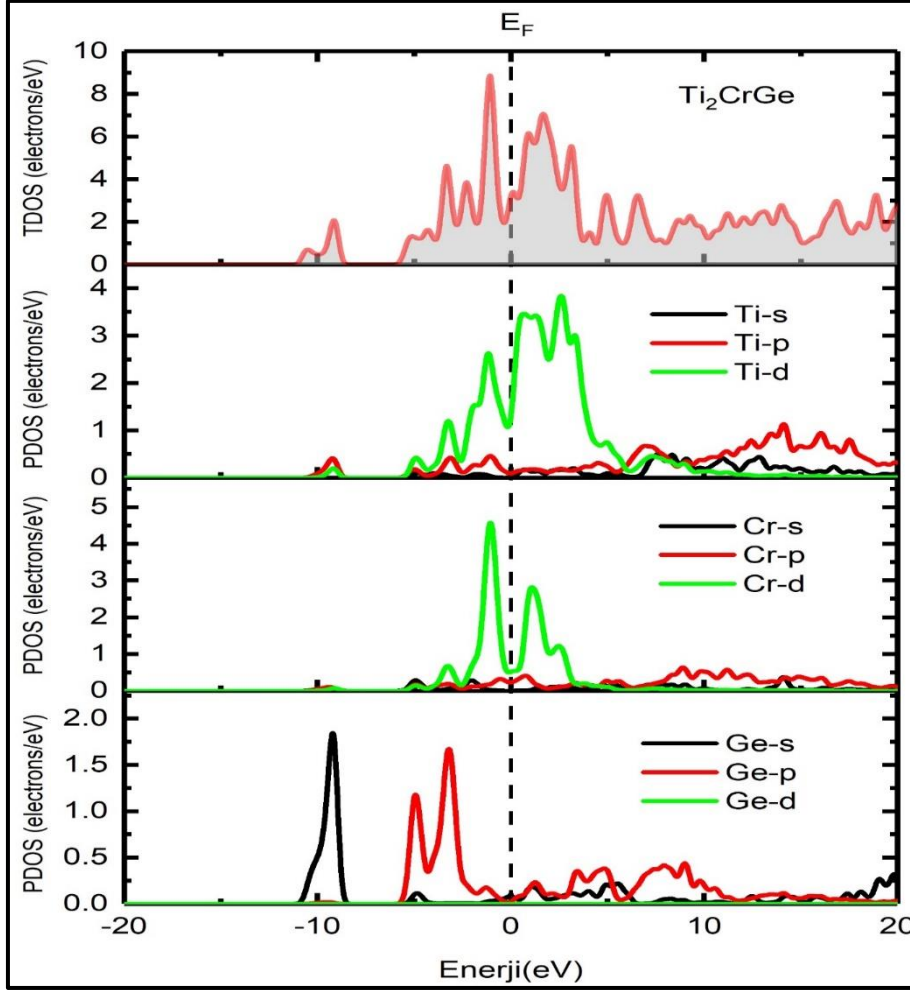
Şekil 4.10. Ti_2CrIn Heusler alaşımasının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi

Her bir elementten gelen katkının daha iyi anlaşılması için Şekil 4.10.'da çizilen Ti_2CrIn toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrilerine bakıldığında Fermi seviyesinin altındaki -0.5 eV ile -3 eV aralığındaki tepeye büyük katkıyı Ti-d ve Cr-d orbitallerindeki elektronlar sağlarken, Ti-p orbitallerine ait elektronlardan da azda olsa katkı geldiği görülmektedir. -13 eV ile -15 eV aralığındaki tepeyi In-d orbitalinin sağladığı anlaşılmaktadır. Fermi seviyesinin üzerindeki 1 eV ile 4 eV arasındaki yaklaşık keskin tepeyi Ti-d, Cr-d orbitallerine ait elektronların katkısı oluşturmaktadır. En büyük katkının Ti-d orbitallerinden sağlandığı Ti_2CrIn için hesaplanan $N(E_F)$ değeri 2,34 elektron/eV'dur.



Şekil 4.11. Ti_2CrSi Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi

Ti_2CrSi için Şekil 4.11.'de çizdirilen grafikten Fermi enerji seviyesinin alt tarafında bulunan 0 eV ile -3 eV enerji aralığındaki tepeye Ti-d ve Cr-d orbitallerinin elektronları en fazla katkı verdiği görülmektedir. -3 eV ile -5 eV aralığındaki tepeye Si-p, Ti-d ve az da olsa Ti-p ve Cr-d orbitalinin elektronları katkı vermektedir. -8eV ile -10 eV aralığındaki son tepeyi Si-s ile Ti-p ve Ti-d orbitallerinin elektronlarının katkısı oluşturmaktadır. Fermi enerji seviyesinin üst tarafında 0 ile 2 eV aralığında keskin tepeye katkı Ti-d, Cr-d ve Si-p orbitallerine ait elektronlardan gelmektedir. Son olarak 2 eV ile 5 eV enerji aralığındaki tepeyi oluşturan katkılar Ti-d, Cr-d ve az da olsa Si-p orbitallerinin elektronlarına aittir. Ti_2CrSi için hesaplanan $N(E_F)$ değeri 2,23 elektron/eV'dur.



Şekil 4.12. Ti_2CrGe Heusler alaşımlarının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi

Şekil 4.12.'de Ti_2CrGe alaşımlarının toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiklerinden Fermi enerji seviyesinin altındaki 0 eV ile -3 eV aralığındaki tepeye en büyük katkı Ti-d ve ona göre daha az katkı Cr-d orbitallerinin elektronları sağladığı görülmektedir. -3 eV ile -5 eV aralığındaki tepeyi ise Ge-p, Ti-d ve az da olsa Cr-d orbitallerinin elektronlarından gelen katkı oluşturmaktadır. -9eV ile -11 eV aralığındaki son tepeye katkısını Ge-s orbitalleri ile az miktarda da Ti-p ve Ti-d orbitallerine ait elektronlar vermektedir. Fermi enerjisinin üzerinde yaklaşık 0 ile 3 eV arasındaki tepeye Ti-d, Cr-d ve az da olsa Ge-d orbitallerine ait elektronlardan katkı geldiği görülmektedir. 3 eV ile 5 eV arasındaki tepeye ise Ti-d Cr-d ve kısmen daha az Ge-p orbitallerinden katkı gelmektedir. Bu alaşım için hesaplanan $N(E_F)$ değeri 3,18 elektron/eV'dur.

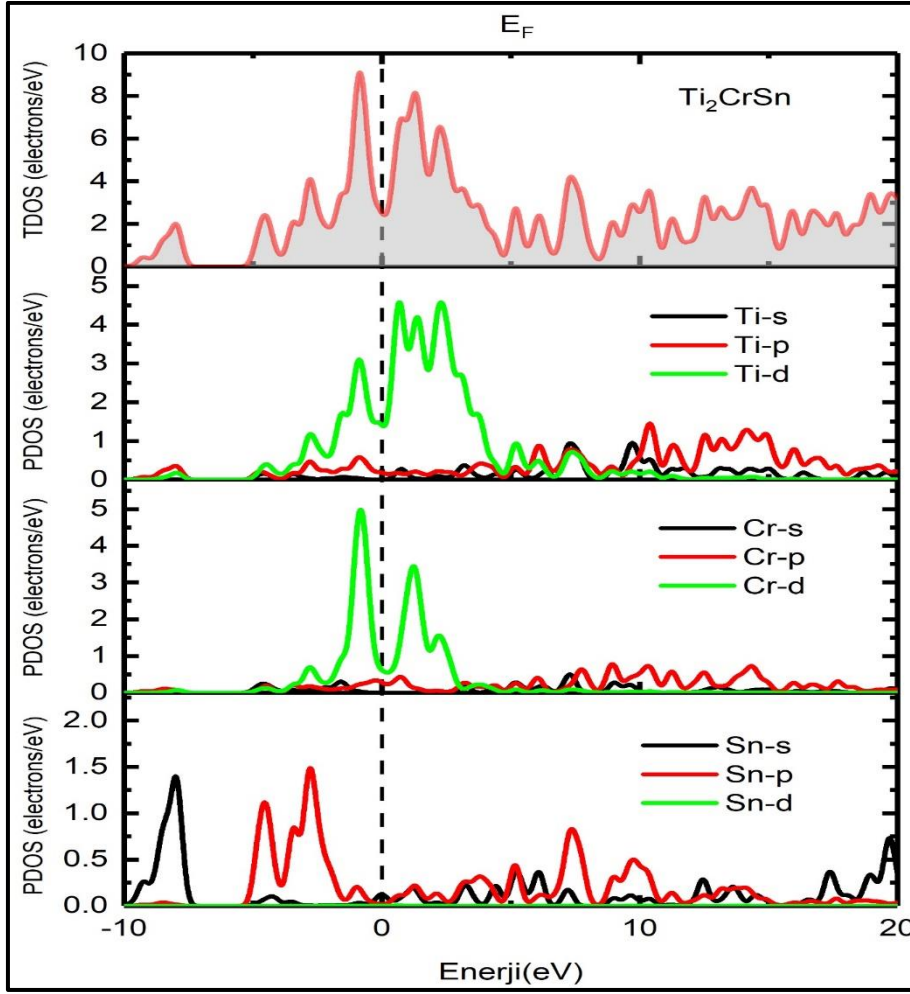
Elektronik bant yapıları ile toplam ve kısmi durum yoğunlukları hesaplamalarından, Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) tam Heusler alaşımlarının tamamının manyetik olmayan

(paramanyetik) ve metalik karakter sergilediği görüldü. Çalışılan tüm alaşımların Fermi enerji seviyesi dolaylarında bant boşluğuna sahip olmadığı, diğer bir ifade ile yasak enerji aralığı olmadığı gözlemlendi. Gorous ve arkadaşlarının 2023 yılında yaptıkları çalışmada, L_{21} yapıdaki Ti_2CrAl alaşımı için hesaplanan band yapı grafiklerinden metalik özellik gösterdiği bulunmuştur [17]. Ti_2CrAl alaşımının XA yapısında Zheng ve arkadaşları teorik olarak çizdirdikleri durum yoğunluğu eğrisinde ise hem spin aşağı hem de spin yukarı durumda bir bant aralığı gözlemlenmemiştir [18].

XA yapıdaki Ti_2CrSi alaşımının elektronik ve manyetik özellikleri Wang ve arkadaşları tarafından [20] teorik olarak incelenmiş ve spin aşağı durum için 0,43 eV, spin yukarı durum için ise 0,08 eV bant aralığı hesaplanmıştır [20]. Ti_2CrSi ve Ti_2CrGe alaşımlarının teorik olarak araştırıldığı diğer bir makalede L_{21} yapıda manyetik olmadığı bulunmuştur [21].

XA yapıdaki manyetik olmayan Ti_2CrGe ve Ti_2CrSn alaşımlarının termoelektrik özelliklerinin teorik araştırıldığı makalede [23], değerlik ve iletkenlik bantları arasında yaklaşık 0,25 eV'luk bir aralık olduğu hesaplanmıştır.

Jia ve arkadaşları [24] teorik incelemelerinde, XA yapıdaki Ti_2CrSn alaşımını ferromanyetik yarı iletken olarak belirlemiş (toplam manyetiklik sıfır) ve band aralığını 0.39 eV olarak hesaplamıştır [24]. Ayrıca bu makalede XA yapıdaki Ti_2CrSi ve Ti_2CrGe için band aralıkları 0,30 eV olarak bulunmuştur [24]. Deneysel bir başka çalışmada [25] XA yapıdaki Ti_2CrSn alaşımının mikroskobik morfoloji ve termoelektrik özellikleri incelenmiş ve 323 K ile 923 K sıcaklık aralığında p-tipi yarı iletken karakteristik sergilediği öne sürülmüştür.



Şekil 4.13. Ti_2CrSn Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi

Şekil 4.13. de Ti_2CrSn alaşımı için çizdirilen grafiklerden Fermi enerji seviyesinin alt tarafında bulunan 0 eV ile -2 eV enerji aralığındaki tepeye katkıyı Ti-d ile Cr-d az da olsa Sn-p orbitallerinin elektronları sağlar. -3 eV ile -5 eV aralığındaki tepeye Sn-p, Ti-d ve Cr-d elektronlarından katkı geldiği görülmektedir. -8 eV ile -10 eV aralığındaki son tepe Sn-s orbitallerinin elektronları ile kısmen Ti-p ve Ti-d orbitallerinin elektronlarından kaynaklanmaktadır. Fermi enerji seviyesinin üzerinde yaklaşık 0 ile 4 eV arasındaki tepeyi ağırlıklı olarak Ti-d, Cr-p ve Sn-p orbitallerinin elektronları sağlamaktadır. 5 eV ile 8 eV arasındaki geniş tepe Sn-p, Ti-d ve Ti-p orbitallerinin elektronları tarafından verilen katkılar tarafından oluşmaktadır. Hesaplanan $N(E_F)$ değeri Ti_2CrSn alaşımı için 2,52 elektron/eV'dur.

4.3. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Tam Heusler Alaşımlarının Manyetik Özellikleri

Çoğu Heusler bileşiklerinin manyetik özellikleri bakımından Bölüm 3. te bahsedilen SP kuralına uydukları bilinmektedir. Bu davranışla beraber tam Heusler alaşımlarında 12 spin aşağı bandı tamamıyla dolu olduğundan bu alaşımların manyetik momentleri $M_t = (Z_t - 24) \mu_B$ kuralı ile uyumludur. Ayrıca yarı Heusler alaşımlarında ise 9 spin aşağı bandı tamamen dolu olduğundan dolayı bu alaşımların toplam manyetik momentleri $M_t = (Z_t - 18) \mu_B$ kuralı ile uyumludur. Bu kuralda alaşımdaki değerlik elektronlarının toplam sayısı veya spin yukarı ve spin aşağı elektronlarının sayısının toplamı Z_t ($Z_t = N \uparrow + N \downarrow$) ile ifade edilmiştir [69-70]. Wang ve arkadaşları [14] $L2_1$ ve XA yapısındaki Titanyum bazlı tam Heusler alaşımları için yaptıkları çalışmada, SP kuralının $L2_1$ yapısında uygulanamayacağından bahsetmişlerdir. Qin, X., ve arkadaşları [21] ise Ti_2CrSi ile Ti_2CrGe alaşımlarının XA yapısı için $M_t = (Z_t - 18) \mu_B$ kuralı ile uyumlu olduğunu göstermişlerdir. Bu tez çalışmasında yer alan alaşımların SP kuralına uyumuna bakıldı.

Ti_2CrSi , Ti_2CrGe ve Ti_2CrSn tam Heusler alaşımları için değerlik elektron sayılarının toplamı (Z_t) hesaplanarak; $(2 \times 4) + 6 + 4 = 18$ değeri bulunmuştur. Alaşımdaki elementlerin valans elektronları orbitallere göre; Ti : $3d^2 4s^2$, Cr: $3d^5 4s^1$, Si : $3s^2 3p^2$, Ge : $4s^2, 4p^2$, Sn : $5s^2 5p^2$ şeklindedir. $M_t = (Z_t - 18)$ kuralı uygulandığında toplam manyetik momentin bu üç alaşım için sıfır olduğu bulunur. Bu değer daha önceki çalışmayla [21] uyumludur.

Ti_2CrAl , Ti_2CrGa ve Ti_2CrIn tam Heusler alaşımları için değerlik elektron sayılarının toplamı (Z_t) hesaplanarak; $(2 \times 4) + 6 + 3 = 17$ değeri bulunmuştur. Alaşımdaki elementlerin valans elektronları orbitallere göre; Ti : $3d^2 4s^2$, Cr: $3d^5 4s^1$, Al : $3s^2 3p^1$, Ga : $4s^2, 4p^1$, In : $5s^2 5p^1$ şeklindedir. $M_t = (Z_t - 18)$ kuralı uygulandığında toplam manyetik momentin bu üç alaşım için $-1 \mu_B$ olduğu bulunur. Eğer bir malzemenin toplam manyetik momenti negatif ise ferromanyetik değildir. Ancak bu malzeme ferrimagnetik ya da antiferromagnetik bir fazda olabilir.

Ti_2CrAl alaşımının XA yapısında Zheng ve arkadaşları [18] teorik olarak toplam manyetik momenti $-0,39 \mu_B$ hesaplamışlardır. Çizdirdikleri durum yoğunluğu eğrisinde ise hem spin aşağı hem de spin yukarı durumda bir bant aralığı gözlemlenmiştir [18].

Yapılan hem deneysel hem de teorik bir çalışmada XA ve L₂₁ yapıdaki Ti₂CrGa alaşımının, L₂₁ yapıda daha kararlı ve toplam manyetiklik değerinin sıfır olduğu gösterilmiştir [19].

Literatürde Castep kodu kullanılarak Ti₂CrIn alaşımının yük yoğunluğu farkı [110] yönü boyunca hesaplanarak çizdirilmiş ve L₂₁ yapının kimyasal bağlarının XA yapıya göre daha güçlü olduğu görülmüştür [14]. Bu nedenle de L₂₁ yapının oluşumunun tercih edildiği sonucuna varılmıştır [14]. Ancak Li ve arkadaşlarının [22] farklı bir yöntemle yaptığı çalışmada Ti₂CrGe alaşımının XA yapıda daha kararlı olduğu ve toplam manyetik momentinin sıfır olduğu hesaplanmıştır.

4.4. Ti₂CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) tam Heusler Alaşımlarının Elastik Özellikleri

Katı malzemelerin fiziksel, mekaniksel özelliklerinin en belirleyici özelliklerinden birisi de elastik sabitlerdir (C_{ij}). Fiziksel ve mekanik kararlılıkla ilgili önemli bilgiler içeren elastik sabitler aynı zamanda malzemelerin sertliği, kararlılığı, erime noktası, öz ısısı, genleşme özellikleri hakkında bilgiler edinilmesini sağlar.

Cu₂MnAl yapısında Fm-3m tipi kristal düzeninde, kübik simetrik yapısında birleşen Heusler alaşımlarının C_{11} , C_{12} ve C_{44} cinsinden üç tane elastik sabiti hesaplamalarından mekaniksel ve fiziksel özellikleri belirlenebilmektedir. Castep programında GGY yaklaşımı ile Ti₂CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) tam Heusler alaşımlarının elastik özellikleri belirlendi. C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri Bölüm 3’de yer alan Eş. 3.10’daki matris hesabından gerçekleştirildi. Bunun için daha önce yakınsama testlerinden elde edilen k-noktaları 12x12x12 ve kesilim enerjisi 600 eV olarak alındı. Ayrıca toplam enerji için 1×10^{-6} eV/atom, kuvvet için 0,01eV/Å, maksimum stres için 0,02 GPa ve maksimum atomik yer değiştirme için 1×10^{-4} Å kriterleri kullanılarak, maksimum zorlanma genliği 0,003 alındı, herbir zorlanma için dört farklı adım uygulandı. Programda, birim hücreye küçük zorlanma (0,003) işlemleri uygulayarak ve bu zorlanmalara karşılık gelen enerjileri ve zorları hesaplayarak elastik sabitleri elde edildi.

Hesaplanan C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri Çizelge 4.4’da verildi. Çizelge 4.4’da verilen elastik sabitleri incelendiğinde C_{11} , C_{12} ve C_{44} değerlerinin en yüksek olduğu malzemenin Ti₂CrSi alaşımını olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) tam Heusler alaşımlarının elastik sabitleri (C_{11}, C_{12} ve C_{44} ; GPa)

Malzeme	Referanslar	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Ti_2CrAl	Bu çalışma	197,37	109,74	36,66
Ti_2CrGa	Bu çalışma	191,70	116,36	44,21
Ti_2CrIn	Bu çalışma	168,28	111,37	18,30
Ti_2CrSi	Bu çalışma	209,80	131,67	77,08
	Ref. [21]	213,6	138,1	90,7
Ti_2CrGe	Bu çalışma	202,14	129,53	68,04
	Ref. [21]	202,5	127,7	76,1
Ti_2CrSn	Bu çalışma	173,70	113,04	39,01

Born kararlılık kriterleri için; Çizelge 4.4’da verilen değerlerden ve Eş. 3.11’den Eş. 3.14’e kadar olan denklemlerden yararlanıldı. Buna göre çalışılan tüm Heusler alaşımlarının, Born kararlılık kriterlerini sağladığı ve mekanik olarak kararlı bir yapıda olduğu anlaşıldı. Ti_2CrSi ve Ti_2CrGe için elde edilen sonuçların, literatürde yer alan Qin, X., & Yang, X [21] yapmış oldukları çalışmayla oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.5. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) alaşımlarının Bulk modülü (B, GPa), Kayma (Shear) modülü (G, GPa), Bulk modülünün Kayma modülüne oranı (B/G) ve Young modülü (E, GPa), Poisson’s oranı (ν), elastik anizotropi faktörü (A) ve Vicker’s sertlik değerleri (Hv GPa)

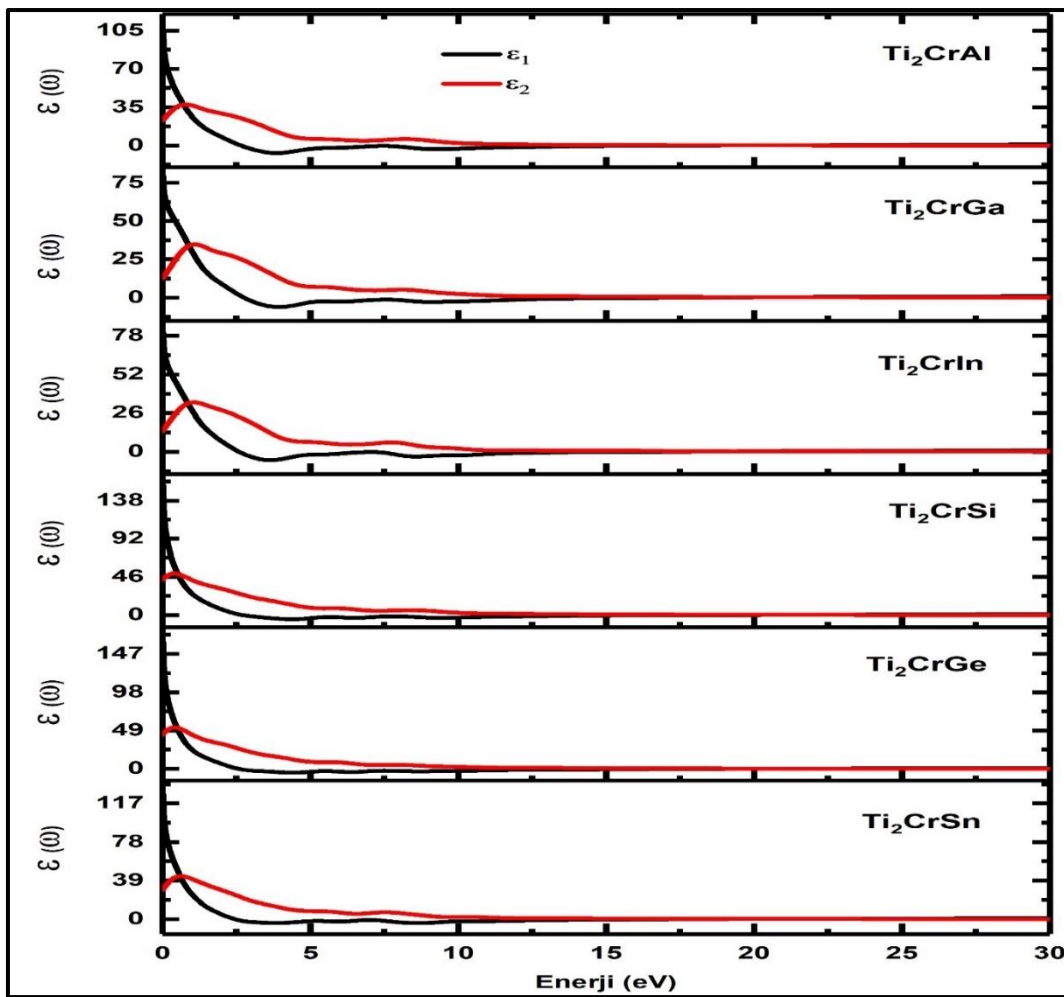
Malzeme	Referans	B	G	B/G	E	ν	A	Hv (GPa)
Ti_2CrAl	Bu çalışma	138,95	39,37	3,52	107,92	0,37	0,83	2,95
	Ref[17]	141	-	-	-	-		
Ti_2CrGa	Bu çalışma	141,47	41,46	3,41	113,32	0,36	1,17	3,18
Ti_2CrIn	Bu çalışma	130,34	21,85	5,96	62,10	0,42	0,64	1,07
Ti_2CrSi	Bu çalışma	157,71	58,68	2,68	156,61	0,33	1,97	5,34
	Ref[21]	163,2	69,5	2,35	-	0,31		
Ti_2CrGe	Bu çalışma	153,73	52,88	2,90	142,32	0,34	1,87	4,53
	Ref[21]	152,7	60,6	2,52	-	0,32		
Ti_2CrSn	Bu çalışma	133,26	35,27	3,77	97,24	0,37	1,28	2,52

Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) alaşımlarının Bulk modülü (B, GPa), Kayma (Shear) modülü (G), Bulk modülünün Kayma modülüne oranı (B/G) ve Young modülü (E), Poisson's oranı (σ), elastik anizotropi faktörü (A) ve Vicker's sertlik değerleri (H_v) Bölüm 3'de yer alan eşitlikler kullanılarak hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.5'de listelendi. Bu çalışmada Bulk modülü en büyük olan malzeme Ti_2CrSi 'dir. Bu malzeme diğerlerine göre daha az sıkıştırılabilir. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) malzemeleri arasında Bulk modülü $Ti_2CrSi > Ti_2CrGe > Ti_2CrGa > Ti_2CrAl > Ti_2CrSn > Ti_2CrIn$ şeklindedir.

Kayma modülü diğer adı ile Shear modülü (G), tersinir deformasyonlara ve kesme stresine karşı gösterilen direncin bir göstergesidir. Bu malzemeler için hesaplanan Shear modülü değerleri büyüklük sırasına göre $Ti_2CrSi > Ti_2CrGe > Ti_2CrGa > Ti_2CrAl > Ti_2CrSn > Ti_2CrIn$ şeklindedir. Bu tezde çalışılan malzemelerin B/G oranlarının 1,75'ten büyük olduğu çizelge 4.5'de görülmektedir. Dolayısıyla bu malzemeler sünek davranış göstermektedir. Young modülü (E), malzemenin sertliğinin göstergesidir. Young değeri (E) ne kadar büyük ise malzemenin o derece sert olduğu hakkında bilgi sahibi olunur. Bu tezde çalışılan malzemeler arasında en sert olan Ti_2CrSi 'dir. Young modülü değerlerine göre, sertlik sıralaması ise $Ti_2CrSi > Ti_2CrGe > Ti_2CrGa > Ti_2CrAl > Ti_2CrSn > Ti_2CrIn$ şeklindedir. Hesaplanan Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) tam Heusler alaşımlarında Poisson oranı (σ) değerleri sırasıyla 0,37, 0,36, 0,42, 0,33, 0,34, 0,37 değerinde bulundu. Bu değerler malzemelerin metalik bağlı olduğunu göstermektedir. Literatürdeki çalışmalara oldukça uyumlu olduğu görülmektedir [86-88]. Ayrıca hesaplanan değerler 1/3' den büyük olduğu için malzemelerin sünek davranışı bir kez daha doğrulanmıştır. Anizotropi faktörü (A) ise elastik anizotropi derecesinin bir ölçüsüdür. Hesaplanan malzemenin anizotropi faktörünün değeri 1 (bir) ise bu malzeme elastik olarak izotropiktir. Eğer 1 (bir) den farklı ise malzeme elastik olarak izotropik değildir. Bu çalışmada Eşitlik 3.23'den hesaplanan bu değerler 0,83 (Ti_2CrAl), 1,17 (Ti_2CrGa), 0,64(Ti_2CrIn), 1,97(Ti_2CrSi), 1,87(Ti_2CrGe), 1,28(Ti_2CrSn) şeklindedir ve 1'e (bir) eşit değildir. Dolayısıyla incelenen alaşımların tümü anizotropiktir. Eşitlik 3.24'den hesaplanan ve Çizelge 4.5'de verilen Vickers sertlik değerlerinin büyüklük sıralamaları $Ti_2CrSi > Ti_2CrGe > Ti_2CrGa > Ti_2CrAl > Ti_2CrSn > Ti_2CrIn$ şeklindedir. C_{44} değeri büyük olan malzeme, en büyük sertlik değerine sahiptir.

4.5. Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) Tam Heusler Alaşımlarının Optik Özellikleri

Alaşımların optik özelliklerini hesaplamak için Bölüm 3’de tanımlanan Eş.3.25’den Eş. 3.31’e kadar denklemlerden yararlanıldı. Bunun için Castep yazılımı kullanılarak; GGY yaklaşımı altında, daha önce yakınsama testlerinden elde edilen kesilim enerjisi 600 eV ve k-noktaları 12x12x12 olarak alındı. Ayrıca toplam enerji için 1×10^{-6} eV/atom, kuvvet için $0,01 \text{ eV/Å}$, maksimum stres için 0,02 GPa ve maksimum atomik yer değiştirme için 1×10^{-4} Å kriterleri kullanıldı.

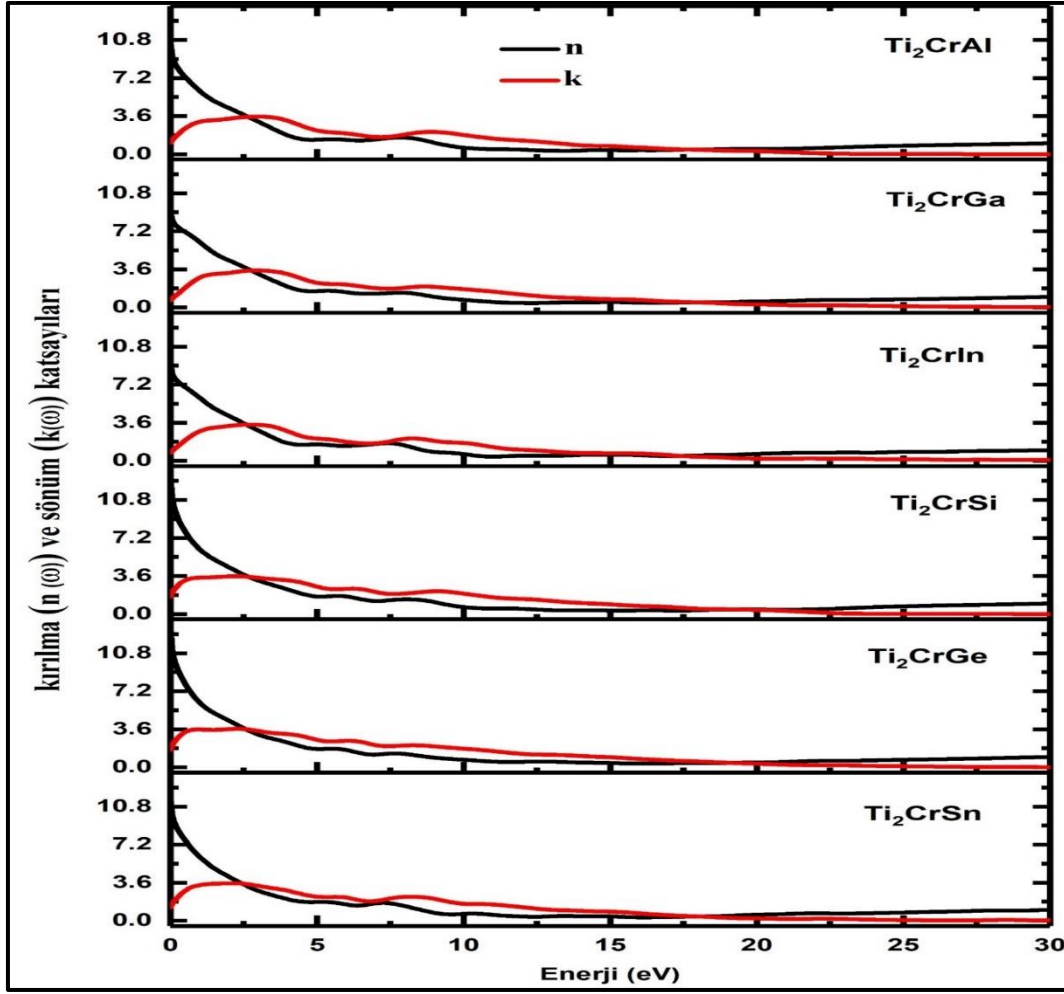


Şekil 4.14. Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) için hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları

Optik özelliklerin belirlenmesi aşamasında ilk olarak kübik yapıdaki Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) bileşiklerinin normal metalik yapıya sahip dielektrik fonksiyonunun sanal ($\epsilon_2(\omega)$) ve gerçek ($\epsilon_1(\omega)$) bileşenlerinin foton enerjisine (30 eV ta kadar) bağlı olarak [100] yönünde hesaplanması sağlandı. Bir kristalin elektronik bant yapısına bağlı olan dielektrik

fonksiyonunun optik spektroskopi aracılığıyla incelenmesi ve katıdaki genel bant davranışının gözlemlenmesinde etkili bir araçtır.

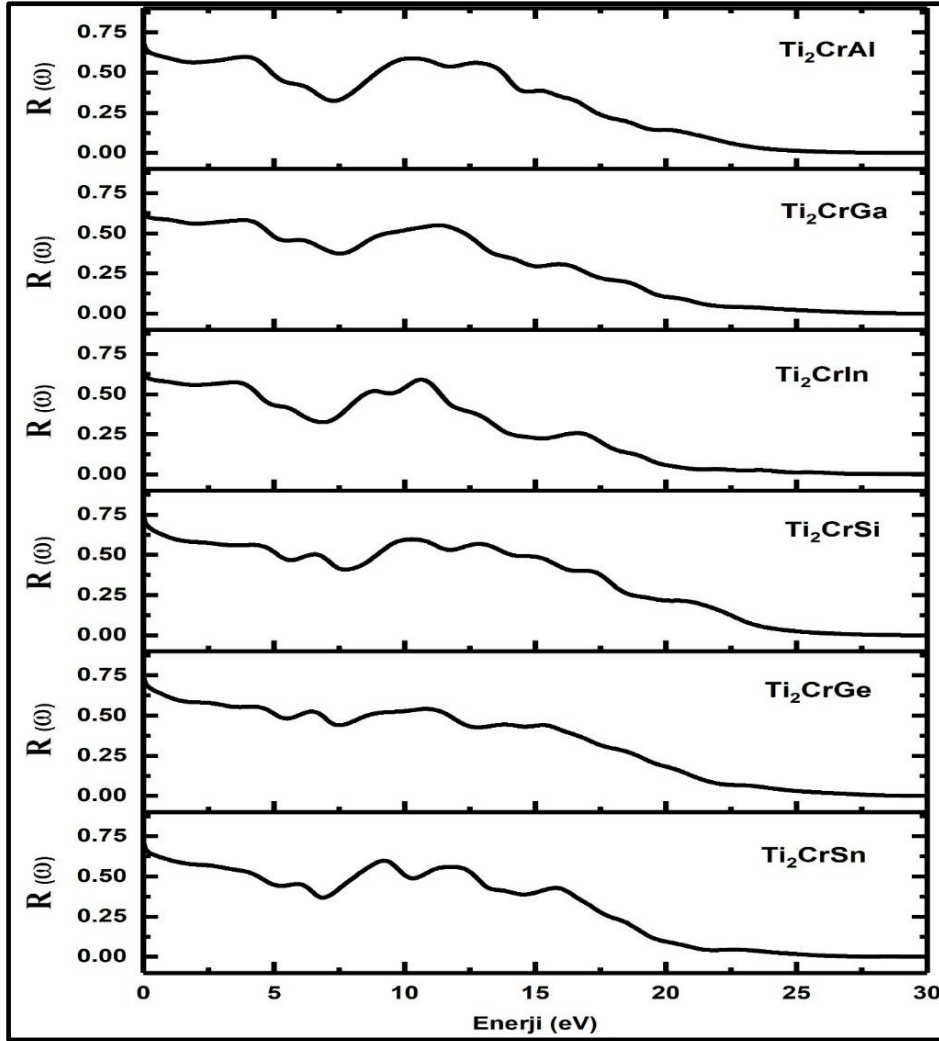
Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Heusler alaşımları için GGY yaklaşımları ile hesaplanan değerler sırasıyla Şekil 4.14'de çizdirilerek belirtildi. Bileşiklerin tümünde ($\epsilon_1(\omega)$) 'in sıfır altındaki değerine denk gelen foton enerjisi değerleri yaklaşık 5 eV ile 10 eV aralığında bulunur. Bileşiklerdeki dielektrik özelliğin görüldüğü bölgeler ($\epsilon_1(\omega)$) 'in sıfırdan büyük olduğu değerlerdir. Hesaplanan statik dielektrik sabiti $\epsilon_1(0)$; Ti_2CrAl için 109.81, Ti_2CrGa için 81.90, Ti_2CrIn için 82.91, Ti_2CrSi için 164.38, Ti_2CrGe için 170.91, Ti_2CrSn için 131.98 olarak hesaplanmıştır. Dielektrik fonksiyonundaki sanal kısma ($\epsilon_2(\omega)$) ait tepe bölgeleri kristaldeki elektronların iletkenlik bandı ve değerlik bandı arasında yer alan doğrusal optik geçişi tanımlamaktadır. Tepeler tezde çalışılan bileşiğe ait elektronik durum yoğunluğu eğrisindeki yoğunluk olasılığına ait en yüksek değerlere karşılık gelir ve malzemedeki enerji soğurulmasını temsil eder. Şekil 4.14'deki $\epsilon_2(\omega)$ grafikleri genel olarak benzer bir eğilim göstermektedir ve düşük enerjilerde (yaklaşık 5 eV'a kadar) tepeler mevcuttur. Bu ise alaşımların belirli enerji aralıklarında ışık soğurma kapasitesine işaret eder. Çalışılan alaşımlarda hem $\epsilon_1(\omega)$ hemde $\epsilon_2(\omega)$ düşük enerjilerde yüksek değerlere sahiptir, bu da bu malzemenin düşük enerjilerde iyi bir ışık soğurucu olduğunu ve belirli frekanslarda yüksek polarizasyona sahip olduğunu gösterir. Sonuçlar bu alaşımların optoelektronik uygulamalarda kullanım potansiyeline sahip olabileceğinin bir göstergesidir.



Şekil 4.15. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Heusler alaşımları için hesaplanan kırılma ve sönüm değerleri

Kırılma indisleri ve sönüm katsayıları gibi parametreler, özellikle iletişim teknolojilerinde, optik sensörlerde ve lazer uygulamalarında kritik bir öneme sahiptir. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Heusler alaşımları için kırılma indisleri $n(\omega)$, foton enerjisine bağlı olarak hesaplandı ve Şekil 4.15’ de verildi. Bu şekilden her üç bileşiğinde kırılma indislerinin, foton enerjisinin yaklaşık 5 eV değerine kadar azalma gösterdiği anlaşılmaktadır. Kırılma indisi, bir ışığın malzeme içindeki aldığı yol ile boşlukta aldığı yol arasında bağıntı kuran bir niceliktir. Kırılma indisinin 1’den küçük olamayacağı gerçeği, hesaplanan bu değerlerin doğruluğunu kanıtlar. 15 eV’tan sonraki yüksek enerjilerde eğrilerin tepe göstermemesi, bu enerji sınırının ötesinde çalışılan bileşiklerin şeffaflığını kaybettiğinin ve yüksek enerjiye sahip fotonları soğurduğunun bir göstergesidir. Sıfır frekans değerinde hesaplanan kırılma indisi $n(0)$ değerleri Ti_2CrAl için 9.33, Ti_2CrGa için 8.29, Ti_2CrIn için 8.28, Ti_2CrSi için 11.07, Ti_2CrGe için 11.24 ve Ti_2CrSn için 10.10 değerleri bulundu.

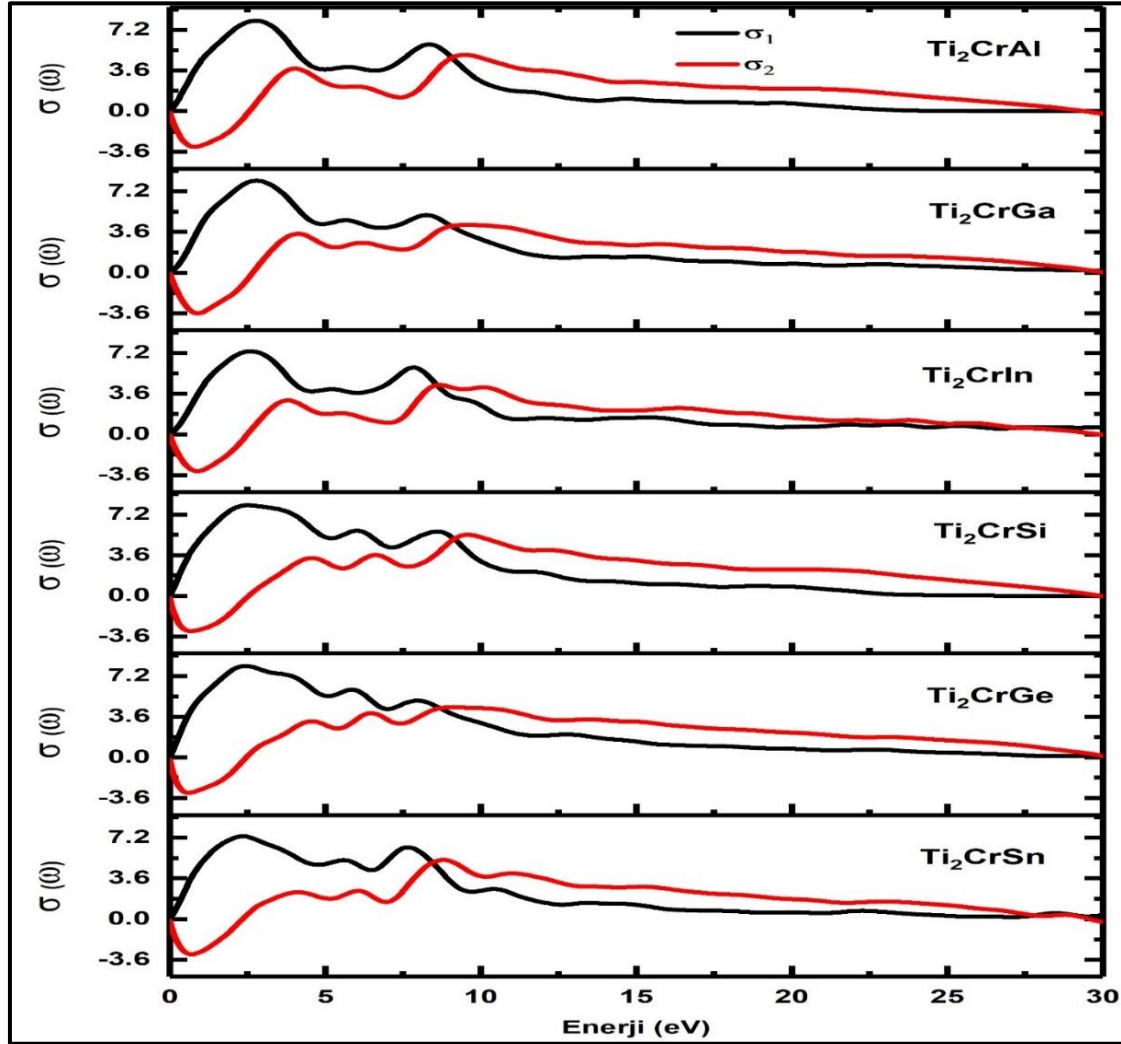
GGY ile hesaplanan Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Heusler alaşımlarına ait foton enerjisiyle değişen sönüm katsayıları $k(\omega)$ Şekil 4.15' de verildi. Bu Őekillerden bütün bileşiklerin hesaplanan sönüm katsayılarının yaklaşık 0 eV ile 15 eV foton enerji aralığı, sönüm bölgesine karşılık geldiği anlaşılmaktadır. Sönüm katsayısının frekansla artış değeri maksimum 3 eV'a kadar olmuş daha sonra azalma göstermiştir.



Şekil 4.16. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Heusler alaşımları için hesaplanan yansıtıcılık değerleri

Bir malzemenin üzerine gelen ışığın ne kadarının geri yansıtıldığının bir lus olan yansıtıcılık değerleri $R(\omega)$, Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Heusler alaşımları için foton enerjisine bağlı olarak hesaplandı ve Şekil 4.16' de verildi. $R(0)$ da yansıtıcılık değerleri Ti_2CrAl için 0.68, Ti_2CrGa için 0.64, Ti_2CrIn için 0.65, Ti_2CrSi için 0.73, Ti_2CrGe için 0.74 ve Ti_2CrSn için 0.70 değerleri bulundu. Genellikle $R(\omega)$ değerleri düşük enerjilerde yüksek değerlere sahip olur. Metalik zellik gösteren çalışılan alaşımlar beklenildiği gibi yüksek

yansıtıcılık göstermişlerdir. Çünkü metalik malzemelerdeki serbest elektronlar gelen ışığı büyük ölçüde geri yansıtılmaktadır.



Şekil 4.17. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Heusler alaşımları için hesaplanan optik iletkenlik değerleri

Malzemenin belirli bir enerji aralığındaki davranışını anlamak için kritik öneme sahip optik iletkenlik değerleri, elektronik ve fotonik cihazlar için tasarım sürecinde önemli girdiler sağlamaktadır. Optik iletkenlik bir malzemenin izin verilen bantlar arası optik geçişlerini tespit etmek için kullanılır. Bunun için malzeme üzerine bir elektromanyetik dalgı (ışık) düşürülür. Işık malzemedeki serbest ya da bağılı elektronları harekete geçirir ve böylece optik iletkenlik olarak ölçülebilen bir yanıt oluşturulur. Ayrıca optik iletkenlik, yeterli foton enerjisinde ısıl iletimin gerçekleşeceğinin bir göstergesidir.

Optik iletkenlik ($\sigma(\omega)$) dielektrik fonksiyonla ($\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$) ilişkilidir. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) Heusler alaşımları için optik iletkenlik değerleri $\sigma(\omega)$, foton enerjisine bağlı olarak hesaplandı ve Şekil 4.17' de verildi. Çalışılan alaşımların 0 eV ile 15 eV aralığında birkaç maksimum ve minimuma sahip geniş bir optik iletkenlik değeri vardır. Alaşımlar iletken olduğundan (elektronik yapıda bant boşluğu olmadığından) optik iletkenlik Şekil 4.17'de görüldüğü gibi sıfır foton enerjisinde sıfır değerini almaktadır. Bu sonuç ise teorik hesaplamalarımızın doğruluğunu garanti etmektedir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde, Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) tam Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, manyetik, elastik ve optik özellikleri; yoğunluk fonksiyonel teorisine (YFT) göre genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) kullanılarak yapıldı. Çalışılan malzemelerin Castep programında yapılan hesaplamalara göre çalışılan bu tam Heusler alaşımlarının $L2_1$ (uzay grubu $Fm-3m$) yapı ve Cu_2MnAl tipinde diğer kristal yapılara göre daha kararlı olduğu bulundu. $L2_1$ yapıdaki Heusler alaşımlarının denge durumundaki örgü sabitleri Ti_2CrAl alaşımı için 6,22 Å; Ti_2CrGa alaşımı için 6,19 Å; Ti_2CrIn alaşımı için 6,41 Å; Ti_2CrSi alaşımı için 6,09 Å; Ti_2CrGe alaşımı için 6,16 Å; Ti_2CrSn alaşımı için 6,40 Å olarak hesaplandı. Örgü sabitlerinin büyüklük ilişkisi $Ti_2CrIn > Ti_2CrSn > Ti_2CrAl > Ti_2CrGa > Ti_2CrGe > Ti_2CrSi$ şeklinde değiştiği bulundu. Bulk modülü değerleri ise Ti_2CrAl alaşımı için 138.95 GPa, Ti_2CrGa alaşımı için 141.47 GPa, Ti_2CrIn alaşımı için 130.34 GPa, Ti_2CrSi alaşımı için 157.71 GPa, Ti_2CrGe alaşımı için 153.73 GPa, Ti_2CrSn alaşımı için 133.26 GPa değerlerinde hesaplandı. Literatürdeki çalışmalarla oldukça uyumlu olan Bulk modüllerinin birbirleri arasındaki ilişki ise $Ti_2CrIn < Ti_2CrSn < Ti_2CrAl < Ti_2CrGa < Ti_2CrGe < Ti_2CrSi$ şeklindedir. Çalışılan alaşımların, örgü sabiti değerleri arttığında Bulk modülü değerlerinin azaldığı gözlemlendi.

Elde edilen bu örgü sabiti değerleri alaşımların elektronik özelliklerini hesaplarken kullanıldı. Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) tam Heusler alaşımlarının elektronik bant yapıları grafiklerinden, Fermi enerji seviyesi dolaylarında bant boşluğuna, diğer bir ifade ile yasak enerji aralığına sahip olmadığı gözlemlendi. Dolayısıyla alaşımların tamamının metalik özellik sergilediği sonucuna varıldı. Ayrıca elektronik bant yapısına, alaşımda bulunan elementlerin elektronlarının katkısını görebilmek için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri çizdirildi. Çizdirilen grafiklerden Ti ve Cr atomlarının d-orbitallerinin Fermi seviyesindeki ($E_F=0$) elektronik özelliklere büyük katkıda bulunduğu anlaşıldı.

Manyetik özellikleri bakımından Castep programı ile yapılan hesaplamalarda Ti_2CrZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) tam Heusler alaşımlarının toplam manyetik momentlerinin hepsi 0 μB olarak bulundu ve paramanyetik özellik gösterdiği sonucuna varıldı. Slater Pauling kuralına göre toplam manyetik momentleri $Ti_2CrAl, Ti_2CrGa, Ti_2CrIn$ alaşımları için -1 μB ; $Ti_2CrSi, Ti_2CrGe, Ti_2CrSn$ alaşımları ise 0 olarak hesaplandı.

Malzemelerin elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) hesaplanarak kararlılık şartını sağladıkları görüldü. Aynı zamanda C_{44} değeri en büyük olan malzemenin Vickers sertlik değeri büyük olacağından malzemenin sertlik sıralaması $Ti_2CrSi > Ti_2CrGe > Ti_2CrGa > Ti_2CrAl > Ti_2CrSn > Ti_2CrIn$ şeklinde bulundu. Young modülü değerlerine göre de, sertlik sıralaması yine aynı şekilde olduğu anlaşıldı. Bulk modülü (B), Kayma modülü (G), Young modülü (E) ve Bulk modülünün Kayma modülüne oranı (B/G), Poisson's oranı (σ) hesaplandı. Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) alaşımlarının (B/G) oranları; 3.52, 3.41, 5.96, 2.68, 2.90, 3.77 olarak bulundu. B/G oranları 1.75' den büyük olduğu için çalışılan alaşımların sünek malzeme olduğu sonucuna ulaşıldı. Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) tam Heusler alaşımlarında Poisson oranı (σ) değerleri 0.37, 0.36, 0.42, 0.33, 0.34, 0.37 olarak bulundu. Bu sonuca göre ise bu alaşımların metalik bağlı malzemeler sınıfına girdiği anlaşıldı. Ayrıca hesaplanan değerler 1/3' den büyük olduğu için sünek malzemeler olduğu tekrar görüldü.

Son olarak alaşımların optik özellikler için; dielektrik fonksiyonu ($\epsilon(\omega)$), kırılma indisi $n(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$, yansıtma $R(\omega)$ ve optik iletkenlik ($\sigma(\omega)$) durumları hesaplandı. Çalışılan alaşımlarda dielektrik fonksiyonunun hem gerçekte ($\epsilon_1(\omega)$) hem de sanal ($\epsilon_2(\omega)$) bileşenlerinin düşük enerjilerde yüksek değerlere sahip olduğu bulundu. Buna göre bu alaşımlar düşük enerjilerde iyi ışık soğurucu malzemelerdir ve optoelektronik uygulamalarda kullanım potansiyeline sahiptirler. Ti_2CrZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) alaşımlarının $n(0)$ kırılma indisi değerleri 8,28 ile 11,24 aralığında hesaplandı. Sönüm katsayısının ($k(\omega)$) frekansla maksimum 3 eV'a kadar artış gösterdiği çizdirilen grafiklerden anlaşılmaktadır. Metalik özellik gösteren bu alaşımların hesaplanan yansıtma değerleri ($R(\omega)$) beklenildiği gibi yüksek çıkmıştır. Malzemenin izin verilen bantlar arası optik geçişlerini tespit etmek için kullanılan optik iletkenlik ($\sigma(\omega)$) aralığı çalışılan alaşımlar için 0-15 eV arasında hesaplandı.

KAYNAKLAR

1. Heusler, F. (1903). Über magnetische manganlegierungen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5, 217-219.
2. Heusler, F. and Take, E. (1912). The nature of the Heusler alloys. *Transactions of the Faraday Society*, 8, 169-184.
3. Felser, C. and Hirohata, A. (2015). *Heusler alloys*. Berlin: Springer, 225-226.
4. Graf, T., Felser, C. and Parkin, S. S. (2011). Simple rules for the understanding of heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 39(1), 1-50.
5. Bainsla, L. and Suresh, K. G. (2016). Equiatomic quaternary Heusler alloys: A material perspective for spintronic applications. *Applied Physics Reviews*, 3(3), 24-45.
6. Sanvito, S., Oses, C., Xue, J., Tiwari, A., Zic, M., Archer, T. and Curtarolo, S. (2017). Accelerated discovery of new magnets in the Heusler alloy family. *Science Advances*, 3, e1602241.
7. Galanakis, I., Mavropoulos, P., & Dederichs, P. H. (2006). Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(5), 765.
8. Kurtulus, Y., Dronskowski, R., Samolyuk, G. D. and Antropov, V. P. (2005). Electronic structure and magnetic exchange coupling in ferromagnetic full heusler alloys. *Physical Review B*, 71(1), 014425.
9. Wernick, J. H., Hull, G. W., Geballe, T. H., Bernardini, J. E. and Waszczak, J. V. (1983). Superconductivity in ternary Heusler intermetallic compounds. *Materials Letters*, 2(2), 90-92.
10. Masumoto, H. and Watanabe, K. (1972). New compounds of the Clb, Cl types of RhMnSb, IrMnSn and IrMnAl, New L21 (Heusler) type of Ir₂MnAl and Rh₂MnAl alloys, and magnetic properties. *Journal of the Physical Society of Japan*, 32(1), 281-281.
11. Noky, J., Zhang, Y., Gooth, J., Felser, C. and Sun, Y. (2020). Giant anomalous hall and nernst effect in magnetic cubic Heusler compounds. *NPJ Computational Materials*, 6(1), 77.
12. Kübler, J., William, A. R. and Sommers, C. B. (1983). Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Physical Review B*, 28(4), 1745-1755.
13. Wurmehl, S., Kandpal, H. C., Fecher, G. H. and Felser, C. (2006). Valence electron rules for prediction of half-metallic compensated-ferrimagnetic behaviour of Heusler compounds with complete spin polarization. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(27), 6171.

14. Wang, X., Cheng, Z., Yuan, H. and Khenata, R. (2017). L2 1 and XA ordering competition in titanium-based full-Heusler alloys. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(44), 11559-11564.
15. Ma, J., He, J., Mazumdar, D., Munira, K., Keshavarz, S., Lovorn, T. and Butler, W. H. (2018). Computational investigation of inverse Heusler compounds for spintronics applications. *Physical Review B*, 98(9), 094410.
16. Goraus, J., Czerniewski, J., Prusik, K. and Fijałkowski, M. (2021). Structural, magnetic, and electronic properties of Ti₂CrAl. *Journal of Alloys and Compounds*, 867, 159078.
17. Goraus, J., Grelska, J., Kubacki, J., Czerniewski, J., Barylski, A., Zając, M. and Prusik, K. (2023). Which crystal structure is present on the surface of Ti₂CrAl compound—a deduction from electronic structure measurements and calculations. *Surface Science*, 733, 122288.
18. Zheng, N. and Jin, Y. (2012). Band-gap and Slater–Pauling rule in half-metallic Ti₂-based Heusler alloys: A first-principles study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(19), 3099-3104.
19. Zhang, X. J., Liu, Z. H., Zhang, Y. J., Liu, H. Y., Liu, G. D., Cui, Y. T. and Ma, X. Q. (2016). Theoretical and experimental study of the phase formation for Ti₂YAl and Ti₂Y'Ga (Y= Co, Fe; Y'= Cr, Fe). *Intermetallics*, 73, 26-30.
20. Wang, L. and Jin, Y. (2015). A spin-gapless semiconductor of inverse Heusler Ti₂CrSi alloy: First-principles prediction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 385, 55-59.
21. Qin, X. and Yang, X. (2023). Theoretical design of Ti₂-based magnetic shape memory alloys from first-principles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 170, 876.
22. Li, J., Zhang, Z., Lu, Z., Xie, H., Fang, W., Li, S. and Yin, F. (2015). The strain induced band gap modulation from narrow gap semiconductor to half-metal on Ti₂CrGe: A first principles study. *AIP Advances*, 5(11) 117225.
23. Li, J., Li, J., Zhang, Q., Zhang, Z., Yang, G., Ma, H. and Yin, F. (2016). The thermoelectric properties of predicted semiconducting Ti₂CrGe and Ti₂CrSn: A first principles study. *Computational Materials Science*, 125, 183-187.
24. Jia, H. Y., Dai, X. F., Wang, L. Y., Liu, R., Wang, X. T., Li, P. P. and Liu, G. D. (2014). Doping effect on electronic structures and band gap of inverse Heusler compound: Ti₂CrSn. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 367, 33-39.
25. Yu, G., Song, S., Ren, Y., Guo, J., Yan, L., Lu, Z. and Shen, J. (2021). Study on enhancing the thermoelectric properties of Ti₂CrSn alloys. *Metals*, 11(10), 1503.
26. Vanhoof, V. (2006). *Density functional theory studies for transition metals: Small (Fe, Co)-clusters in fcc Ag, and the spin density wave in bcc chromium*. PHD. Thesis, Katholieke Universiteit Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, 9-16.

27. Soyalp, F. (2006). *Yoğunluk fonksiyonel teorisi ile bazı bileşiklerin elektronik yapılarının ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7-25.
28. Born, M. and Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484.
29. Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, 9-16. 44. Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Newyork: Saunders College Publishing, 421-509.
30. Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part 1. theory and methods. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 89-110.
31. Fock, V. (1930). Naheerungsmethode zur lösung des quatenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61, 126-148.
32. Atkins, P. and Friedman, R. (1997). *Molecular quantum mechanics*. New York: Oxford University Pres, 234-236.
33. 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. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2), 73-79.
34. Fermi, E. (1927). Statistical method to determine some properties of atoms. *Rendiconti Accademia Nazionale dei Lincei*, 6, 602-607.
35. Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136, 864-871.
36. Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140, 1133-1138.
37. Slater, J. C. (1930). Note on Hartree's method. *Physical Review*, 35(2), 210.
38. Zhang, N. i Cheni, F. Y. and Wui, X. Q. (2015). Global optimization and oxygen dissociation on polyicosahedral Ag₃₂Cu₆ core-shell cluster for alkaline fuel cells. *Scientific Reports*, 5(11984), 1-12.
39. 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, 17-27.
40. Perdew, J. P. and Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048.
41. Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-3870.
42. Ceperley, D. M. and Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7), 566-569.

43. Hedin, L. and Lundqvist, B. I. (1971). Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4(14), 2064.
44. Hedin, L. and Lundqvist, S. (1972). On local density schemes. *Le Journal de Physique Colloques*, 33(C3), C3-73
45. Perdew, J. P. and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244.
46. Zhang, Y. and Yang, W. (1998). Comment on “generalized gradient approximation made simple”. *Physical Review Letters*, 80(4), 890.
47. Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098.
48. Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822.
49. Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. (1988). Development of the colle-salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785.
50. Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., and Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11), 6671
51. Aydoğan Ő., (2014), *Katıhal fiziği*. Ankara: Nobel Yayın Evi, 18-51.
52. Kőrkcőr, C. (2016). *Bazı ikili bileŐiklerde yőrsek basınç altında yapısal faz dőrniŐmeleri ve dőrniŐm mekanizmasının incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 12-36.
53. Heusler, O. (1934). Crystal Structure and Ferromagnetism of the Mn-Al-Cu Alloys. *Annalen der Physik*, 19, 155-201.
54. Potter, H. H. (1928). The X-ray structure and magnetic properties of single crystals of heusler alloy. *Proceedings of the Physical Society*, 41(1), 135.
55. Bradley, A.J. and Rodgers, J. W. (1934). The crystal structure of the heusler alloys. *Proceedings of the Royal Society London Series A*, 144(852), 340-359.
56. Johnston, G. B., Hall, E. O. J. (1968). *Studies on the heusler alloys- I. Cu₂MnAl and associated structures*. *Physical Chemistry Journal*, 29, 193.
57. Özmen, T. (2012). *Co₂MnAl_{1-x}Sn_x heusler alaşımlarının manyetik özelliklerinin belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 4-8.
58. Wang, X., Cheng, Z., Yuan, H. and Khenata, R. (2017). L2 1 and XA ordering competition in titanium-based full-Heusler alloys. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(44), 11559-11564

59. Güleşçi, Y. (2023). *Ti₂YTl (Y=Ir, Rh) ve Ti₂RuZ (Z=Tl, Al) Heusler Alaşımlarının yapısal, elektronik, manyetik ve elastik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-19.
60. Serway R. A., Beichner R. J. (2007). *Fen ve mühendislik için fizik 2, Elektrik ve manyetizma – ışık ve optik*. Ankara: Palme Yayıncılık, 958-963.
61. Ekinci, F. (2011), *Kübik yapıdaki Fe₂YSi (Y=Co, Cr, Mn ve Ni) heusler bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-28.
62. Morris, A. (2001). *The physical properties of magnetism*. New York: IEEE Press, 46-482.
63. Ahoroni, A. (2000). *Introduction to the theory of ferromagnetism*. New York: Oxford University Press, 1-60.
64. Serway R. A., Beichner R. J. (2007). *Fen ve mühendislik için fizik 3, modern fizik* Ankara: Palme Yayıncılık, 1417-1421
65. İnternet: Elektronik bant yap. URL: https://tr.wikipedia.org/wiki/Elektronik_bant_yap, Son Erişim Tarihi: 09.05.2024.
66. Boeck, J., Roy, W., Das, J., Motsnyi, V., Liu, Z., Lagae, L., Boeve, H., Dessen, K. and Borghs, G. (2002). Technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics. *Semiconductor Science and Technology*, 17, 342-354.
67. İyigör, A. (2016). *Dörtlü Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik, dinamik ve termodinamik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-41.
68. Wolf, S. A., Treger, D. M. (2000). Spintronics: A new paradigm for electronics for the new millennium. *IEEE Transactions on Magnetics*, 36(5), 2748-2751.
69. Picozzi, S., Continenza, A. and Freeman, A. J. (2002). Co₂MnX (X=Si, Ge, Sn) heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure. *Physical Review B*, 66(094421), 1-9.
70. Galanakis, I. Papanikolaou, N. and Dederichs, P. H. (2002). Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Physical Review B*, 66(134428), 1-10.
71. Kübler, J. (1984). First principle theory of metallic magnetism. *Physica B*, 127, 257-263
72. Wolf, S.A. and Treger, D.M. (2000) Spintronics: A new paradigm for electronics for the new millennium. *IEEE Transactions on Magnetics*, 36(5), 2748-2751.
73. Prinz, G., (1998) Magnetoelectronics. *Science*, 282,1660-1663.
74. Sarma, S., Fabian, J., Hu, X. and Zutic, I., (2000) Theoretical perspectives on spintronics and spin-polarized transport. *IEEE Transactions on Magnetics*, 36(5), 2821.

75. Zutic, I., Fabian, J. and Das Sarma, S. (2004) Spintronics: Fundamentals and applications. *Review of Modern Physics*, 76, 323-410.
76. Umucu, R. (2016). *Fe-Ti-Si üçlü heusler alaşımların yapısal, elektronik, manyetik ve mekanik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisiyle incelenmesi*, Yüksel Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir, 11-35.
77. Murnaghan, F. D. (1944) The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 50, 244-247.
78. Grimvall, G. (1986). *Thermophysical Properties of Materials*, North-Holland, Amsterdam: Elsevier, 28-29.
79. Turgut, K. (2014), *L21 yapısındaki heusler tipi ni₂xga (x=co, cu, ni, sc, ti, v ve zn) alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve fonon özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir, 9-32.
80. Güven, C. Ş. (2018), *MgAgAs (C1B) yapıdaki XPtBi (X= Gd, Sc, Y) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, titreşimsel ve termodinamik özellikleri: bir ilk prensipler çalışması*., Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 4-25.
81. Turton, R. (2000). *The physics of solids*. London: Oxford University Press; 418.
82. Pokluda, J., Černý, M., Šob, M. and Umeno, Y. (2015). Ab initio calculations of mechanical properties: Methods and applications. *Progress in Materials Science*, 73, 127-158.
83. Born, M. and Huang, K. (1940). *Dynamics theory and crystal lattice*. London: Clarendon Press, 140-153.
84. Mayer, B., Anton, H., Bott, E., Methfessel, M., Sticht, J., Harris, J. and Schmidt, P. C. (2003). Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases. *Intermetallics*, 11(1), 23-32.
85. Page, Y. L. and Saxe, P. (2002). Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Physical Review B*, 65(10), 104104.
86. Frantsevich, I.N., Voronov, F.F. and Bokuta, S.A. (1983). *Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators handbook*, Kiev: Reference Book, 60–180.
87. Levine, J.B.; Tolbert, S.H. and Kaner, R.B. (2009). Advancements in the search for superhard ultra-incompressible metal borides. *Advanced Functional Materials*, 19, 3519–3533.
88. Wang, W. H. (2012). The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 57(3), 487-656.
89. İnternet: Castep. URL: <http://www.castep.org/>, Son Erişim Tarihi: 04.05.2024.

90. Troullier N. and Martins J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43, 1993-2006.
91. Perdew, P. and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244.
92. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11), 7892.
93. Öge, U. (2006). *Tek duvarlı (8,0) zig-zag karbon nanotüpten bor nitrid nanotüp sentezlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 12-36.
94. Abadan E. (2010). *Grafit içinde borun yoğunluk fonksiyonel teorisi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 21-47.
95. Sarıarslan O., (2019). *Ge_xSi_{1-x}O₂ alaşımlarının; yapısal, elektronik, elastik ve optiksel özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 17-32.
96. Kızılırmak, Z. (2023). *X₂S₄ (x = mg, zn, cd) spinel bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, fonon, termodinamik ve optik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2-39.
97. Şimşek, Ş. (2008). *AgNbO₃ ve AgTaO₃ kristallerinin elektronik band yapısı ve optik özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 6-41.
98. Lucarini, V., Saarinen, J. J., Peiponen, K. E. and Vartiainen, E. M. (2005). *Kramers kronig relations in optical materials research*. Berlin: Springer Science & Business Media, 32-45.
99. Candan, A. (2017). Ru₂FeGa heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve fonon özelliklerinin ilk prensip çalışması. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(6), 1505~1511.





Gazili olmak ayrıcalıktır