



T.C.
KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**Ti₂FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) TERS-HEUSLER
ALAŞIMLARININ YAPISAL, ELEKTRONİK,
MEKANİK, FONON VE TERMODİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO YÖNTEMİ İLE
İNCELENMESİ**

Mustafa Oğuzhan ALTAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KIRŞEHİR / 2019



T.C.
KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**Ti₂FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) TERS-HEUSLER
ALAŞIMLARININ YAPISAL, ELEKTRONİK,
MEKANİK, FONON VE TERMODİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO YÖNTEMİ İLE
İNCELENMESİ**

Mustafa Oğuzhan ALTAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Doç.Dr. Mustafa ÖZDURAN

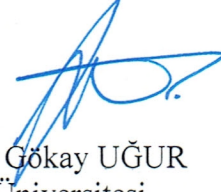
II. DANIŞMAN

Dr.Öğr. Üyesi Ahmet İYİGÖR

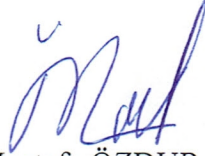
KIRŞEHİR / 2019

Bu çalışma 17.10.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



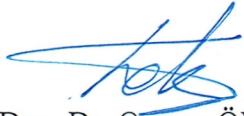
Prof. Dr. Gökay UĞUR
Gazi Üniversitesi
Fen Fakültesi



Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



Doç. Dr. Nihat ARIKAN
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Eğitim Fakültesi



Doç. Dr. Osman ÖRNEK
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Mühendislik Mimarlık Fakültesi



Dr. Öğr. Üyesi Ahmet İYİGÖR
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu

TEZ BİLDİRİMİ

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

Bu çalışma Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri biriminin PYO-FEN.4001.14.018, FEF.A3.16.002 ve FEF.A3.16.022 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

Mustafa Oğuzhan ALTAY



20.04.2016 tarihli Resmî Gazete 'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.



ÖNSÖZ

Yüksek lisansa başladığım günden itibaren hem ders hem de tez aşamasında katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaştığım tüm zorlukların çözümünde her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN'a büyük bir içtenlikle teşekkür ederim. Ayrıca, tez çalışmamda kullandığım programları öğrenmeme yardımcı olan, tezin yazımında zamanı, bilgisi ve her türlü desteği ile yardımını esirgemeyen değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Ahmet İYİGÖR'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardım, bilgi ve tecrübeleri ile destek olan başta Doç. Dr. Nihat ARIKAN, Dr. Öğr. Üyesi Abdullah CANDAN, Dr. Öğr. Üyesi Cihan KÜRKCÜ ve Fizik Bölümündeki tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve bana her zaman destek olan aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ekim, 2019

Mustafa Oğuzhan ALTAY

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	ix
SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	4
2.1. Ab-initio Hesaplamasına Giriş.....	4
2.2. Çok Cisim Sistemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	4
2.3. Thomas-Fermi-Dirac Yaklaşımı.....	5
2.4. Hatree-Fock Metodu.....	6
2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	9
2.5.1. Hohenberg-Kohn Metodu.....	9
2.5.2. Kohn-Sham Denklemleri	11
2.6. Değiş Tokuş Enerjisi	14
2.6.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı.....	14
2.6.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı	15
2.7. Pseudopotansiyel Yaklaşım	16
3. TEORİ VE METODLAR	17
3.1. Heusler Alaşımları	17
3.1.1. Heusler Alaşımlarının Yapısal Özellikleri.....	17
3.1.2. Manyetik Özellikler	19
3.1.3. Yarımetalik Ferromanyetler	19
3.1.4. Yüzey Merkezli Kübik (fcc) Örgünün Temel Simetri Noktaları	20
3.2. Materials Design (MedeA) Paket Programı.....	21
3.3. VASP Program Paketi.....	22
3.4. Elastik Özellikler	24
3.4.1. Elastik Sabitlerin Tanımı	24
3.4.2. Elastik Sabitlerin Hesaplanması.....	24

	Sayfa No
3.4.3. Polikristalin Malzemeler: Voigt-Reuss-Hill Yöntemi	25
3.4.4. Termal Genleşme ve Isı Kapatitesi	26
3.5. PHONON Programı.....	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
4.1. Yapısal Özellikler.....	30
4.2. Manyetik ve Elektronik Özellikler.....	32
4.3. Mekanik Özellikler	40
4.4. Titreşim Özellikler.....	43
4.5. Termodinamik Özellikler	47
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	50
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	60

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Kohn-Sham DFT kapsamında elektron yoğunluğuna göre minimum enerjinin bulunmasını hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi.....	13
Şekil 3.1. Heusler Alaşımlarını oluşturan temel elementler	18
Şekil 3.2. Heusler Alaşımlarının kristal yapısı a)yarı b)tam ve c)ters heusler alaşımları	18
Şekil 3.3. Metal, yarıiletken ve yarı-metalik malzemelerin durum yoğunluğu	20
Şekil 3.4. fcc yapı için birinci Brillouin bölgesi ve temel simetri noktaları	21
Şekil 4.1. F-43m uzay gurubundaki Ti_2FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) ters Heusler alaşımlarının kristal yapısı	30
Şekil 4.2. Ti_2FeSi ters Heusler alaşımlarının elektronik bant, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri.....	35
Şekil 4.3. Ti_2FeGe ters Heusler alaşımlarının elektronik bant, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri.....	36
Şekil 4.4. Ti_2FeAs ters Heusler alaşımlarının elektronik bant, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri.....	37
Şekil 4.5. Ti_2FeSn ters Heusler alaşımlarının elektronik bant, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri.....	38
Şekil 4.6. Ti_2FeSb ters Heusler alaşımlarının elektronik bant, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri.....	39
Şekil 4.7. Ti_2FeSi ters Heusler alaşımlarının temel simetri yönelimlerine göre fonon dispersiyon eğrileri.....	44
Şekil 4.8. Ti_2FeGe ters Heusler alaşımlarının temel simetri yönelimlerine göre fonon dispersiyon eğrileri.....	45
Şekil 4.9. Ti_2FeAs ters Heusler alaşımlarının temel simetri yönelimlerine göre fonon dispersiyon eğrileri.....	45
Şekil 4.10. Ti_2FeSn ters Heusler alaşımlarının temel simetri yönelimlerine göre fonon dispersiyon eğrileri.....	46
Şekil 4.11. Ti_2FeSb ters Heusler alaşımlarının temel simetri yönelimlerine göre fonon dispersiyon eğrileri.....	46
Şekil 4.12. Ti_2FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) ters Heusler alaşımlarının ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi	47

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 4.13. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının entropilerinin sıcaklıkla değişimi	48
Şekil 4.14. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının termal genişleme katsayılarının sıcaklıkla değişimi.....	48
Şekil 4.15. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının Grüneisen parametrelerinin sıcaklıkla değişimi	49



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 4.1. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının örgü sabitleri (\AA) ve Bulk modülü (GPa).....	31
Tablo 4.2. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının manyetik momentleri (μ_B) ve gap değerleri (eV)	33
Tablo 4.3. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{11} C_{12} ve C_{22} ; GPa).....	41
Tablo 4.4. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının Bulk modülü (B,GPa), Kayma (Shear) modülü (G,GPa), Bulk modülünün Kayma modülüne oranı (B/G), Young modülü (E,GPa) ve Poisson oranı (σ).....	42
Tablo 4.5. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının ses hızları (m/s)....	42
Tablo 4.6. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının Γ temel simetri ekseninde yer alan Brillouin bölgesinin merkezindeki optik fonon frekansları (THz)	43

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
B	: Bulk Modülü
G	: Kayma Modülü
Y	: Young Modülü
S	: Entropi
σ	: Poisson Oranı
δ	: Zor Miktarı
n(r)	: Elektron Yoğunluğu
M_t	: Toplam Manyetik Moment
Z_t	: Toplam Elektron Sayısı
E_x	: Enerji Değişimi
E_c	: Kolerasyon Enerjisi
E₀	: Durum Enerjisi
E_{xc}	: Değiş-Tokuş Bağlanma Enerjisi
μ	: Lagrange Çarpanı
k_F	: Fermi Dalga Vektörü
v_l, v_t, v_m	: Ses Hızları
C_{ij}	: Elastik Sabiti
H	: Hamiltonyen operatörü
E	: Enerji Fonksiyoneli
F[n(r)]	: Evrensel Fonksiyonel
T	: Kinetik Enerji Fonksiyoneli
V_{dış}	: Dış Potansiyel
ψ	: Dalga Fonksiyonu

Kısaltmalar	Açıklama
fcc	: Yüzey Merkezli Kübik Örgü
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
MTJ	: Manyetik Tünel Bağlantıları
TMR	: Yüksek Tünel Agerato Direçleri
HEG	: Homojen Bir Elektron Gazı
HF	: Hartree-Fock Metodu
TF	: Thomas-Fermi
HK	: Hohenberg-Kohn
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
MedeA	: Materials Design Paket Programı
PAW	: İz Düşümsel Birleştirilmiş Dalga
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
revPBE	: Revize Edilmiş PBE
PW 91	: Perdew-Wang 91
GUI	: Grafiksel Kullanım Arayüzü
LO/TO	: Boyuna ve Enine Optik Mod
VASP	: The Vienna Ab-initio Simulation Package
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ti₂FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) TERS-HEUSLER ALAŞIMLARININ YAPISAL, ELEKTRONİK, MEKANİK, FONON VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Mustafa Oğuzhan ALTAY

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

II. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet İYİGÖR

Ters Heusler yapısındaki Ti₂FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb)'nin yapısal, elektronik, mekanik, fonon ve termodinamik özellikleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) içerisinde Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) yöntemi kullanılarak hesaplandı. Bu alaşımların örgü sabitlerinin hesaplanan değeri mevcut verilerle iyi bir uyum içerisindedir. Bu malzemeler için elektronik spektrumları da hesaplandı ve değerlendirildi. Elastik sabitler ve kayma modülü, stress-strain yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bahsi geçen ters Heusler alaşımlarının fonon dağılım eğrileri direkt metot ile hesaplanmıştır. Tüm fonon frekansları pozitif olduğundan ve Born kararlılık kriterlerini karşıladığından bu malzemeler hem dinamik hem de mekanik olarak kararlıdır. Ayrıca, bu malzemelerin ısı sığasının ve entropinin sıcaklığa göre değişimi Gibbs2 kodları kullanılarak Debye modeli ile hesaplandı. Ti₂FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) ters Heusler alaşımlarının Debye sıcaklıkları sırasıyla 442,01 K, 390,54 K, 241,25 K, 355,44 K ve 348,56 K olarak bulundu.

EKİM 2019, 61 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Fonon dağılımı, Mekanik özellikler, Ters Heusler Alaşımları

ABSTRACT

MASTER OF SCIENCE THESIS

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC, MECHANICAL, PHONON AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF Ti_2FeX ($X = Si,$ Ge, As, Sn ve Sb) INVERSE-HEUSLER ALLOYS WITHIN AB-INITIO METHOD

Mustafa Oğuzhan ALTAY

Kirsehir Ahi Evran University
Science and Engineering Institute
Physics Department

Supervisor: Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

II. Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet İYİGÖR

The structural, electronic, mechanical, phonon and thermodynamic properties of Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ and Sb) in inverse Heusler structure have been computed using Generalized Gradient Appreciation (GGA) method within Density Functional Theory (DFT). The lattice constants calculated for these alloys are in good agreement with available data. The electronic spectra of these materials have been also calculated and evaluated. Elastic constants and shear modulus are examined by using stress-strain method. The phonon dispersion curves of considered inverse Heusler alloys have been calculated using direct method. These materials are both dynamical and mechanically stable since all phonon frequencies are positive and meets Born stability. Besides, specific heat capacities and entropies versus temperature of these materials were also calculated and evaluated using Gibbs2 code with Debye model. The Debye temperature of Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ and Sb) inverse Heusler alloys were found to be as 442.01 K, 390.54 K, 241.25 K, 355.44 K and 348.56 K, respectively.

OCTOBER 2019, 61 Pages

Keywords: Density Functional Theory, Phonon dispersion, Mechanical properties, Inverse Heusler Alloys

1. GİRİŞ

İlk Heusler tipi alaşım olan Cu_2MnAl Heusler [1] tarafından 1903 yılında keşfedilmiştir. Bu alaşımı elde etmek için, CuMn alaşımına 3. grup elementlerden Al katkılanmış ve alaşımın ferromanyetik bir yarı metal malzemeye dönüştüğü görülmüştür. Bu tipdeki Heusler alaşımları tam Heusler alaşımı olarak adlandırılır. Tam Heusler alaşımları 2:1:1 stokiyometrik kompozisyonuna ve X_2YZ kimyasal formülüne sahip olan Fm-3m uzay grubunda bulunurlar [1]. Ayrıca Cu_2MnAl Heusler alaşımı için 1928 yılında Potter tarafından X-ışınları ölçümleri ile Cu-Mn-Al sisteminin bileşenlerinin tamamının bir FCC süper örgünün üzerinde olduğunu buldu [2]. 1934 yılında ise normal olmayan saçılma ve X-ışınlarını kullanarak Cu-Mn-Al sistemi Bradley ve Rodgers tarafından ayrıntılı olarak incelendi [3]. Bunun yanı sıra, aynı yılda Heusler tarafından Cu_2MnAl alaşımının yapısında bulunan Mn atomlarını X-ışınları kullanarak düzenlemesini belirledi [4]. Böylelikle CsCl tipi kristal yapıya sahip B2 bileşiklerinin XY ve XZ'nin düzenli olarak bileşimlerinden Heusler alaşımlarının oluştuğu saptandı.

Heusler alaşımları, tam Heusler, yarı Heusler ve ters Heusler olmak üzere üç alt aileye ayrılır. Bu üç alt aile, temel bir BCC kafesi üzerindeki atomların ve boşlukların dizilimine dayanmaktadır [5]. Üç alt ailede yer alan tüm X-tipi atomlarla sıradan bir kübik hücre tarafından temsil edilen BCC kafesiyle başlayarak en kolay şekildedir. Merkez atom, köşelerdeki atomlardan farklı yapılmışsa, yapı XY ile B2 yapısına dönüşür. Ayrıca, köşelerdeki birbirini izleyen atomlar, XY ve XZ'nin düzenli olarak bileşimlerinden oluşacak daha büyük hücrede farklı dizilmişse yapı X_2YZ bileşimli tam Heusler veya L_{21} yapısı haline gelir ve Fm-3m (#225) uzay grubuna sahiptir. Yarı Heusler yapı ise (XYZ), X atomlarının yarısının çıkarılmasıyla F-43m uzay grubunda yer alır. Ters Heusler veya XA yapısı (X_2YZ), L_{21} yapısındaki X atomlarından birini, bir Y veya Z ile değiştirilmesi sonucu elde edilebilir ve F-43m (#216) uzay grubunda bulunur. Her üç ailede, X ve Y atomları genel olarak geçiş metali, Z atomu ise bir s-p metaldir.

Büyük bir çoğunluğu spin polarize olan Heusler alaşımlarının, bir spin yönelimi metalik ve diğer spin yönelimi yarıiletken veya yalıtkan özellikte olan, yarı metalik manyetik özellik sergileyen malzemelerdir. İlk olarak 1983 yılında de Groot ve arkadaşları [6] tarafından yarı Heusler NiMnSb bileşiğinin elektronik yapı hesaplamalarında Yarı metal kavramı kullanıldı. Yarı metalik karakteristik, ferromanyetik metalik oksitler [7, 8], manyetik yarıiletkenler [9-11]

Heusler alaşımları [12-16], ikili geçiş metalleri ve zinc-blend (B3) yapıdaki kalkojenler [17] gibi birçok malzemede gözlenmektedir. Bu malzemeler içinde yarı metalik Heusler alaşımları pratik uygulamalarda anahtar bir rol oynar. Çünkü Heusler alaşımları, zinc-blend (B3) yapıda kristalleşen ikili yarıiletkenlerin geniş kullanımıyla karşılaştırıldığında yüksek Curie sıcaklıklarına sahip ve yapısal benzerlikler gösterirler. Bu alaşımlar yarı metalik ferromanyetler sınıfındadır ve yoğun olarak çalışılmaktadır. Özellikle bu malzemeler, spintronik cihaz uygulamaları için çalışılması oldukça ilginçtir. Manyetik tünel bağlantıları (MTJ'ler) [18–21], dev manyeto dirençli valfler (GMR'ler) [22–25] ve spinlerin yarı iletkenlere enjeksiyonu [26] için cihazlarda yarı-metalik Heusler alaşımları kullanılmaktadır [27].

Ti₂ tabanlı yarı metalik Heusler alaşımları ile ilgili az sayıda çalışma mevcuttur. Ti₂CoGa full Heusler bileşiinin FLAPW metodu ile hesaplamaları çalışıldı [28]. Bu malzemenin manyetik momenti 2μ_B ve fermi seviyesindeki spin aşağı durumunda 0,5 eV'luk yasak enerji aralığında yarı metalik bir ferromanyetik malzeme olduğu tespit edildi. Feng ve arkadaşları [29] Ti₂NiAl full Heusler alaşımını düzlem dalga pseudo-potansiyel metodu ile hesaplayarak yeni bir yarı metalik ferromanyet olduğunu gösterdi. Bunun takibinde Ti₂CoGa [28], Ti₂CoAl [30], Ti₂FeSi [31] ve Ti₂CoB [32] gibi full heusler bileşiklerinin elektronik ve manyetik zellikleri FLAPW metodu ile çalışıldı. Onlar, bu bileşikleri denge durumundaki örgü sabitinde fermi seviyesi civarında tam spin polarize (%100) ve 2μ_B toplam manyetik moment ile yarı metalik ferromanyet olduklarını tahmin ettiler. Bunların yanı sıra, ultra yüksek yoğunluklu hard disklerdeki kayıt sensörlerinin yeni jenerasyonları için umut verici adayları arasında olan yeni nesil yarı metalik Ti₂FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) ters Heusler alaşımlarıyla ilgili literatürde oldukça sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Ti₂FeSi alaşımının elektronik ve manyetik özellikleri farklı gruplar tarafından teorik olarak çalışılmıştır [31,33-35]. Bu sonuçlara göre Ti₂FeSi alaşımının 2μ_B manyetik momente sahip ve yarı metalik karakterde olduğu belirtilmektedir. Ti₂FeGe alaşımının yapısal, manyetik, elektronik özellikleri teorik olarak incelenmiş ve yarı metalik ferromanyetik alaşım olduğu çalışmalarda gözlenmiştir [35-37]. Ti₂FeSn alaşımı Ahmadian [38], Birsan ve Palade [39] tarafından teorik olarak incelenmiştir. Bu alaşımın yarı metalik özelliği, elektronik, manyetik ve yapısal özellikleri çalışılmıştır.

Bu tez çalışmasında, yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak alışan MedeA paket programı ile VASP kodları kullanıldı. Ti₂FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) alaşımlarının tam fonon dağılım eğrileri, parçalı ve toplam durum yoğunlukları doğrudan metot ile incelendi. Ti₂FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) alaşımlarının fonon ve mekanik özellikleri daha önce çalışılmadığından dolayı bu tez çalışmasının başlıca amacıdır ve ab-initio yöntem ile

alışılmıştır. Buna ek olarak ileriki çalışmalara yol gösterebilmesi açısından bu alaşımların yapısal ve elektronik özellikleri de karşılaştırmalı olarak çalışıldı.



2. GENEL KISIMLAR

2.1. Ab-initio Hesaplamasına Giriş

Ab-initio yöntemi, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan Schrödinger denklemi gibi hareketin temel denklemlerinden başlayarak hesaplamaya denir. Yoğun madde fiziğinin ilgi duyduğu geleneksel konularından biri olan düzgün bir kristal yapının yapısal, elektronik, mekanik ve diğer fiziksel özellikleri ile ilgili kuantum seviyeleri hakkındaki çalışmalar bu yöntemin kullanılmasıyla oldukça hız kazanmıştır. Bu yüzden günümüzde gerek deneysel ölçümleri yorumlamak gerekse yeni etkilerini ortaya koymak ve yeni malzemeleri tasarlayarak oluşturmak için birçok ab-initio yöntemi geliştirildi. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) olarak bilinen yöntem de Ab-initio hesaplama yönteminin temellerinden biridir. Bu bölümde kısaca DFT anlatılacaktır.

2.2. Çok Parçacıklı Cisim Sistemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum kimyasının ilk yıllarında Born ve Oppenheimer tarafından keşfedilen yaklaşım günümüzde de kullanılmaktadır. Bu yaklaşım temel olarak çekirdek ve elektron kütleleri arasındaki farktan dolayı kütlesi fazla olan çekirdeğin hareketinin, az olan elektrona göre daha yavaş olacağını vurgular. Mikroskobik açıdan bir katı, ağır pozitif yüklü çekirdek (n) ve daha hafif negatif yüklü elektronların (e) toplamı şeklinde yorumlanabilir. Çok elektronlu atomların ve moleküllerin Schrödinger eşitliğinin çözümü için çekirdekler hareketsiz kabul edilir. Sadece elektronların hareketi hesaba katılır. Hamiltonyen denkleminde çekirdeklere ait olan kinetik enerji sıfır olur. Çekirdek-çekirdek arası itici potansiyeli temsil eden terim ise çekirdekler arası mesafe değişmez kabul edildiği için bir sabite eşit olacaktır. Böyle bir sistemdeki çekirdek ve elektronlar elektromanyetik olarak etkileşen noktasal yükler olarak kabul edilirse, bu sistem için tam rölativistik olmayan çok-cisim Hamiltonyeni Eşitlik 2.1 'deki gibi olur.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{m_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.1)$$

Birinci ve ikinci terimler sırasıyla çekirdeğin ve elektronların kinetik enerji operatörüne karşılık gelir. Geri kalan terimler elektron ve çekirdek arasındaki Coulomb etkileşimini tarif eder. Bu sistemin durumunu anlamak için Eşitlik 2.2 'deki Schrödinger denkleminin çözmek gereklidir.

$$\hat{H}\psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.2)$$

Yüksek derecede karmaşıklık sebebiyle bu denklemi çözmek imkânsızdır fakat bazı yaklaşımlar yapılarak çözüme ulaşılabilir.

Bu yaklaşımlardan ilki Born-Oppenheimer veya adyabatik yaklaşımdır [40]. Bu yaklaşım elektronik ve nükleer hareketin bu ayrıştırılması olarak tanımlanır. Elektronların kütlesi çekirdeğin kütlesinden çok daha küçüktür. Onlara etki eden elektromanyetik kuvvetler benzer büyüklüktedir. Bu nedenle elektronik hareket ($\approx 10^6$ m/s) nükleer hareketten ($\approx 10^3$ m/s) çok hızlıdır. Çekirdek elektronlara göre çok daha yavaş hareket ettikleri için elektronların hareketiyle çekirdeğin hareketi karşılaştırıldığında çekirdek neredeyse duruyormuş gibi görülür. Bu durumda çok cisim sisteminin Hamiltonyeni aşağıdaki hale gelir:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}}_{\hat{T}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{ext}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{\hat{V}_{NN}} \quad (2.3)$$

Bu Hamiltonyen çekirdeklerin ürettiği dış potansiyeldeki elektronik harekete karşılık gelir. Burada dikkat edilmesi gereken önemli bir husus, çekirdek-çekirdek etkileşiminin toplam enerjiye çok az katkıda bulunmasıdır. Sonuç olarak, bu terim Hamiltonyenden karşılık gelen dalga fonksiyonunu etkilemez. Bu durumda elde edilen Hamiltonyen ifadesi şu şekilde yazılır:

$$\hat{H}_e = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}}_{\hat{T}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{ext}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}} \quad (2.4)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{V}_{NN} \quad (2.5)$$

Bundan sonra elektronlar ve çekirdekler ayrı ayrı ele alınabilir [41].

2.3. Thomas-Fermi-Dirac Yaklaşımı

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), ilk olarak 1927 yılında Thomas [42] ve Fermi [43] tarafından önerilen Thomas-Fermi (TF) modelidir. Bu model dalga fonksiyonu yerine, elektron yoğunluğunu $n(r)$ temel değişken olarak kullandı. Bir sistemin dış potansiyeldeki $V_{ext}(r)$ toplam enerjisinin elektron yoğunluğu $n(r)$ fonksiyonel olarak şu şekilde yazılır:

$$E_{TF}[n(r)] = A_1 \int n(r)^{5/3} dr + \int n(r) V_{ext}(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.6)$$

Burada birinci terim, atomik birimlere homojen bir elektron gazında (HEG) etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisidir. Bir HEG'in kinetik enerjisi, serbest elektron enerji durumunun tamamını Fermi dalga vektörüne ekleyerek elde edilir.

$$A_1 n(r)^{5/3} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \frac{k^2}{2} 4\pi k^2 dk = t_0[n(r)] \quad (2.7)$$

İkinci terim çekirdek-elektron Coulomb etkileşiminin klasik elektrostatik enerjisidir. Üçüncü terim klasik elektrostatik Hartree enerjisi, elektronlar arasındaki klasik Coulomb itme kuvvetine benzerdir. İlk TF yönteminde, elektronlar arasındaki değişim ve bağıntı ihmal edilir. 1930 da Dirac [44] Thomas-Fermi yöntemini kısmi bir değişim terimi ekleyerek genişletti.

$$E_{TFD}[n(r)] = A_1 \int n(r)^{5/3} dr + \int n(r) V_{ext}(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + A_2 \int n(r)^{4/3} dr \quad (2.8)$$

Taban durum yoğunluğu ve elektron sayısının enerji korunumu Thomas-Fermi-Dirac eşitliğini (2.8) en aza indirgeyerek elde edilir. Lagrange çarpanları yöntemi kullanarak çözüm sabit duruma getirilebilir:

$$\delta\{E_{TFD}[n(r)] - \mu(\int n(r) dr - N)\} = 0 \quad (2.9)$$

Burada μ bir Lagrange çarpanı olarak bilinen bir sabit, fiziksel anlamı kimyasal potansiyeldir (Fermi enerjisi T=0 K). Thomas-Fermi-Dirac eşitliğine yol açar.

$$\frac{5}{3} A_1 n(r)^{2/3} + V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{4}{3} A_2 n(r)^{1/3} - \mu = 0 \quad (2.10)$$

Taban durum yoğunluğu elde etmek için, doğrudan çözülebilir.

Thomas-Fermi tipi yaklaşımda kullanılan yaklaşımlar çok basittir ki teori birçok problemde geçer. En önemlisi bu teori atomlar arasındaki bağları ifade etmekte başarısız olduğu için moleküller ve katılar yapı oluşturmazlar [45]. Elektronları tanımlamak yeterince iyi olmamasına rağmen elektron yoğunluğu temel değişken olarak kullanmak DFT 'nin çalışma prensibini göstermektedir [46].

2.4.Hatree-Fock Metodu

Hartree, elektron-elektron etkileşimi problemini, çok elektronlu dalga fonksiyonunu tek bir elektron dalga fonksiyonunun çarpımı olarak basitleştirdi (aynı sistemde basit düzlem

dalgaları). Dalga fonksiyonu ve değişim ilkesi kullanımı için bu yaklaşımla N tane denklemi bir N elektron sistemi için çözülmesi gereken dalga fonksiyonu $\psi_i(r_i, s_i)$:

$$\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \psi_1(r_1, s_1) \psi_2(r_2, s_2) \dots \psi_N(r_N, s_N) \quad (2.11)$$

Burada $\psi_i(r_i, s_i)$, bir $\Phi_i(r_i)$ uzaysal dönüşüm fonksiyonu ve $\sigma(s_i)$ elektron dönüş fonksiyonundan meydana gelir:

$$\psi_i(r_i, s_i) = \Phi_i(r_i) \sigma(s_i) \quad (2.12)$$

ve $\sigma = \alpha, \beta$ sırasıyla spin-yukarı ve spin-aşağı elektronlarını temsil eder.

Ancak daha önce belirtildiği gibi Hartree yaklaşımı değiş-tokuş etkileşimini hesaba katmaz. Eşitlik 2.11, Pauli ilkesinin gerektirdiği parçacık koordinatlarının değişimi altında cevap vermez.

$$\Psi(r_1, s_1, \dots, r_i, s_i, \dots, r_j, s_j, \dots, r_N, s_N) = -\Psi(r_1, s_1, \dots, r_i, s_i, \dots, r_j, s_j, \dots, r_N, s_N) \quad (2.13)$$

Hartree yaklaşımı başarısızdır. Çünkü Pauli dışarlama ilkesi tarafından uygulanan Hartree ürün dalga fonksiyonu simetriktir. Pauli dışarlama ilkesi ile karakterize edilen herhangi bir dalga işlemi aynı kuantum sayılarına sahip bir çift fermiyon birbirine yaklaştığında kaybolur. Dışarlama ilkesi Hartree-Fock (HF) yaklaşımıyla [47] çözülmüş dalga fonksiyonu orbitallerin anti simetrik bir sonucu olarak yazılmıştır.

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(r_1, s_1) \psi_2(r_2, s_2) \dots \psi_N(r_N, s_N) - \psi_1(r_2, s_2) \psi_2(r_1, s_1) \dots \psi_N(r_N, s_N) + \dots] \quad (2.14)$$

Bu yaklaşım 2.13 eşitliğini yerine getirir. Slater [48], Hartree-Fock dalga fonksiyonun bir $N \times N$ determinanı olarak temsil edilebileceğini fark etti.

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1, s_1) & \psi_2(r_1, s_1) & \dots & \psi_N(r_1, s_1) \\ \psi_1(r_2, s_2) & \psi_2(r_2, s_2) & \dots & \psi_N(r_2, s_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(r_N, s_N) & \psi_2(r_N, s_N) & \dots & \psi_N(r_N, s_N) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

Kısaca:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1(r_1, s_1) \psi_2(r_2, s_2) \dots \psi_N(r_N, s_N)] \quad (2.16)$$

orbitaler ortonormal sınırlamaya tabidir.

$$\int \psi_i^*(r)\psi_j(r)dr = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.17)$$

HF enerjisi yukarıdaki Slater determinantı ile Hamiltonyenin beklenen değerini alarak değerlendirilir. Bu değer [49]:

$$\begin{aligned} E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_i^N \int \left(\frac{1}{2} |\nabla \psi_i(r)|^2 - \frac{Z}{r} |\psi_i(r)|^2 \right) d^3r + \\ \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \iint |\psi_i(r)|^2 \frac{1}{|r-r'|} |\psi_j(r')|^2 d^3r d^3r' - \\ \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \delta_{s_{zi}s_{zj}} \iint \psi_i^*(r)\psi_j^*(r') \frac{1}{|r-r'|} \psi_j(r)\psi_i(r') d^3r d^3r' \end{aligned} \quad (2.18)$$

Birinci terim elektronların kinetik enerjisi, ikinci terim elektron-iyon etkileşimi ve üçüncü terim elektronlar arası etkileşimdir. Son terim HF dalga fonksiyonunun antisimetrik doğasından kaynaklanır ve $s_i \neq s_j$ olduğunda kaybolur. Söz konusu enerji değişimi E_x 'dir.

Spin-yukarı bir elektron varsayarsak, Pauli dışarlama ilkesi hariç yakınındaki diğer spin-yukarı elektronun itileceği anlamına gelir. Farklı bir spin kuantum sayısına sahip olduklarından spin-aşağı elektron etkilenmeyecektir. Böylece spin-yukarı elektron diğer spin-yukarı elektronların tükendiği bir bölge ile çevrilir. Bu bölge değiş-tokuş boşluğudur.

Gerçek sistemdeki elektronların hareketleri HF tanımlamasından daha kolerasyonludur. HF tarafından eksik olan etkileşim enerjisine kolerasyon enerjisi E_c denir [50].

$$E_c = E_0 - E_{HF} \quad (2.19)$$

Burada E_0 tam durum enerjisidir [51].

Kolerasyon etkilerini ortaya koymanın bir yolu, uyarılmış durum konfigürasyonlarına karşılık gelen Slater detarminantının doğrusal bir kombinasyonunu karıştırmaktır. Bu yöntemler, Konfigürasyon Etkileşimi, Birleştirilmiş Kümelenme ve Moller-Plesset gibi Hartree-Fock yöntemleridir. Maalesef bu yöntemler bilgisayar açısından çok zaman ve sadece küçük sistemlerde uygulanabilir [52].

Elektrostatik itmenin bir sonucu olarak elektronların bulunmaması nedeniyle herhangi bir elektronu çevreleyen bölgede ikinci tip bir deşik vardır. Bu, Coulomb deşik veya korelasyon deşiği olarak bilinen her elektronu çevreleyen biraz pozitif elektron tüketen bölgeye ulaşır. Bu etki elektron ve deşik arasında bir bağlanma kuvveti oluşturur ve üçüncü bir parçacık hem

elektron hem de deşik ile etkileşir. Sonuç olarak, değişim etkileri korelasyon değiği ile incelenecektir [53].

HF yaklaşımı Hartree teorisi üzerinde bir gelişmedir. Birçok elektron dalgası fonksiyonu artık antisimetrik tek elektron dalga fonksiyonu ile oluşturulmuştur. HF yöntemlerinde olduğu gibi, elektronlar arasındaki korelasyonlar ihmal edilerek, çok büyük bant boşlukları, çok küçük bant genişlikleri ve daha yüksek enerjiler üretirler. Az sayıda sınırlı elektrona sahip olan küçük organizma moleküllerinin oksitleri ve kristalleri için özellikle uygundur. Geçiş metalleri gibi yüksek elektron yoğunluklu malzemeler için daha az uygundur. Teori, tamamen lokalize olmamış bir elektron sisteminde kolektif Coulomb taramasını göz ardı ettiği için “mükemmel metal” için başarısızdır [54, 55].

2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

2.5.1. Hohenberg-Kohn Metodu

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), 1964 yılında Hohenberg ve Kohn [56] tarafından çok cisim sistemlerinin kesin teorisi olduğu kanıtıdır. Sadece sabit nükleer elektronların yoğunlaşmış sistemlerini değil, aynı zamanda daha genel olarak harici bir potansiyelde $V_{ext}(r)$ etkileşimli parçacıkların herhangi bir sistemi için de geçerlidir. Bu metod iki teoreme dayanmaktadır.

Hohenberg Kohn teoremi I: Bir dış potansiyeldi etkileşen parçacıkların bir sistemin temel durum parçacık yoğunluğu $n(r)$ için, harici potansiyeli $V_{ext}(r)$ benzersiz şekilde belirler. Bu nedenle temel durum parçacık yoğunluğu enerjisi sabit bir kayma hariç tam Hamiltoniyeni belirler. Prensipite, çok cisim dalga fonksiyonlarının yer ve uyarılmış halleri dahil tüm durumlar hesaplanabilir. Bu, temel durumu parçacık yoğunluğunun, sistemin tüm özelliklerini tamamen belirlediği anlamına gelir.

Hohenberg Kohn teoreminin kanıtı I: Basitlik için, burada sadece sistemin temel durumunun belirsiz olduğu düşünülür. Teoremin dejenere temel durumları olan sistemler için de geçerli olduğu kanıtlanabilir [57]. Kanıt minimum enerji prensibine dayanmaktadır. Bir sabitten daha fazla farklılık gösteren ve aynı taban durum yoğunluğuna $n(r)$ yol açan iki farklı dış potansiyel $V_{ext}(r)$ ve $V'_{ext}(r)$ olduğunu varsayalım. İki dış potansiyel, aynı taban durum yoğunluğuna $n_0(r)$ sahip olan, H ve H' olmak üzere iki farklı Hamiltoniyeni verecektir, fakat $\hat{H}\Psi = E_0$ ve

$\hat{H}'\Psi' = E'_0\Psi'$ ile Ψ ve Ψ' farklı taban durumu dalga fonksiyonlarına sahip olacaktır. Ψ' , \hat{H} nin temel durumu olmadığından,

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle < \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle < E'_0 + \int n_0(r)[V_{ext}(r) - V'_{ext}(r)]dr \quad (2.20)$$

dır. Benzer şekilde,

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi \rangle < E'_0 + \int n_0(r)[V'_{ext}(r) - V_{ext}(r)]dr \quad (2.21)$$

Eşitlik (2.20) ve (2.21) eklenmesi çelişkiye yol açar.

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (2.22)$$

Dolayısıyla, iki farklı dış potansiyel $V_{ext}(r)$, aynı taban durumu yoğunluğuna $n_0(r)$ yol açamaz, yani taban durumu yoğunluğu, bir sabit hariç, harici potansiyel $V_{ext}(r)$ 'yi belirler. Yani, kesin formül bilinmese de taban durumu yoğunluğu $n_0(r)$ ile harici potansiyel $V_{ext}(r)$ arasında bire bir haritalama vardır.

Hohenberg Kohn Teoremi II: Enerji işlevsel $E[n(r)]$ 'nin küresel minimum değerinin, temel durumu enerjisinin olduğu şekilde, erime potansiyeli $V_{ext}(r)$ 'den bağımsız olarak, yoğunluğun evrensel bir işlevi $E[n(r)]$ vardır. Sistem ve tam taban durumu $n(r)$ bu işlevselliği en aza indirir. Böylece, tam taban durumu enerjisi ve yoğunluğu, işlevsel $E[n(r)]$ tarafından tam olarak belirlenir.

Hohenberg Kohn teoreminin kanıtı II: Evrensel fonksiyonel $F[n(r)]$, T 'nin kinetik enerji olduğu ve E 'nin parçacığın etkileşim enerjisi olduğu gibi yazılabilir.

$$F[n(r)] \equiv T[n(r)] + E_{int}[n(r)] \quad (2.23)$$

Varyasyon prensibine göre, herhangi bir dalga fonksiyonu Ψ' için, enerji fonksiyonel $E[\Psi']$:

$$E[\Psi'] \equiv \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext} | \Psi' \rangle \quad (2.24)$$

Küresel minimum değerine yalnızca, Ψ' temel durumu dalga fonksiyonu ψ_0 işlendiğinde, parçacıkların toplam sayısının korunacağı bir kısıtlama ile. HK teoremi I' e göre Ψ' , parçacık

yoğunluğu $n'(r)$ ve harici potansiyel $V'_{ext}(r)$ olan bir toprak durumuna karşılık gelmelidir, daha sonra $E[\Psi']$, $n'(r)$ ' nin bir işlevidir.

$$E[\Psi'] \equiv \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext} | \Psi' \rangle = E[n'(r)] = \int n'(r) V'_{ext} dr + F[n'(r)] > E[\Psi_0] = \int n_0(r) V_{ext}(r) dr + F[n_0(r)] = E[n_0(r)] \quad (2.25)$$

Böylece, doğru taban durumu yoğunluğu $n_0(r)$ için değerlendirilen enerji fonksiyonel $E[n(r)]$, gerçekten, diğer tüm yoğunluklarda $n(r)$ bu işlevin değerinden daha düşüktür. Bu nedenle, $n(r)$ yoğunluğundaki varyasyonlara göre sistemin toplam enerji fonksiyonunun en aza indirilmesiyle, tam taban durumu yoğunluğu ve enerjisi bulabiliriz.

HK teoremleri, spin yoğunluğu eğrileri ile spin yoğunluğu fonksiyonel teorisi için geliştirilebilir [58]. Bu teoride iki tür yoğunluk vardır, yani parçacık yoğunluğu $n(r) = n(r) + n(r)$ ve $s(r) = n(r) - n(r)$. İki farklı spin çeşidini ifade eder. Enerji fonksiyonel, $E[n(r), s(r)]$ 'ye geliştirilmiştir. Manyetik sıralı veya net spinli atomlara sahip sistemlerde, spin-spin fonksiyonel teorisi, orijinal bir spin-spin yoğunluk fonksiyonel teorisi yerine kullanılmalıdır. DFT, sıcaklık bağımlılığı [59] ve zaman bağımlılık yoğunluğu fonksiyonel teorisi (TD-DFT) [60] olarak bilinen zaman bağımlılığını içerecek şekilde de geliştirilebilir. HK teoremleri, temel değişken olarak $n(r)$ parçacık yoğunluğunu koysa da bir sistemin herhangi bir özelliğini hesaplamak imkânsızdır, çünkü evrensel fonksiyonel $F[n(r)]$ bilinmemektedir. Bu güçlük, 1965'te Kohn-Sham yaklaşımını öneren Kohn ve Sham [61] tarafından aşıldı.

2.5.2. Kohn-Sham Denklemleri

Hohenberg ve Kohn [62], $V_{ext}(r)$ dış potansiyelde $n(r)$ yoğunluğuna sahip homojen olmayan bir elektron gazının taban durum enerjisini

$$E[n] = \int V_{ext}(r) n(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + G[n] dr \quad (2.26)$$

şeklinde gösterdiler. Burada ikinci terim Hartree (ya da Coulomb) enerjisidir ve $G[n]$, elektron yoğunluğunun $n(r)$ bilinmeyen genel bir fonksiyondur. Toplam enerji $E[n]$ tam durum yoğunluğu için minimuma sahiptir. Daha sonra Kohn ve Sham [63] tarafından; fonksiyonun $G[n]$ etkileşmeyen elektronların bir sistemin kinetik enerjisinden $T_s[n]$, elektron yoğunlundan $n(r)$ ve etkileşen sistemin değiş-tokuş kolerasyon enerjisinden (E_{xc}) farklı olduğunu göstermiştir.

$$G[n] \equiv T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (2.27)$$

2.26 eşitliği tüm terimlerin tam olarak belirleneceği haline gelir.

$$E[n] = T_s[n] + \int V_{ext}(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \int dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr + E_{xc}(n) \quad (2.28)$$

Dış potansiyel $V_{ext}(r)$ elektronlar ve sistemin çekirdekleri arasındaki $E_{xc}[n]$ değiş-tokuş kolerasyon enerjisini tanımlar. Sabit elektron sayısının sınırı altındaki elektron yoğunluğuna göre Eşitlik 2.28' i en aza indirgemek, başka bir deyişle eşitliği sağlayan elektron yoğunluğu n bulunur.

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + \varphi(r)\mu_{xc}(r) = \mu \quad (2.29)$$

ile

$$\varphi(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (2.30)$$

ve

$$\mu_{xc}(n) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (2.31)$$

bir elektron gazının $n(r)$ yoğunluğuna sahip kimyasal potansiyeline değiş-tokuş kolerasyonun katkısıdır. Eşitlik 2.29, bir dış potansiyel içinde hareket eden etkileşmeyen elektronların bir sistemi için elde edilen aynı denklemdir. Dolayısıyla verilen φ ve μ_{xc} tek parçacıklı zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözerek yerine getiren elektron yoğunluğu n elde edilir.

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + [\varphi(r) + \mu_{xc}(n(r))] \right\} \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2.32)$$

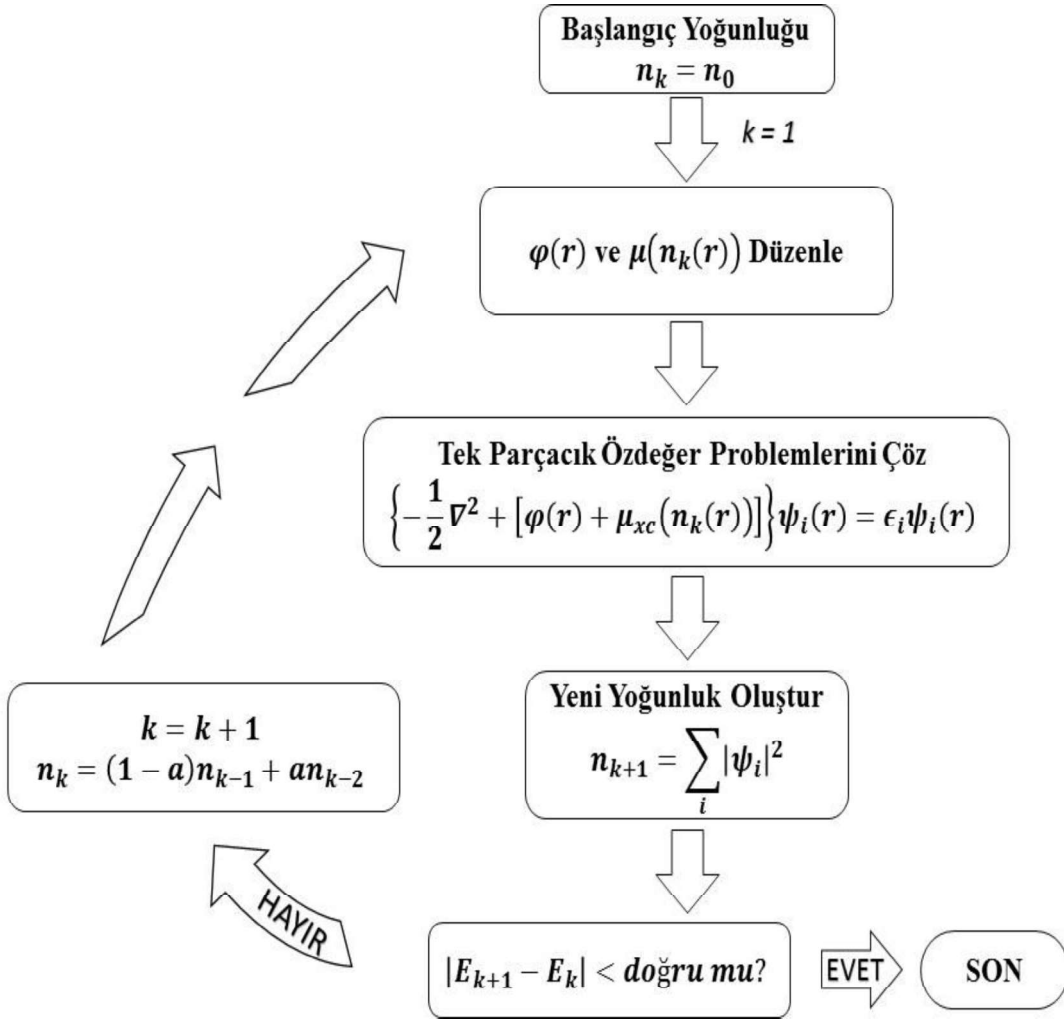
$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.33)$$

Burada N toplam elektron sayısını ifade eder.

Eş. (2.30) ile Eş. (2.33) kendiliğinden tutarlı olarak çözülmesi gerekmektedir. Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Varsayılan bir elektron yoğunluğu $n(r)$ ile başlar. $\varphi(r)$ ve $\mu_{xc}(n(r))$, (2.30) ve (2.31) eşitlikleri sırasıyla devam eder. Yeni bir elektron yoğunluğu $n(r)$ Eşitlik (2.32) ve (2.33) her iterasyon için enerji olarak hesaplanır.

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n] - \int n(r)\mu_{xc}(n(r))dr \quad (2.34)$$

Enerji birbirine yaklaştığında öz-tutarlı döngü, örneğin iki (veya daha fazla) sonuçtaki yinelemeden gelen enerji farkı bir kırılma durumundan daha az olduğunda kesintiye uğrar. Son iterasyondan sonra Eşitlik (2.34) tarafından verilen enerji, çekirdeklerin özellikli konfigürasyonu için temel durum enerjisidir [64].



Şekil 2.1. Kohn-Sham DFT kapsamında elektron yoğunluğuna göre minimum enerjinin bulunmasını hesaplayan bir bilgisayar program akış çizelgesi.

2.6. Değiş Tokuş Enerjisi

2.6.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımında (LDA), yavaşça değişen bir gaz varsayılır ve $\epsilon(n(r))$ 'nin $n(r)$ yoğunluklu homojen bir elektron gazı için elektron başına XC-enerjisi olduğu XC-enerjisine yaklaşır. XC-enerjisinin bu tanımı, elektronların genel yük nötrlüğünü korumak için seçilen tekdüze pozitif bir arka planda daha fazla olduğu tekdüze bir jellium gazın özel durumu için kesindir.

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}^{hom}(n(r)) d^3r \quad (2.35)$$

Homojen elektron gazı, tek bir parametre r ile karakterize edilir ve ortalama bir elektron içeren bir kürenin yarıçapı olarak tanımlanır.

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} = \frac{1.919}{k_F} \quad (2.36)$$

Burada k_F , aynı gaz için verilen Fermi dalga vektörüdür.

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (2.37)$$

Toplam XC-enerjisi, değişim ve korelasyonun bireysel katkılarına bölünebilir.

$$E_{xc}^{LDA} = E_x^{LDA} + E_c^{LDA} \quad (2.38)$$

LDA değişim enerjisi tarafından belirlenir.

$$E_x^{LDA}[n] = \int n(r) \epsilon_x^{hom}(n(r)) d^3r \quad (2.39)$$

Burada $\epsilon_x^{hom}(n(r))$, verilen aynı gazda elektron başına değişim enerjisidir.

$$\epsilon_x^{hom}(n(r)) = A_x n^{1/3} \quad (2.40)$$

Son olarak, korelasyon enerjisi, $\epsilon(r_s)$ 'nin aynı gazın korelasyon enerjisi olduğu zaman verilir.

$$E_c^{LDA}[n] = \int n(r) \epsilon_c^{hom}(r_s(r)) d^3r \quad (2.41)$$

$\varepsilon(r)$, $r_s = 0$ ve $r_s = \infty$ sırasıyla yüksek ve düşük yoğunluklu sınırlar haricinde analitik olarak belirlenemez. r_s 'nin ara değerleri için, doğru kuantum Monte Carlo simülasyonları homojen elektron gazı üzerinde gerçekleştirilmiştir [65]. Bu sonuçlar, $\varepsilon(r_s)$ 'nin yaklaşık analitik formlarını türetmek için kullanılmıştır [66-68].

2.6.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında (GGA) bir yapı vardır.

$$E_x^{GGA}[n] = \int d^3r \epsilon_x^{hom}(n(r)) F_x(s(r)) \quad (2.42)$$

F_x faktörü, LDA değeri üzerinde ne kadar değişim olduğunu söyleyen değişim artırıcı faktördür. $s(r)$ Parametresi olarak tanımlanır.

$$s(r) = \frac{|\nabla n(r)|}{2k_F n(r)} \quad (2.43)$$

Bu nedenle, adından da anlaşılacağı gibi, GGA sadece elektron yoğunluğuna değil, aynı zamanda yoğunluğun gradyanına da bağlıdır. Bu tip düzeltilmiş DFT 'nin bu tipi genellikle yarı kısmi DFT olarak adlandırılır.

Tam değişim-korelasyon enerjisi (spin-kutuplaşmamış) olarak yazılır.

$$E_x^{GGA}[n] = \int \epsilon_x^{hom}(n(r)) F_{xc}(r_s(r)s(r)) d^3r \quad (2.44)$$

Geliştirme faktörü sınırlayıcı davranışlara sahiptir.

$$F_{xc}(r_s, s = 0) = F_{xc}^{hom}(r_s), \quad F_{xc}(r_s = 0, s) = F_x(s) \quad (2.45)$$

F_x çoğu zaman, doğru aynı elektron gazı sınırı ($s = 0$ için LDA'nın geri kazanılması) ve LDA doğrusal cevabı gibi belirli kriterleri karşılayacak şekilde veya deneysel verilere parametreler takılarak tasarlanan analitik formlar üzerinde değerlendirilir [69]. Ancak GGA'da yoğunluk gradienti Perdew-Wang 91 (PW91) [70], Perdew-Burke-Ernzerhofer (PBE) [71] ve Zhang ve Wang [72] tarafından önerilen yenilenmiş PBE (revPBE) gibi farklı şekilde elde edilir. Fakat bunlardan hangisinin daha iyi olduğu konusundan tam bir fikir birliği yoktur.

2.7. Pseudopotansiyel Yaklaşımı

Tüm olası potansiyel yaklaşımlar, donmuş çekirdek yaklaşımına dayanmaktadır. Bu yaklaşımda, yerel kimyasal ortamın çekirdek-elektronlar üzerindeki etkisinin zayıf olduğu varsayılmakta ve birinci mertebeden pertürbasyon teorisi ile muamele edilmektedir. Bu nedenle, çekirdek-elektronların dalga fonksiyonları, dondurulmuş ve izole edilmiş atomunkilere eşittir. Sadece değerlik elektron dalga fonksiyonları kendi içinde tutarlı tekrarlamalar sırasında modernize eder [64].

Diklik gereksinimi nedeniyle, valans dalgası fonksiyonları çekirdek dalga fonksiyonlarının çekirdek bölgesinde hızlı salınımlara sahiptir. Bu çekirdek bölgenin dışında, çekirdek dalga fonksiyonları esasen sıfırdır, bu da bu bölgede daha düzgün değerlikli dalga fonksiyonları ile sonuçlanır. Çekirdek bölgedeki valans dalga fonksiyonlarının hızlı değişimini tedavi etmek için, yakınsama için çok sayıda dalgaya ihtiyaç vardır. Bu problemin üstesinden gelmenin bir yolu, valans elektronunun çekirdekler ve çekirdek-elektronlarla etkileşimlerinin etkili, çok daha zayıf bir potansiyel ile tanımlandığı sahte bir potansiyelin kullanılmasıdır. Elde edilen pseudo dalga fonksiyonu, çekirdek içinde pürüzsüzdür ve çekirdek bölge dışındaki gerçek dalga fonksiyonlarına eşittir. Sahte dalga fonksiyonlarını tanımlamak için gereken düzlemsel dalga sayısı, gerçek dalga fonksiyonlarından çok daha azdır ve çözümün daha makul bir şekilde gerçekleştirilmesini sağlar [64].

3. TEORİ VE METODLAR

3.1. Heusler Alaşımları

Heusler alaşımları ilk olarak 1903 yılında Alman kimyager ve maden mühendisi Friedrich Heusler tarafından bulunmuştur. Heusler alaşımlarının bileşenleri olan elementler ferromanyetik olmadığı halde alaşımlar ferromanyetik özellik gösterirler. Alaşımı oluşturan elementlerin bir araya geldiklerinde ferromanyetik özelliklerinin değişmesi Heusler alaşımlarının en önemli özelliklerinden biridir. Heusler alaşımların yapılarını anlamak için birçok araştırma yapılmıştır. İlk çalışma 1929 yılında Potter tarafından yapılmıştır. Potter çalışmasını Cu_2MnAl alaşımı ile yapmıştır. Çalışma sonucunda alaşımların yüzey merkezli kübik süper örgüsünde olduğunu ortaya koymuştur. Bu çalışmanın sonrasında ise Bradley ve Rodgers, Cu_2MnAl Heusler alaşımını derinlemesine ele almışlar ve bu alaşımın, manyetik ve kimyasal özelliklerinin birbirine bağlı olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Yapılan araştırmaların ardından Heusler alaşımları ilgi çeken alaşımlar haline gelmiştir. Yapılan çalışmalar, Heusler alaşımlarının manyetik özelliklerinin alaşım kompozisyonu ve ısı ile işlemle değişebileceğini de göstermiştir.

3.1.1. Heusler Alaşımlarının Yapısal Özellikleri

Heusler bileşiklerinin ailesi, tam Heusler, yarı Heusler ve ters Heusler olmak üzere üç alt aileye ayrılır. Yarı Heusler alaşımları XYZ türünde, tam Heusler alaşımları X_2YZ ve ters Heusler alaşımları $XX'YZ$ yapısındadır. Yarı ve tam Heusler alaşımlarının kafes yapısı $C1_b$ hacim-merkezli kübik ve $L2_1$ hacim-merkezli kübik iken, ters Heusler alaşımı ise $C1_b$ benzeri $LiMgPdSn$ -tipindedir. X, X' ve Y elementleri periyodik çizelgede geçiş metalleri grubunda iken Z ise ana grup elementlerindedir. X atomu geçiş metallerinden Fe, Ni, Co gibi metaller olabilirken, İkinci geçiş metali olan Y atomu Cr, Ti, Mn olabilir. Yarı-metal ya da manyetik olmayan metaller olan Z atomu Al, Si, Sn, Pd olabilir [73]. Heusler alaşımlarını oluşturan temel elementler Şekil 3.1 'de gösterilmektedir.

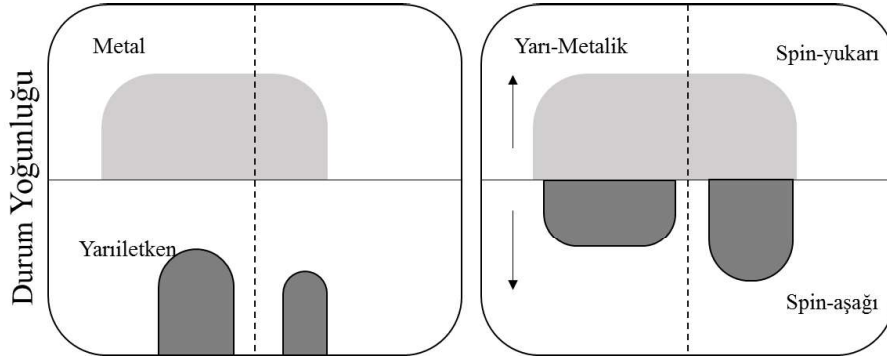
oluşturduğunu görürüz. Her iki alışımda CsCl-tipi kristal yapıya sahiptir. Dolayısıyla B2 yapısındaki bu gibi ikili alışımlar yeni Heusler alışımların elde edilmesinin bir ölçüsüdür [74].

3.1.2. Manyetik Özellikler

Elektronun eksi yüklü parçacığı spin hareketiyle belirli bir manyetik momente sahiptir. Bu manyetik moment elektronun spininden dolayı oluşmuş olduğundan dış manyetik alandan etkilenir. Malzemelerin manyetik özelliğini belirlemede elektronların orbitallere dağılımı etkilidir. Çiftlenmiş elektronların spin manyetik momentleri zıt yönde olur ve birbirinin etkisini yok eder. Çünkü Pauli ilkesine göre bir orbitalde aynı yönelime sahip iki elektron bulunamayacağından iki elektron zıt spinli olarak bulunur. Orbitallerinde çiftlenmemiş elektron bulunan maddeler paramanyetik ve dışarıdan uygulanan alanla aynı yönde hafif bir yönlenme oluşur (Örneğin: Al, Si). Orbitallerindeki tüm elektronları çiftlenmiş olan maddeler ise diyamanyetik özellik gösterir ve dışarıdan uygulanan alana elektronların manyetik momentlerinden dolayı hafif ters yönde yönlenme oluşur (Örneğin: Cu, Au, Ag, Mg). Bir kristal yapıda paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirlerse, birbirlerine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesi çok kuvvetli bir manyetik alan meydana getirir. Böyle maddelere ise ferromanyetik madde denir ve dışarıdan uygulanan manyetik alan kaldırıldığında manyetizasyon korunur (Örneğin: Fe, Ni, Co). Kristal yapıdaki paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişlerse, madde antiferromanyetik özellik gösterir ve net bir manyetizasyon oluşmaz. Geçiş metallerinin kısmen dolu *d* orbitallerindeki elektronlar bu özelliklere sahip maddelerin oluşmasına neden olur (Örneğin: NiO, Fe₂O₃). Bir geçiş metalinin oluşturduğu yapının (bileşik veya alaşım) manyetik özelliğinin bilinmesi, maddenin yapısı hakkında bilgi verir [75].

3.1.3. Yarı Metalik Ferromanyetler

Yarı-metalik ferromanyetler, metalik aynı zamanda yalıtkan veya yarı iletken özellik gösteren malzemelerdir. Bu malzemelerin temel özelliği sahip oldukları iki spin bandının farklı davranışlara sahip olmasıdır. Örneğin; spin yukarı bandı metalik davranış gösterirken, spin aşağı bandı yarı iletken özellik gösterir. Bu durum Şekil 3.3'de görülmektedir. Bu nedenle, spin polarizasyonu Fermi seviyesinde %100'dür. Yarı-metalik ferromanyetler bu özelliği ile araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Çünkü yarı-metalik ferromanyetler spin-elektronuğu olarakta bilinen spintronik cihazlarındaki uygulamalar için uygun malzemelerdir [76].



Şekil 3.3. Metal, yarıiletken ve yarı-metalik malzemelerin durum yoğunluğu

Şekil 3.3’de yarı-metalik ferromanyetler Fermi seviyesi civarında spin aşağı durumunki yasak enerji aralığından dolayı oldukça ilgi çekici özellikler gösterir. Bunlara, birim formül başına tam spin momenti, iletkenlik Fermi seviyesinin bir özelliği olduğu için sadece spin yukarı elektronlarının iletkenliğe sahip olması ve manyetik alan ile bir bant kayması spin yukarı ve spin aşağı durumlarının dolumunu değiştirmeyeceği için boyuna spin doygunluğunun sıfır olması gibi örnekler verilebilir.

Slater-Pauling davranışı

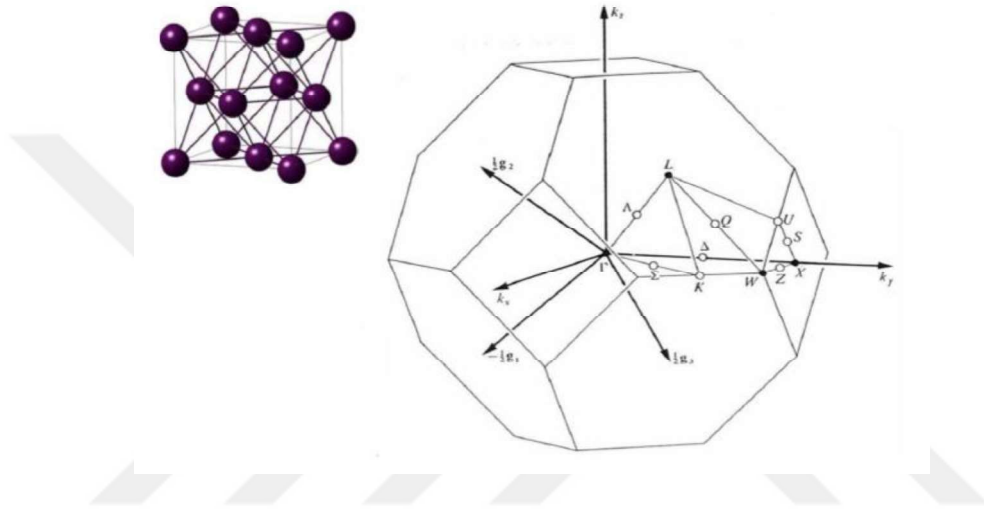
Yarı metalik özelliğe sahip olan yarı, tam ve dörtlü Heusler alaşımların toplam momentleri basit bir kurala uyarlar. Yarı Heusler alaşımların toplam momentleri $M_t = (Z_t - 18)\mu_B$ ile tam ve dörtlü Heusler alaşımların toplam momentleri ise $M_t = (Z_t - 24)\mu_B$ ile ifade edilir. Buradaki, Z_t hücredeki değerlik elektronlarının toplam sayısını ifade eder [77, 78]. Aynı zamanda M_t toplam momentleri, spin yukarı ve spin aşağı elektronlarının sayısının farkından hesaplanırken ($M_t = (N \uparrow - N \downarrow)\mu_B$), Z_t toplam elektron sayısı ise spin yukarı ve spin aşağı elektron sayılarının toplamı ($Z_t = N \uparrow + N \downarrow$) şeklinde hesaplanır. Yarı Heusler alaşımların 9 spin aşağı bandı, tam ve dörtlü Heusler alaşımlarında 12 spin aşağı bandı tamamıyla dolu olduğu için yarı Heusler alaşımları için $M_t = (Z_t - 18)\mu_B$, tam ve dörtlü Heusler alaşımları için ise $M_t = (Z_t - 24)\mu_B$ basit kuralı ile hesaplanabilir. Bu kural, ikili geçiş metali alaşımlarında uygulanan Slater-Pauling davranışı olarak bilinen kurala benzemektedir [79].

3.1.4. Yüzey Merkezli Kübik (fcc) Örgünün Temel Simetri Noktaları

Ters örgünün orijinininden çizilen ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacim birinci Brillouin bölgesi olarak adlandırılır. Ayrıca, bu hacim ters örgüde Wagner-Seitz ilkel hücresi olarak bilinir. Bir örgü noktası ile en yakın komşularını birleştiren

çizgileri dik olarak ortalarından kesen düzlemlerin oluşturduğu ve yalnızca merkezinde bir örgü noktası içeren yapılar Wagner-Seitz ilkel hücresi olarak adlandırılır [80].

Şekil 3.4’de fcc örgü için birinci Brillouin bölgesi ve temel simetri noktaları görülmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde aşağıdaki gibidir [81]. İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki temel simetri yönleri ise, “ $\Delta = \Gamma - X$; $\Lambda = \Gamma - L$; $\Sigma = \Gamma - K$ ” doğrultusundadır. Aynı zamanda, iç içe geçmiş fcc örgüleri içeren Heusler alaşımları için de buradaki durumlar geçerlidir.



Şekil 3.4. fcc yapı için birinci Brillouin bölgesi ve temel simetri noktaları [81]

Noktalar (g_1, g_2, g_3)

$$\Gamma(0,0,0); L\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); X\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); W\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right); K\left(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{4}\right)$$

3.2. Materials Design (MedeA) Paket Programı

MedeA paket programı hem deneysel verileri madencilik yaparak hem de deneysel verilerin az olduğu veya sadece kısmen mevcut olduğu özellikleri hesaplayarak materyal özellik verilerine hızlı erişim sağlamak için tasarlanmıştır. MedeA, deneysel verilerin araştırılması ve alınması, yapı oluşturma, hesaplamalar ve veri görselleştirme ve analizi için grafik kullanıcı ara yüzleri içerir.

Malzemelerin artan karmaşıklığı ve endüstriyel cihazlarda kullanılan sistemlerin azaltılması göz önüne alındığında, belirleyici deneyler genellikle zaman alıcı ve pahalıdır. Hesaplamalar, deneylerin hazırlanmasına, tasarlanmasına ve yorumlanmasına yardımcı olabilir.

Ancak, karmaşık bir deney yapmak gibi, hesaplamaları kurmak bilimsel ve teknik titiz, hassas ve dikkatli bir analiz gerektirir. MedeA, aşağıdaki özellikleri elde etmenize yardımcı olur.

- Hesaplamalar için başlangıç noktaları olarak deneysel veri sağlama
- Yapı analizi ve yapı inşası için endüstriyel nitelikli rutinelere erişim sağlanması
- Eksiksiz bir varsayılanlar ve yakınsama testleri ile üst düzey hesap kodlarını kullanma
- Karmaşık çok adımlı hesaplamaları otomatikleştirme
- Güçlü bir iş yönetimi ve veri işleme paradigması kullanarak binlerce hesaplamayı çalıştırmanızı sağlar [81].

3.3. VASP Program Paketi

VASP [82], dökme katı, yüzey, ara yüz, yüzeydeki moleküller ve moleküller için geçerlidir. VASP yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) [83] dayalı hızlı ve son derece güvenilir bir elektronik yapı yöntemidir. Tamamen elektronlu projektörle birlikte artırılmış dalga potansiyeli [84] VASP, bir düzlem-dalga yönteminin hızını ve avantajlarını korurken bir all-elektron yönteminin genelliği ve doğruluğu sağlar.

MedeA'nın grafiksel VASP kullanıcı ara yüzü, konu panellerin yapılandırılmış bir düzenlemesinde ilgili VASP parametrelerine kolay erişim sağlar. Ayrıca, MedeA ara yüzü bir standart VASP hesaplamalarını çalıştırmak için gerekli tüm parametreler için kapsamlı ve kapsamlı varsayılanlar kümesi. Özel ayarlar için, MedeA üzerinden VASP giriş dosyalarına doğrudan eklemeler sağlanır.

VASP, toplam enerjiler, optimize edilmiş geometriler, yörüngeler, bant yapısı ve durumların yoğunluğu, yük yoğunluğu, potansiyel ve manyetizasyon verileri, optik spektrum, bölge merkezi fonon frekansları, yanıt tensörleri (dielektrik, piezoelektrik ve Born) gibi temel özellikleri sağlar. (Etkili yük tensörü, elektrik alan gradyanları ve hiperfine parametreleri). Buna ek olarak, MedeA modülleri, elektronik toplam enerji, interatomik güçler ve DAS için bir çözücü olarak VASP kullanmaktadır. "Basit" tek nokta çalıştırma veya yapı optimizasyonlarından türetilen daha karmaşık özelliklere erişim sağlamak için gerilim tensörüdür. Örnekler elastik sabitler, fonon spektrumları, termodinamik fonksiyonlar, Fermi yüzeyleri, elektronik taşıma özellikleri, etkili kütleler ve geçiş durumlarıdır.

VASP [85], “Vienna Ab initio Simulation Package” için kısaltılmış halidir. Program, Avusturya Viyana Üniversitesi'nde Malzeme Fiziği Enstitüsü'ne başkanlık eden Prof. Jürgen Hafner grubunda geliştirilmiştir. VASP, Georg Kresse ve Jürgen Furthmüller'in önemli yazarları, VASP'ın altında yatan algoritmaların mükemmel bir tanımını sunan VASP guide' i yazdılar.

VASP, elektronik yapı teorisindeki dünya çapındaki uzun yılların çabalarının doruk noktası olarak düşünülebilir. Projektör genişletilmiş dalga (PAW) [86] yönteminin [87] uygulanmasıyla VASP, uçak dalga yöntemlerinin hızını ve zarafetini, donmuş çekirdekli bütün elektron yöntemlerinin temel özellikleriyle birleştirir.

VASP ve MedeA entegrasyonu, basit bir grafiksel kullanıcı ara yüzünün çok ötesindedir: Örneğin, elastik sabitlerin otomatik hesaplanması, genellikle yılların deneyimine dayanır. Spesifik çarpıklıkları yaratmak ve sonuçları bir elastik matrise birleştirmek için grup teorisinin sağlam bir bilgisi gereklidir. Teknik açıdan çeşitli potansiyel seçenekler, entegrasyon yöntemleri ve kesilen enerjiler titizlikle ele alınmalıdır. Endüstriyel Ar-Ge projelerinde kullanmadan önce test edilmiştir.

MedeA'nın grafiksel kullanıcı ara yüzü, çok farklı seviyelerde gerekli doğrulukla belirli hesaplama türleri için optimize edilmiş bir dizi test parametresinin üstünde yer almaktadır. Gerekirse, bu arabirim standart VASP giriş dosyalarının görüntüleme ve düzenleme yetenekleri aracılığıyla VASP'ın daha az kullanılan özelliklerine uzman erişimi sağlar. Uzman olmayanlar, hesaplama parametrelerinin ve içeriğe duyarlı yardımın varsayılan değerlerini bulur.

MedeA -VASP 5.3, MedeA -VASP 5.2 ve MedeA -VASP 4.6'nın yaptığı gibi, belirli bir bileşiğin oluşum ısısını otomatik olarak hesaplamaz, sadece VASP toplam enerjileri mevcuttur. Etkileşimi değerlendirmek için çok sayıda farklı seçenek kombinasyonu, yaklaşımı MedeA -VASP 4.6 guide uygulanamaz hale getirmektedir. Yetenek, yakın gelecekte farklı prosedürlerle değiştirilebilir.

Bir bileşiğin oluşma ısısı, standart halindeki bileşik ve onun bileşen elemanları arasındaki oda sıcaklığında entalpinin farkı olarak tanımlanır.

Bu özelliğe yapılan katkılar:

- Elektronik terim (VASP toplam enerjilerinin farkı), dikkate alınmayan sıcaklık
- Sıcaklığa bağlı elektronik terim (genellikle çok küçük)

- Sıfır noktası enerji terimi
- Örgü titreşimlerinin oda sıcaklığında katkısı

Elektronik katkı ile ilk (genellikle oldukça iyi) bir yaklaşım verilir.

3.4. Elastik Özellikler

3.4.1. Elastik Sabitler Tanımı

Bir kristalin elastik sabitlerini belirlemek için, Bravais kafes vektörlerini değiştirerek birim hücrenin bir deformasyonu oluşturulur $R = (a, b, c)$ bozulmamış birim hücrene $R' = (a', b', c')$ bir zorlanma e matrisi kullanarak;

$$R' = R \begin{pmatrix} 1 + e_{xx} & \frac{1}{2}e_{xy} & \frac{1}{2}e_{xz} \\ \frac{1}{2}e_{yx} & 1 + e_{yy} & \frac{1}{2}e_{yz} \\ \frac{1}{2}e_{zx} & \frac{1}{2}e_{zy} & 1 + e_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Deformasyon, kristalin toplam enerjisinin değişmesine yol açar.

$$U = \frac{E_{tot} - E_0}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (3.2)$$

olarak yazılabilir. E_0 sınırsız kafesin toplam enerjisi olduğunda, V_0 , bozulmamış hücrenin hacmidir ve C_{ij} , standart takip eden bir notasyon ile elastik sabit matrisin elemanlarıdır [81].

Hem i hem de j , sırayla 1... 6'dan $\{xx, yy, zz, yz, xz, xy\}$ şeklinde toplam 36 tane elastik sabit ortaya çıkar fakat kristalin simetrisine göre en fazla 21 tane elastik sabit vardır. Bunlar; triklinik için 21, monoklinik için 13, ortorombik için 9, tetragonal ve rombohedral için 6 veya 7, hekzagonal için 5 ve kübik için 3 tanedir [81].

3.4.2. Elastik Sabitlerin Hesaplanması

En basit durum, sadece üç bağımsız sabitin olduğu C_{11} , C_{12} ve C_{44} olan kübik sistemdir. Bu durumu, rijitlik matris elemanlarının formun (Eşitlik 3.1), gerinim alanlarından belirlenme biçimini göstermek için kullanırız. Uygulanan yük $e_{xx} = e$ diğer tüm e_{ij} ile sıfıra eşit ise, enerji değişimi $U = C_{11} \frac{e^2}{2}$ 'dir. Bu, C_{11} 'in benzersiz bir şekilde belirlenmesini sağlar. $e_{yz} = e_{zy} = \frac{e}{2}$ ise, diğer tüm yük bileşenleri sıfırsa, o zaman $U = C_{44} \frac{e^2}{2}$ ve bağımsız bir C_{44} belirlenmesi vardır.

Yığın katsayısı, B , tek biçimli bir sıkıştırmaya yanıttır, bu yüzden yük alanını uygular $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = e$, $U = \frac{Be^2}{2}$ arasındaki ilişki üzerinden B 'nin hesaplanmasını sağlar.

Benzer şekilde, kayma modülü $e_{zz} = e$ gerilme alanı kullanılarak hesaplanabilir; $e_{xx} = e_{yy} = -\frac{e}{2}$, bunun üzerine $U = 3C' \frac{e^2}{2}$. Son olarak, diyagonal olmayan sertlik matris elemanı C_{12} , ilişkilerin biri veya diğeri kullanılarak hesaplanabilir.

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2c_{12}) \quad (3.3)$$

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (3.4)$$

Bu ilişkilerin her ikisini kullanarak, hesaplamanın doğruluğu konusunda yararlı bir bağımsız kontrol sağlar. Toplamdan elastik sabitlerin hesaplanmasının simetri genel formülasyonu enerji hesaplamaları Le Page & Saxe [88] tarafından verilmiştir.

3.4.3 Polikristalin Malzemeler: Voigt-Reuss-Hill Yöntemi

Yukarıdaki gibi hesaplanan sertlik matrisi, mükemmel örgü anlamına gelir. Bununla birlikte, oryantasyon bozukluğunu dikkate alan polikristal numunelere değinen yaklaşık değerler olabilir.

Tek kristal verisinden, eğer elastik davranışın tane sınır etkileri değil, tek tek kristalitler tarafından belirlendiği varsayılırsa, tahmin edilir. Bu sorunun kapsamlı bir analizi Anderson [89]'un bir makalesinde bulunabilir. Temel metot olan Voigt-Reuss-Hill metodu, kayma modülü, G 'nin ifadesinden ayrılır.

$$G_{Hill} = \frac{1}{2}[G_{Voigt} + G_{Reuss}] \quad (3.5)$$

Kübik kafesler için, kayma modülü G_{Voigt} ve G_{Reuss} için Voigt ve Reuss yaklaşımları:

$$G_{Voigt} = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (3.6)$$

ve

$$G_{Reuss} = \frac{5}{4(S_{11} - S_{12}) + 3S_{44}} \quad (3.7)$$

Burada S , uyum matrisidir (yani C 'ye ters matristir ve bu nedenle aritmetik ortalama, G 'den daha iyi bir tahmin vermelidir. Anderson tarafından yapılan kontroller, bunun doğru olduğunu gösterdi. Mükemmel kristalin ve bir mono' nun toplu modülleri- fazlı polikristal, polikristalin faz miktarının, sadece mükemmel kristalin değerinin yerine (3.5), (3.6), (3.7) eşitliklerinde verilen kesme modülünü kullanması için elastik verilerdir.

B ve G belirlendiğinde, Poisson oranı σ ve Young modülü Y , standart esneklik formülü ile verilir.

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G} \quad (3.8)$$

ve

$$Y = \frac{9B}{1 + \frac{3B}{G}} \quad (3.9)$$

Buna uygun olarak ϑ_t ve ϑ_l enine ve boyuna ses hızları için ortalama değerler elastik modüller ve ortalama yoğunluk ρ cinsinden verilmiştir.

$$\vartheta_t = \sqrt{G/\rho} \quad (3.10)$$

$$\vartheta_l = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (3.11)$$

Son olarak, ortalama ses hızı ϑ_m

$$\vartheta_m = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{\vartheta_t^3} + \frac{1}{\vartheta_l^3} \right) \right)^{-1/3} \quad (3.12)$$

3.4.4. Termal genleşme ve ısı kapasitesi

Sıfır sıcaklık olarak adlandırılan elastik sabitlerin hesaplanması iyi bilindiği gibi, harmonik bir kafes için ortalama kafes parametreleri ve elastik sabitler, sıcaklıktan bağımsızdır. Bu miktarların gözlenen sıcaklık bağımlılığı enerjinin anharmonik davranışından kaynaklanır, bu nedenle termal genleşme katsayısının hesaplanması sıfır sıcaklık elastik sabitlerinin hesaplanmasından bir derece daha zordur. Örgü parametrelerine termal düzeltmelerin hesaplanmasının temeli, kuantum mekaniğinin yaygın kabul görmesinden önce dikkat çekici

şekilde Grüneisen [90] tarafından ortaya konmuştur. Tabii Grüneisen sadece formülleri yazabilirdi. En basit hesaplama bile el hesaplarının kapasitesinin ötesindeydi. Ancak bugün, Grüneisen'in çalışmalarını, yine DFT'yi enerjilerin ve kuvvetlerin bir jeneratörü olarak kullanmak mümkündür ve sonuçlar çok göz alıcı olabilir.

Grüneisen'in teorisinin tam olarak uygulanması, malzemenin fonon spektrumunun ve bireysel fonon frekanslarının türevlerinin hücre parametrelerine göre değerlendirilmesini gerektirir. Bununla birlikte, termal genleşme katsayısının elastik sabitlerden daha fazla çaba göstermeden hesaplanmasına olanak sağlayan daha düşük bir teori seviyesi vardır ve Grüneisen-Debye yaklaşımı olarak adlandırılır. Aslında, bir kübik malzeme için, gerekli olan elastik sabitlere sadece ek bilgi ortalama Grüneisen sabitidir (γ_G).

Planlanan bir sonraki adım, basınç hacminin ve iç enerji hacmi denkleminin belirlenmesidir. Parametre olarak γ_G içeren uygun bir yaklaşım [91], V 'nin denge hacmi olduğu yerdir.

$$E(V) = \frac{BV_0}{\frac{5}{6}-\gamma_G} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{5}{6}-\gamma_G} \left(\ln \frac{V}{V_0} - \frac{1}{\frac{5}{6}-\gamma_G}\right) + E_\infty \quad (3.13)$$

γ_G , esasen $E(V)$ 'nin üçüncü türevi olduğundan, bu fonksiyonun hesaplanması yüksek doğruluk ve özenle yapılmalıdır. Ancak bu yapılabilir. γ_G elde edildikten sonra, termal genleşme katsayısını hesaplamak için gereken değer girildi, ses hızı ile olan ilişkisinden yararlanılarak Debye sıcaklığı θ_D ,

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 q}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}} V_m \quad (3.14)$$

ile ifade edilir. Burada q birim hücredeki atom sayısı, V_0 hacim, \hbar Plank ve k_B Boltzmann sabitleridir. Ayrıca özgül ısı sığası sıcaklığın bir fonksiyonu olarak

$$c_{V(T)} = 9qk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^4 \frac{\exp x}{(\exp x - 1)^2} dx \quad (3.15)$$

ile hesaplanır. Lineer genleşme katsayısı α_L , aşağıda yer alan eşitlikle hesaplanabilir [92].

$$\alpha_L(T) = \frac{1}{3} \gamma_G \frac{c_{V(T)}}{BV_0} \quad (3.16)$$

3.5. PHONON Programı

PHONON 2.0, kızılötesi ve Raman spektrumlarını öngören titreşim spektroskopisi de dahil olmak üzere, kafes dinamiği ve titreşim özelliklerinin hesaplanması için bir hesaplama aracıdır. Periyodik sınır şartları, katı yüzeyler, ayrıca yüzeyler, ara yüzler ve moleküller ile uygun model yapıların seçimi incelenebilir. MedeA -VASP ile MedeA -PHONON, periyodik tablonun tüm elemanlarını içeren sistemlerin titreşim özelliklerine tam otomatik olarak erişilmesini sağlar.

PHONON 2.0'ın temel kapasiteleri şunlardır:

- Brillouin bölgesi boyunca herhangi bir yol boyunca fonon dağılım eğrilerinin hesaplanması
- Fonon modlarının canlandırılması, diğer bir deyişle Brillouin bölgesi boyunca herhangi bir fonon dalının yapısal modelindeki tüm atomların kolektif hareketlerinin görselleştirilmesi.
- Durumların fonon yoğunluğunun hesaplanması ve her bir Kartezyen doğrultusundaki tüm atomların kısmi katkıları
- Dahili enerji, entropi, serbest enerji ve ısı kapasitesi gibi sıcaklığa bağlı termodinamik fonksiyonlar
- Gamma noktasındaki tüm modların Kızılötesi ve Raman aktivitesini türeten simetri analizi
- Kızılötesi ve Raman spektrumlarının tahminine izin veren Kızılötesi ve Raman aktif modlarının bağıl yoğunluğu

PHONON, atomlar üzerindeki kuvvetleri hesaplamak için temel bir metot gerektiren doğrudan yöntem (Parlinski, Li & Kawazoe [93]) üzerine kurulmuştur. MedeA -PHONON, kesin güçler için bir kaynak olarak VASP ab-initio koduyla birlikte tam otomatik prosedürler sunar. PHONON ayrıca, daha az otomasyon seviyesine sahip kuvvetleri (ab-initio veya kuvvet alanları) elde etmek için başka yöntemlerle de çalışır.

Kafes dinamiğine doğrudan yaklaşım, PHONON modülü tarafından yapılan herhangi bir hesaplamasının merkezinde yer alan aşağıdaki prosedürü gerektirir;

- Bitişik süper hücrelerdeki eşdeğer atomlar arasındaki etkileşimleri en aza indirmek ve süper atomun (gerekirse) atom pozisyonlarını, tüm atomlardaki kuvvetlerin ufukta küçük olduğundan emin olmak için optimize etmek için yeterince büyük bir süper hücre oluşturun. Yapı dengede olmalıdır.

- Hücre simetrisine dayanarak, her hücrede bir atomun optimize edilmiş süper hücreden çıkarıldığı ve kuvvetlerin diğer tüm atomlarda hesaplandığı bir süper hücreler kümesini oluşturun.
- Kuvvetlerden gelen kuvvet sabitlerini türetmek ve dinamik matris oluşturmak, karşılıklı uzaydaki (k vektörleri) noktalar için fonon frekanslarını (özdeğerler) çaprazlamak ve belirlemek, karşılık gelen özvektörlerden (polarizasyon vektörleri), yoğunluklardan (form faktörleri) ve atomların hareketlerinden (modların animasyonu) elde edilir.
- Durumların fonon yoğunluğunu vermek ve termodinamik fonksiyonları hesaplamak için k vektörlerinin bir örneğini entegre edin.

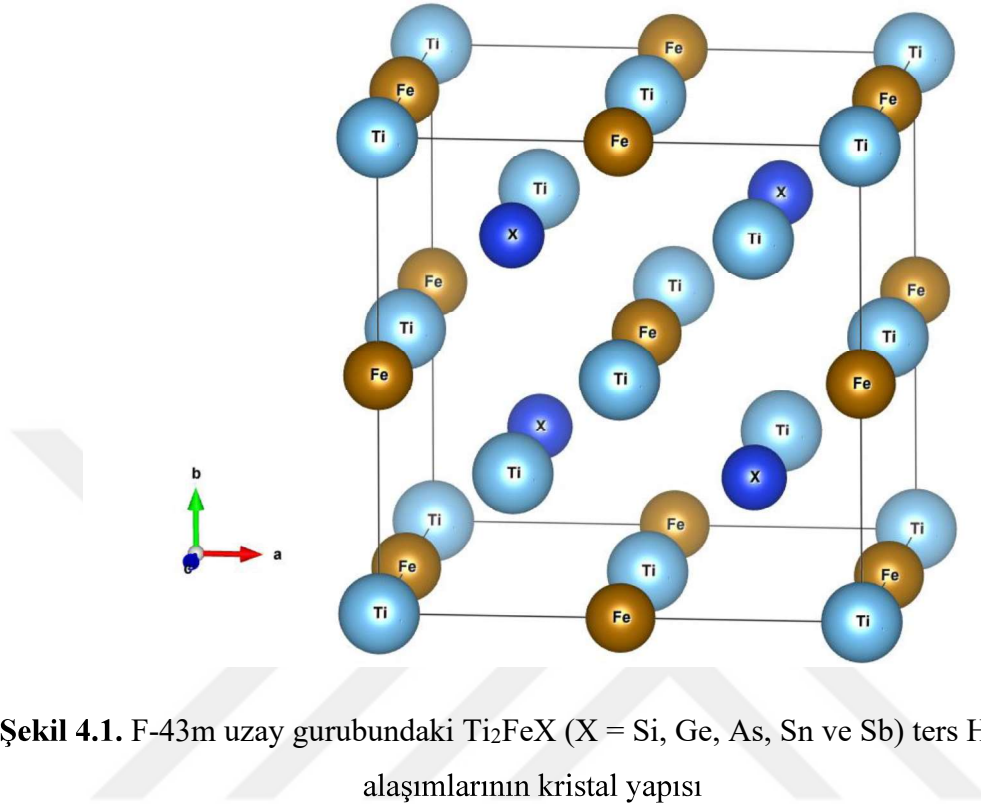
Yukarıda belirtilen ana fonon prosedürüne ek olarak, termodinamik VASP hesaplamaları ile artırılabilir:

- Termodinamik fonksiyonların önde gelen terimi, sistem için doğru bir VASP tek nokta enerji hesaplaması ile elde edilebilen elektronik enerji (veya elektronik oluşum enerjisi) dir.
- Metaller için, Fermi seviyesine yakın durumların elektronik yoğunluğuna entegrasyon yoluyla artan sıcaklığa sahip uyarılmış durumların artan işgalini hesaba katan termodinamik fonksiyonlara ekstra sıcaklığa bağlı bir katkı eklenebilir.

Kutupsal kristaller için Gama noktasında (LO / TO ayırma) boyuna ve enine modların bölünmesinin yanı sıra, yalıtım ve yarı iletken sistemler için Kızılötesi spektrumları ve Raman spektrumları elde etmek için, elektron sisteminin elektron sisteminin tepkisi için ek VASP hesaplamaları elektrik alanı gereklidir. Özellikle,

- LO / TO bölme ve kızılötesi yoğunlukları için, dielektrik tensör ve Born etkili yüklerin, sistem için VASP doğrusal yanıt hesaplamaları ile hesaplanması gerekir.
- Raman yoğunlukları için, yukarıdakilere ek olarak, Raman tensörünün, uygun bir küçük süper hücre içinde yer değiştirmiş atomlara sahip tam bir yapı grubu için dielektrik tensörün VASP doğrusal tepki hesaplamaları gerektiren bir sonlu farklar yaklaşımından değerlendirilmesi gerekir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.1. F-43m uzay grubundaki Ti_2FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) ters Heusler alaşımlarının kristal yapısı

Bu çalışmada F-43m uzay grubunda XA kristal yapısındaki Ti_2FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) ters Heusler alaşımlarının atomları Şekil 4.1'deki gibi kristal yapı oluşturacak şekilde atomlar Ti için 4a (0, 0, 0) ve 4c (1/4, 1/4, 1/4), Fe için 4b (1/2, 1/2, 1/2) ve X (Si, Ge, As, Sn ve Sb) için 4d (3/4, 3/4, 3/4) Wyckoff pozisyonlarına yerleştirildi. Çalışmada yapılan hesaplarda MedeA paket programı ve VASP kütüphanesinde bulunan GGA-PBE [94] pseudo-potansiyelleri kullanıldı. Gerekli yakınsamalar yapıldıktan sonra elde edilen ve malzemelerin diğer tüm özelliklerini hesaplamak için kullanılan kesme enerjisi değeri 500 eV, Methfessel-Paxton'a [95] göre smearing parametresi 0,2 eV ve gamma-points ile oluşturulan k-point değerleri 8x8x8 olarak alındı.

4.1.Yapısal Özellikler

XA kristal yapıdaki F-43m uzay grubunda oluşturularak elde edilen ters Heusler alaşımlarının kristal yapısı değiştirilmeden atomlar arası kuvvet 1×10^{-10} eV olana kadar geometrik optimizasyon yapıldı ve minimum enerjideki örgü sabiti değerleri Ti_2FeX (X = Si, Ge, As, Sn

ve Sb) alaşımları için elde edildi. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının hesaplanan örgü sabitleri ve Bulk modüllerinin değerleri yapısal özellikler kapsamında Tablo 4.1’de literatürde yer alan diğer teorik çalışmalarla karşılaştırılarak verildi.

Tablo 4.1. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının örgü sabitleri (a_0 , Å) ve Bulk modülü (B , GPa)

Alaşımlar	alışmalar	a_0	B
Ti_2FeSi	Bu alışma	5,993	161,91
	GGA+U [33]	6,057	168,75
	FPLAPW [31]	5,997	161,82
	FPLAPW [34]	5,999	-
Ti_2FeGe	Bu alışma	6,076	152,40
	FPLAPW [35] FM	6,09	144,88
	VASP [36]	6,075	-
	VASP [37]	6,074	165,478
Ti_2FeAs	Bu alışma	6,070	147,89
Ti_2FeSn	Bu alışma	6,334	130,88
	FPLAPW [38] FM	6,35	125,84
	FPLAPW [39]	6,342	-
Ti_2FeSb	Bu alışma	6,317	139,98

Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının hesaplanarak elde edilen örgü sabitleri ve Bulk modülleri literatürde yer alan diğer teorik çalışmalarla karşılaştırmalar yapıldı. Buna göre, Ti_2FeSi alaşımı için elde edilen örgü sabiti değeri 2011 yılında FPLAPW metodu ile yapılan çalışmadan [31] %0,07’lik bir farkla ve 2013 yılında Fang ve ark. tarafından [33] GGA+U kullanılarak yapılan çalışmadan %1’lik bir farkla düşük olarak hesaplandı. Ti_2FeGe alaşımının örgü sabiti değeri, 2017 yılında Hu ve Zang tarafından [36] VASP kodları kullanılarak GGA+U yöntemine göre elde edilen değerden %0,02’lik farkla yüksek, 2013 yılında Ahmedian tarafından [35] FPLAPW metodu ile elde edilen değerden %0,23’lk bir farkla düşük olarak elde edildi. Ti_2FeSn alaşımının ise örgü sabiti değeri yine Ahmedian tarafından [38] 2014 yılında FPLAPW metodu ile yapılan çalışmadan %0,25’lik bir farkla düşük olarak, Birsan ve Palade tarafından [39] 2013 yılında yapılan FPLAPW metodu ile yapılan başka bir çalışmadan %0.13’lk bir farkla yüksek olarak bulundu. Ti_2FeAs ve Ti_2FeSb alaşımlarının ise yapılan literatür taramasında herhangi bir örgü sabiti ve Bulk modülü değeri bulunamadığında herhangi bir karşılaştırma yapılamadı. Ti_2FeSi , Ti_2FeGe ve Ti_2FeSn ters

Heusler alaşımlarının Tablo 1’de yer alan literatürdeki Bulk modülü değerleri ile hesaplanan değerler karşılaştırıldığında %0,06 ile %7,9 arasında değişen bir fark olduğu grlmektedir. Bu farka rağmen bu alaşımlar için Bulk modülü değerleri farklı bir sonuç vermemektedir ve dolayısıyla Bulk modülleri arasındaki bu yüzdelik fark kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğunu söylemek mümkündür. Aynı zamanda sıkışabilirliğin bir ifadesi olan Bulk modülleri incelendiğinde X atomlarına göre $B_{Si} > B_{Ge} > B_{As} > B_{Sb} > B_{Sn}$ şeklinde sıralandığı grlmektedir. Buna göre sıkışabilirliği en düşük olan alaşım Ti_2FeSi , sıkışabilirliği en yüksek olan alaşımın ise Ti_2FeSn olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca bu alaşımların örgü sabitleri ve Bulk modülleri alaşımın içerinde bulunan X atomlarının atomik ve kovalent yarıçapına göre incelendiğinde; X atomlarının kovalent yarıçapları büyüdükçe örgü sabiti değerlerinin de arttığı ($a_{Sn} > a_{Sb} > a_{Ge} > a_{As} > a_{Si}$), X atomlarının atomik yarıçapları büyüdükçe Bulk modülü değerlerinin ise düştüğü grlmektedir. Dolayısıyla, X atomlarının atomik yarıçapları ile örgü sabiti değerleri arasında doğru orantı, kovalent yarıçaplarıyla da Bulk modülleri arasında ters orantı olduğu söylenebilir.

4.2. Manyetik ve Elektronik zellikler

F-43m uzay gurubundaki XA kristal yapısında bulunan Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımları için spin katkısı göz önüne alınarak spin polarizasyonuna göre hesaplamalar yapıldı. Ters Heusler alaşımlarının elde edilen denge durumu örgü sabitleri ve bir önceki yapısal özellikler kapsamında yakınsama sonucu bulunan k-noktaları, kesme enerjisi ve smearing parametresi gibi değerler kullanıldı. Hesaplama sonucuna göre elde edilen spin aşağı ve spin yukarı yönelimlerine göre elektronik bant enerji eğrileri, kısmi ve toplam durum yoğunlukları çizildi. Çizilen elektronik bant yapı ve durum yoğunlukları Ti_2FeSi için şekil 4.2’de, Ti_2FeGe için şekil 4.3’de, Ti_2FeAs için şekil 4.4’de, Ti_2FeSn için şekil 4.5’de ve Ti_2FeSb için şekil 4.6’da verildi. Hesaplama sonucu elde edilen tüm enerjilerden Fermi enerjisi çıkartılarak sıfır olarak alınmıştır. Bu yüzden şekillerde görülen kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini göstermektedir.

Ters Heusler alaşımlarının toplam manyetik momentleri Slater-Pauling davranışı (SPD) sergilemektedir. 9 azınlık bandı tamamıyla dolu olan ters Heusler alaşımlarının SPD’ye göre toplam manyetik momentini $M_t = (Z_t - 18)\mu_B$ kuralı ile belirlenmektedir [96, 97]. Buradaki Z_t , alaşımı oluşturan atomlardaki değerlik elektronların toplamı ya da spin yörüngelerindeki elektronların sayısının toplamı ($Z_t = N \uparrow + N \downarrow$) şeklinde ifade edilir. Bu çalışmada incelenen Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımları SPD’ye göre hesaplandığında

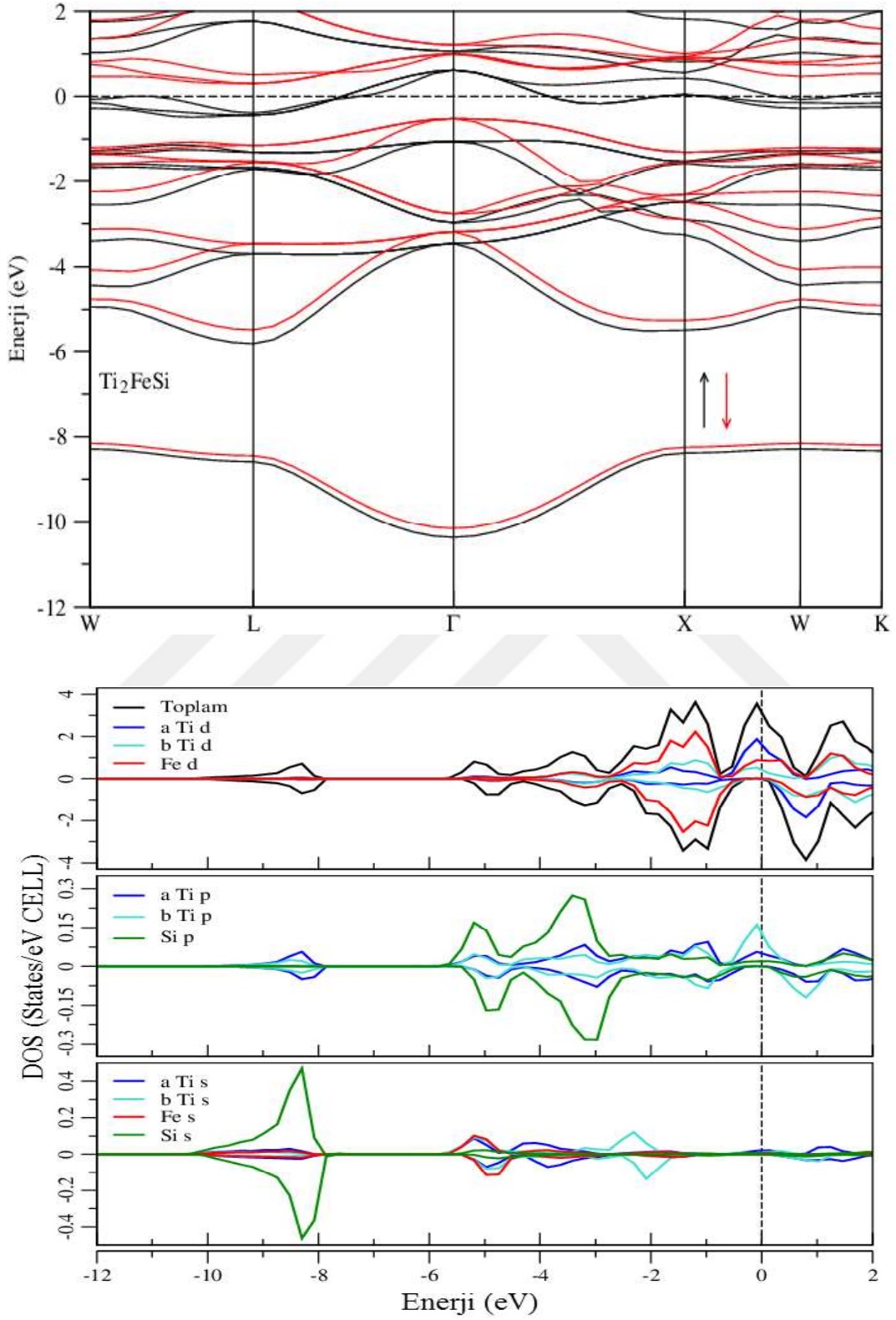
Ti₂FeSi, Ti₂FeGe ve Ti₂FeSn alaşımlarının toplam manyetik momentleri 2 μ_B , Ti₂FeAs ve Ti₂FeSb alaşımlarının ise 3 μ_B olduğu söylenebilir. Tablo 4.2’de literatürde yer alan diğer çalışmalar ile birlikte verilen manyetik moment değerleri incelendiğinde Ti₂FeSi, Ti₂FeGe ve Ti₂FeSn alaşımlarına ait olan toplam manyetik momentler ile hem literatür hem de SPD’den elde edilen değerlerin oldukça uyum içerisinde olduğu grlmektedir. Ancak Ti₂FeAs ve Ti₂FeSb alaşımların literatürde herhangi bir çalışılmasına rastlanılmadığından literatür ile bir karşılaştırma yapmak mümkün değildir. SPD ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında ise SPD yönteminin tam sayı dışında sonuç vermeyeceği göz önüne alınırsa bu iki alaşım için elde edilen sonuçların doğru olduğu söylenebilir. Bunların yanı sıra, Ti₂FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) ters Heusler alaşımların toplam manyetik momentleri sıfırdan farklı olduğundan dolayı spin yönelimlerinin simetrik olmadıkları şekillerden de açıkça grlmektedir. Manyetik zellik gösteren bu ters Heusler alaşımlarının toplam manyetik momente en büyük katkı alaşımları oluşturan Ti atomundan gelmektedir. Ayrıca, kısmi durum yoğunluğu eğrileri de göz önüne alındığında bu katkının Ti atomlarının *d* orbitallerinden kaynaklandığı söylenebilir.

Tablo 4.2. Ti₂FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) ters Heusler alaşımlarının manyetik momentleri (μ_B) ve gap değerleri (eV)

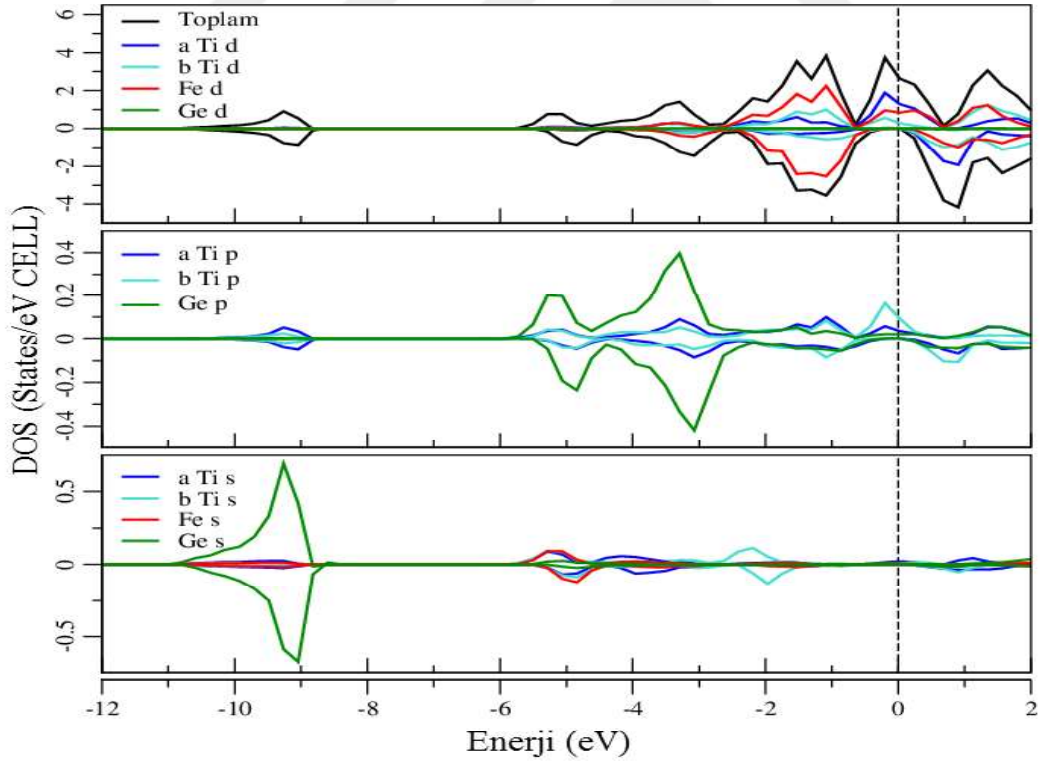
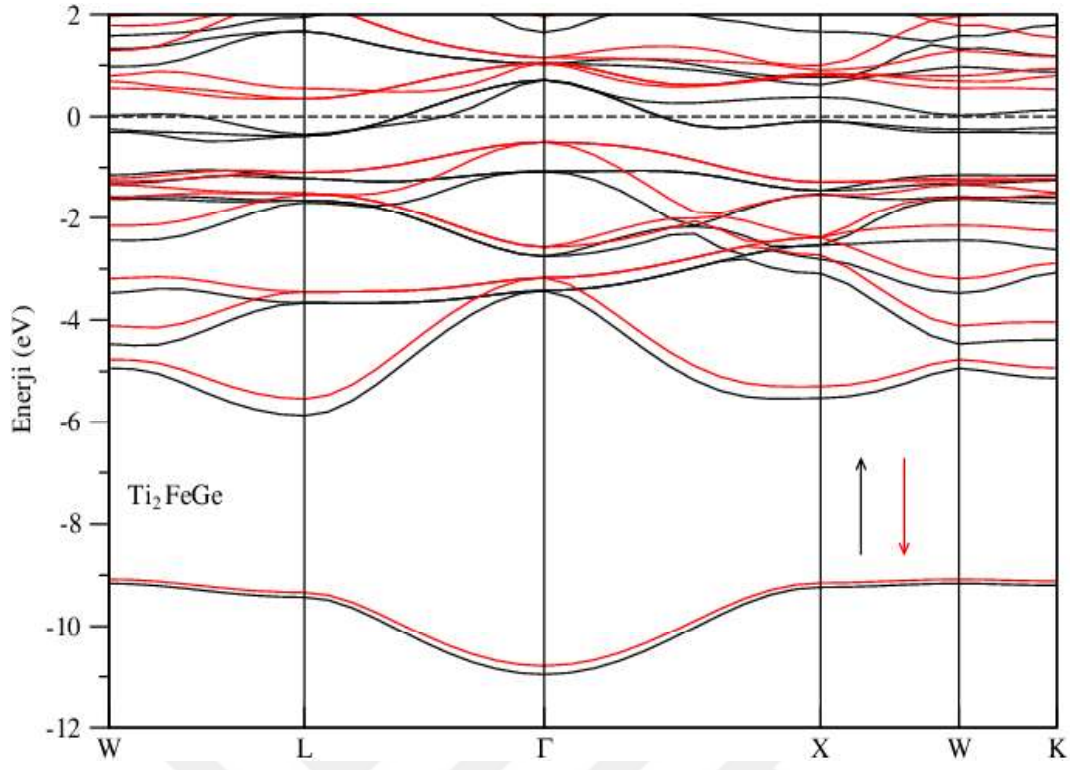
Alaşımlar	alışmalar	$M_{Ti(A)}(\mu_B)$	$M_{Ti(B)}(\mu_B)$	$M_{Fe}(\mu_B)$	$M_X(\mu_B)$	$M_{top}(\mu_B)$	E_g (eV)
Ti₂FeSi	Bu alışma	1,262	0,62	-0,100	0,005	2,020	0,820
	GGA+U [33]	1,275	0,796	-	-	2,000	0,612
	FPLAPW [31]	1,050	0,489	-0,090	-0,005	2,000	0,450
	FPLAPW [34]	1,105	0,524	-0,096	-0,005	2,000	0,454
Ti₂FeGe	Bu alışma	1,289	0,687	-0,198	-0,006	2,019	0,850
	FPLAPW [35]	1,080	0,550	-0,190	-0,004	2,000	0,840
	VASP [36]	1,619	1,063	-0,651	0,002	-	-
	VASP [37]	1,367	0,772	-0,313	0,004	1,965	0,628
Ti₂FeAs	Bu alışma	1,394	0,453	0,719	0,006	2,834	-
Ti₂FeSn	Bu alışma	1,348	0,786	-0,471	-0,001	2,015	0,780
	FPLAPW [38]	1,140	0,650	-0,500	-0,001	2,000	0,790
	FPLAPW [39]	1,258	0,718	-0,486	-0,0014	0,509	0,489
Ti₂FeSb	Bu alışma	1,449	0,437	0,785	0,004	2,675	0,910

İletkenlik açısından Şekil 4.2 - 4.3 - 4.4 - 4.5 - 4.6'daki Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının elektronik bant eğrileri incelendiğinde, alaşımların hepsinin spin yukarı yönelimi metalik özellik göstermektedir. Spin aşağı yöneliminde ise Ti_2FeSi , Ti_2FeGe , Ti_2FeSn ve Ti_2FeSb alaşımlarının Fermi seviyesi civarında yasak enerji aralığı (GAP) olduğu ve spin aşağı durumunda bu alaşımların yarıiletken bir özellikte olduğu şekillerden anlaşılmaktadır. Bu yasak enerji aralığı değerleri Tablo 4.2' de literatür ile karşılaştırmalı olarak verildi. Bu yasak enerji aralıkları Fermi seviyesinin üzerindeki enerjisinin en düşük iletkenlik bandının Ti_2FeSi , Ti_2FeGe ve Ti_2FeSn alaşımları için L yüksek simetri ekseninde ve Ti_2FeSb alaşımı için ise W-L yüksek simetri eksenleri arasında, Fermi enerji seviyesinin altındaki enerjisi en yüksek olan valans bandının bütün alaşımlar için Γ yüksek simetri ekseninde olduğu görülmektedir. Bundan dolayı yasak enerji aralığına sahip olan bu alaşımların spin aşağı yöneliminde indirekt bant geçişine sahip olduğu açıkça anlaşılmaktadır. Bir spin yönelimi metalik diğer spin yönelimi yarıiletken özellik gösteren Ti_2FeSi , Ti_2FeGe , Ti_2FeSn ve Ti_2FeSb bu alaşımların yarı metalik özellik göstermekte olduğu söylenebilir. Fakat Ti_2FeAs alaşımının spin aşağı yönelimde herhangi bir yasak enerji aralığı bulunmamasına rağmen Şekil 4.4'deki elektronik bant yapısı eğrileri incelendiğinde spin aşağı yöneliminde Γ yüksek simetri ekseninde civarında Fermi seviyesini iki farklı noktadan kesen tek bir bandın olduğu görülmektedir ve Fermi seviyesinin altında bir yasak enerji aralığı bulunmaktadır. Bundan dolayı Ti_2FeAs ters Heusler alaşımı için metalik özellikte olup fakat yarı metalik benzeri olduğunu söylemek mümkündür. Spin yukarı yönelimindeki iletkenliğe her bir elementten gelen katkının daha iyi anlaşılması için çizilen durum yoğunluğu eğrileri incelendiğinde, Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) alaşımları oluşturan a-Ti-d ve Fe-d orbitallerinin elektronları Fermi seviyesinin üzerinde en baskın olduğu, bununla birlikte b-Ti-d orbitalinin elektronlarının da katkı sağladığı görülmektedir. Bunların yanı sıra, literatürdeki yer alan çalışmalar ile bu alaşımların elektronik özellikleri karşılaştırıldığında uyumlu oldukları görüldü. Fang ve ark. [33] 2013 yılında VASP kodları ile yaptıkları GGA+U metodu kullanılarak Ti_2FeSi ters Heusler alaşımının yarı metalik manyetik özellikte olduğunu belirtmişlerdir. 2011 yılında Wien2k kodları ile FPLAW yöntemine göre yapılan [31] çalışmada Ti_2FeSi ters Heusler alaşımının yarı metalik ferrimanyet karakterde olduğu rapor edilmiştir. Fan ve ark. [34] 2017 yılında FPLAPW metodu ile yapmış oldukları çalışmada Ti_2FeSi ters Heusler alaşımının yarı metalik karakterde olduğunu söylediler. Ti_2FeGe ters Heusler alaşımı için, Ahmadian [35] 2013 yılında FPLAPW metodu ile yapmış olduğu çalışmada yarı metalik manyet, 2014 yılında Liping ve ark. [37] 2017 yılında Hu ve Zhang [36] VASP kodları ile GGA+U kullanarak yaptıkları çalışmalarda yarı metalik olduğunu raporladılar. 2013 yılında Birsan ve Palade [39], 2014 yılında Ahmadian [38]

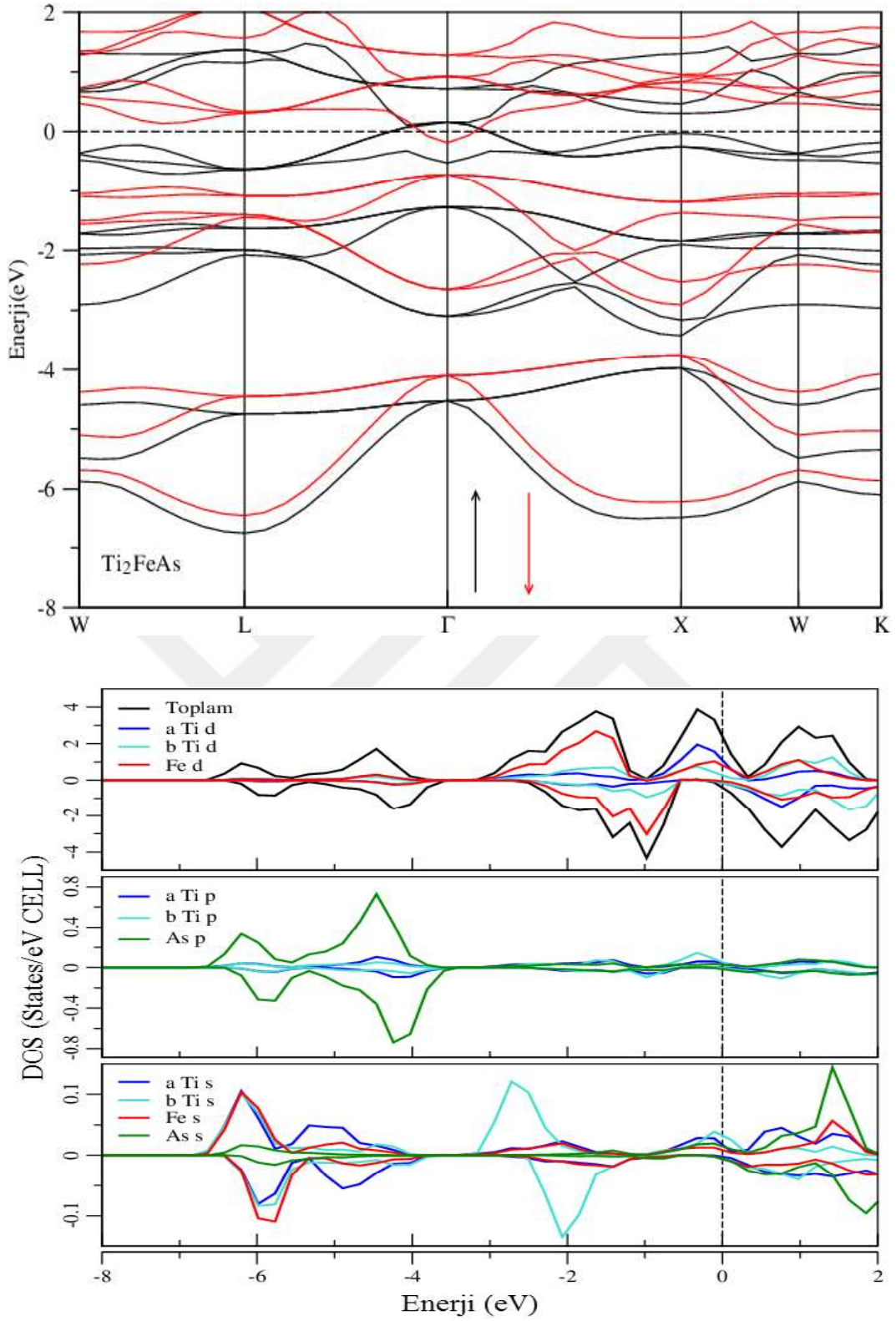
Wien2k kodları ile FPLAPW metodu ile yaptıkları çalışmada Ti_2FeSn ters Heusler alaşımının yarı metalik olduğunu bildirdiler.



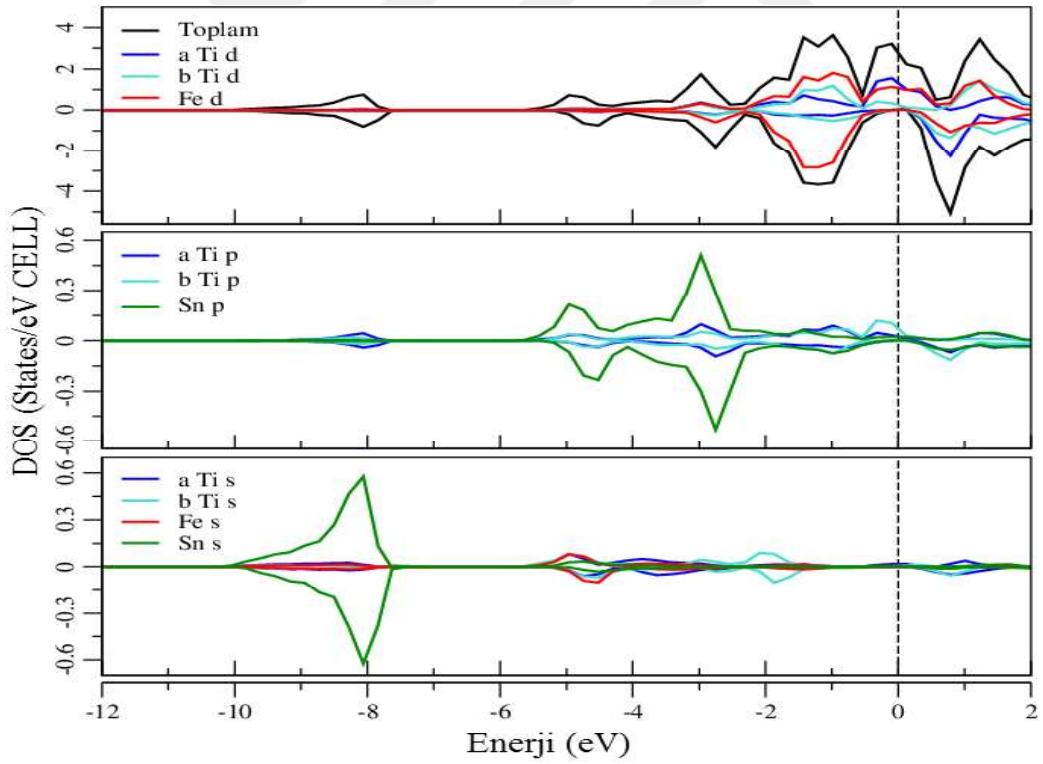
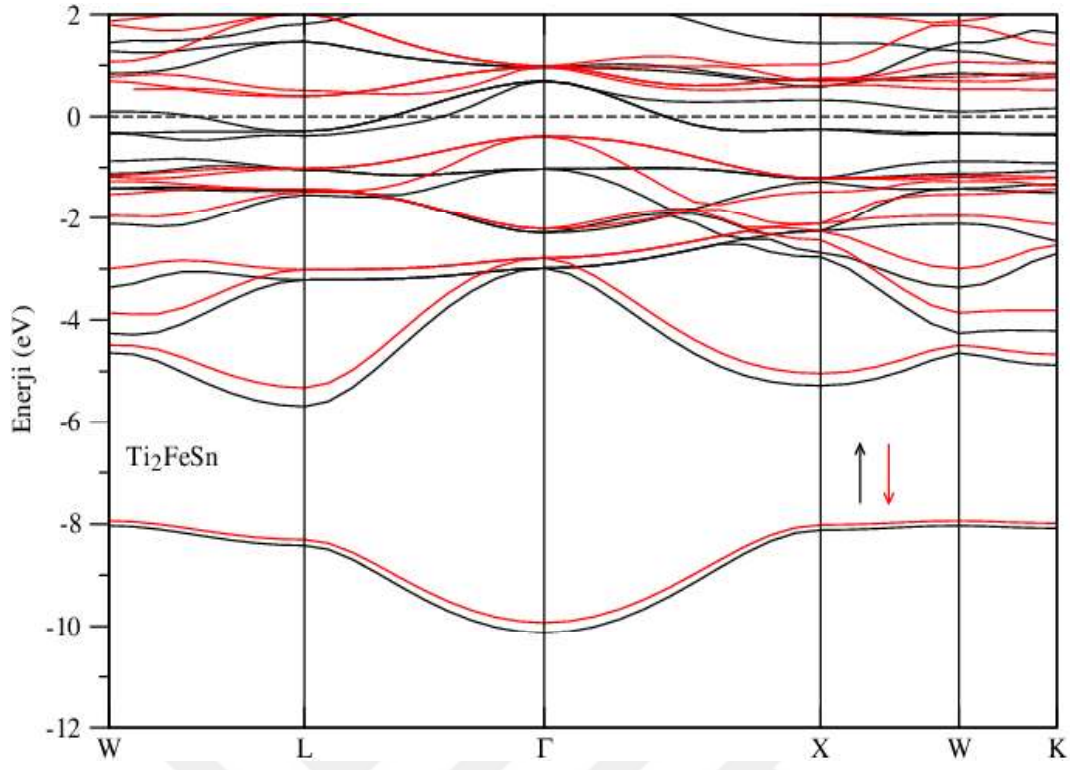
Şekil 4.2. Ti_2FeSi ters Heusler alaşımının elektronik bant, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri



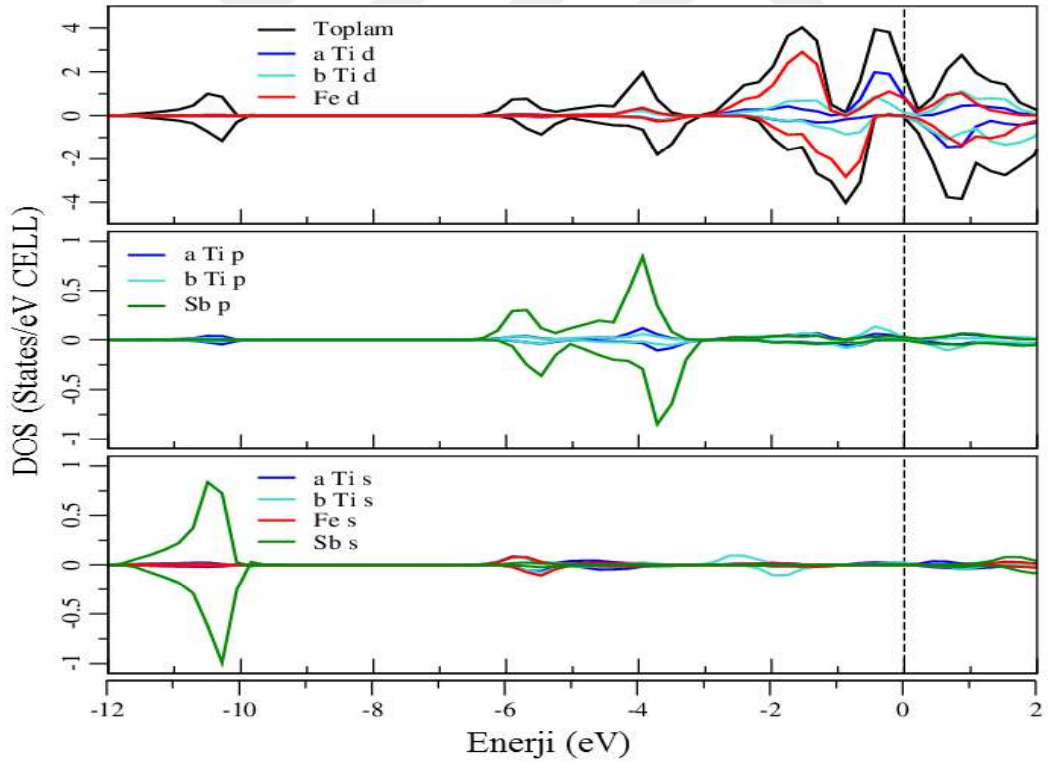
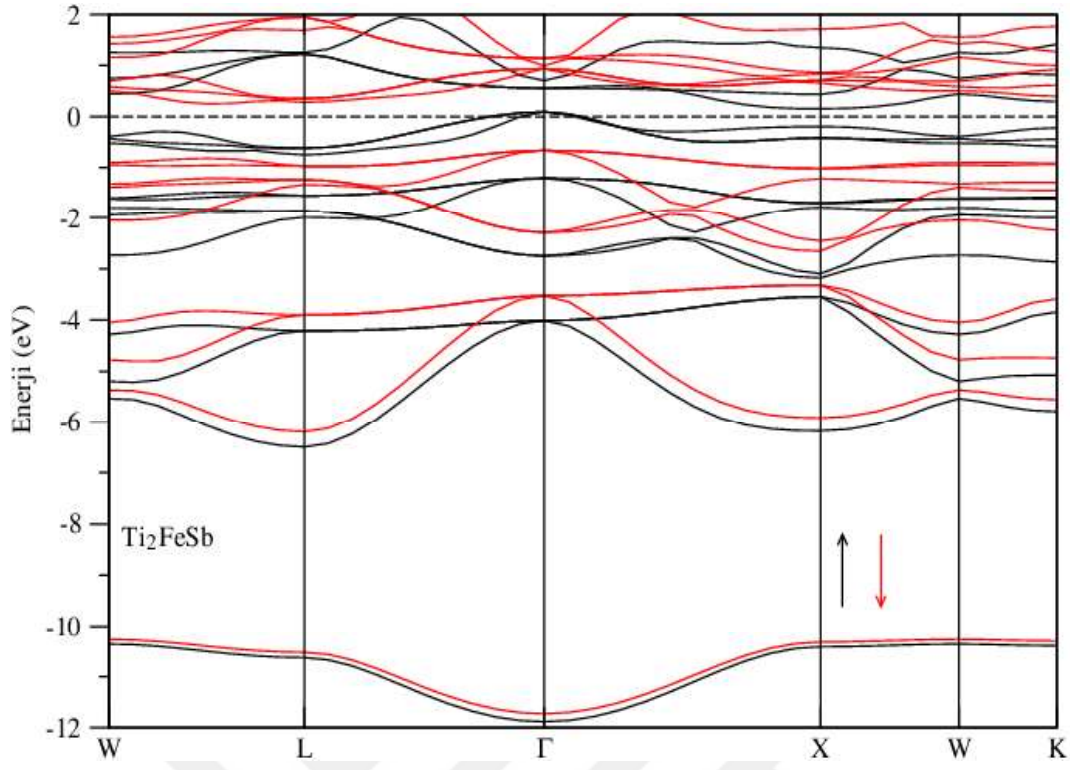
Şekil 4.3. Ti_2FeGe ters Heusler alaşımının elektronik bant, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.4. Ti_2FeAs ters Heusler alaşımının elektronik bant, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.5. Ti_2FeSn ters Heusler alaşımının elektronik bant, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.6. Ti_2FeSb ters Heusler alaşımının elektronik bant, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri

4.3. Mekanik Özellikler

Katı bir malzeme için yapısal ve mekanik kararlılıkla ilgili önemli bilgiler içeren elastik sabitler önemli parametreleridir. Ayrıca elastik özellikler katı malzemelerin fiziksel özellikleri (Debye sıcaklığı, erime noktası, özgül ısı, ısı genleşme katsayısı gibi) ile fazlaca ilişkilidir. F-43m uzay grubundaki XA kristal simetrisine sahip ters Heusler alaşımları kübik yapıdadır. Bu yüzden birbirinden bağımsız ikinci mertebeden C_{11} , C_{12} ve C_{44} gibi üç tane elastik sabiti vardır. MedeA paket programı ile yapılan hesaplamalarda optimize edilmiş olan yapı için VASP kodlarında IBRION = 6, ISIF = 5 olarak alınmış denge durumundaki kristal yapıya Stress-Strain tekniği [98-100] uygulayarak Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının elastik özellikleri hesaplandı. Hesaplamalarda Bölüm 3’de yer alan eşitlikler kullanılarak C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri, Bulk modülü (B), Kayma modülü (G), Young modülü (E) ve ses hızları elde edildi. Tablo 4.3’de elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Tablo 4.4’de Bulk modülü (B), Kayma modülü (G), Young modülü (E), Bulk modülünün Kayma modülüne oranı (B/G) ve poisson oranı (σ) Tablo 4.5’de ise ses hızları verildi.

Elastik sabitler için Born kararlılık ilkeleri olarak bilinen ve kübik yapıdaki kristaller için mekanik kararlılık şartlarını oluşturan kriterler;

$$C_{11} > 0, (C_{11}/C_{12} > 1), (C_{11}^2 - C_{12}^2) > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (4.1)$$

şeklinde ifade edilir [101]. Elastik sabitleri hesaplanan bu ters Heusler alaşımlarının Born kararlılık şartları göz önünde bulundurulduğunda Tablo 4.3’de yer alan C_{11} , C_{12} ve C_{44} değerlerinden bu alaşımların hepsinin kararlılık şartlarını sağladığı açıkça görülmektedir. Bundan dolayı Born kararlılık şartlarını sağlayan bu alaşımların F-43m uzay grubunda bulunan XA kristal simetrisinde mekanik olarak kararlı oldukları söylenebilir. Aynı zamanda elastik sabitleri incelenen bu alaşımların C_{11} ve C_{12} değerlerinin Ti_2FeSi alaşımında, C_{44} değerlerinin ise Ti_2FeGe alaşımında en yüksek değerde olduğu, C_{11} ve C_{12} değerlerinin Ti_2FeSn alaşımında, C_{44} değerlerinin ise Ti_2FeAs alaşımında ise en düşük değerde olduğu görülmektedir. Ayrıca, bu ters Heusler alaşımlarına ait Bulk modülü değerleri beklenildiği gibi C_{11} ve C_{12} değerlerinin arasında bir değerde elde edildi. Literatürde herhangi bir çalışma ile karşılaştırılmadığından karşılaştırma yapılamadı.

Tablo 4.3. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44} ; GPa)

Alaşımlar	Çalışmalar	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Ti_2FeSi	Bu Çalışma	213,12	136,31	69,35
Ti_2FeGe	Bu Çalışma	194,23	131,49	74,37
Ti_2FeAs	Bu Çalışma	192,19	125,75	13,82
Ti_2FeSn	Bu Çalışma	173,89	109,38	68,47
Ti_2FeSb	Bu Çalışma	200,94	109,5	51,67

B/G oranı [98] malzemelerin kırılğanlığı (sünekliği) ile ilgili bilgi edinmek için Pugh'un kriteri yaygın olarak kullanılan kriterlerden biridir. Sertlik için önemli bir parametre olan B/G oranının değeri bu kritere göre 1,75'den küçükse malzeme kırılğan doğada, büyük ise sünek doğadadır. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımları için hesaplanan B/G oranları incelendiğinde tamamının 1,75 sınırından büyük olduğu görölmektedir. Bundan dolayı bu alaşımların tamamının sünek bir doğaya sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca bu alaşımlardan Ti_2FeAs alaşımının sünekliğinin diğer alaşımlara göre daha fazla olduğu söylenebilir. Aynı zamanda, malzemelerin sertliği ile ilgili bir gösterge olan Young modülü değeri incelendiğinde en düşük Ti_2FeAs , en yüksek ise Ti_2FeSi olduğu görölmektedir. Yani yapılan hesaplamalardan Ti_2FeAs alaşımının diğer alaşımlara göre sünekliği en yüksek ve sertliği en az olan alaşım olduğu anlaşılmaktadır. Aynı zamanda, bu alaşımlara ait Bulk modülü değerlerinin 100 GPa'dan yüksek olmaları uniform basınç altında az sıkışabilir oldukları anlamına gelse de Kayma modülü değerlerine bakıldığında 50 GPa civarında ve daha altında olması da bu alaşımların sıkışabilirlikleri için biraz daha fazla olduğu söylenebilir. Hesaplanan poisson oranları genel olarak, kovalentliğin bir ölçüsü olarak değerlendirilebilir, kovalent malzemeler için 0,1'e yakinken iyonik malzemeler için ise 0,25'e yakın değerlerde sonuçlar vermektedir ve alt ve üst limit değerleri merkezi kuvvetler için sırasıyla 0,25 ve 0,5'dir [102,103]. Bundan dolayı bu alaşımlar için Poisson oranları (0,33 – 0,44) incelendiğinde iyonik karakterinde oldukları söylenebilir. İyonik karakterin en baskın olduğu alaşım ise Ti_2FeSn ters Heusler alaşımıdır. Ayrıca, katıların kovalentliği veya iyonikliği ile ilgili bilgi almak için Cauchy basıncına bakılabilir ($CP = C_{12} - C_{44}$) [104]. Cauchy basıncının pozitif olduğu değerlerde malzeme iyonik, negatif olduğu değerlerde malzeme kovalent özellik sergilemektedir

[102,105]. Buna göre bu alaşımlar hem Cauchy basıncına hem de Poisson oranına göre iyonik karakterdedirler.

Tablo 4.4. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının Bulk modülü (B , GPa), Kayma (Shear) modülü (G , GPa), Bulk modülünün Kayma modülüne oranı (B/G) ve Young modülü (E , GPa), Poisson oranı (σ)

Alaşımlar	Çalışma	B	G	B/G	E	σ
Ti_2FeSi	Bu Çalışma	161,91	54,71	2,96	147,51	0,35
Ti_2FeGe	Bu Çalışma	152,40	52,60	2,90	141,52	0,35
Ti_2FeAs	Bu Çalışma	147,90	19,81	7,47	56,88	0,44
Ti_2FeSn	Bu Çalışma	130,88	50,62	2,59	134,51	0,33
Ti_2FeSb	Bu Çalışma	139,98	49,20	2,85	132,12	0,34

Ses hızları katı bir malzemenin elastik, dinamik ve termodinamik özellikleriyle oldukça bağlantılıdır. Katı bir malzemeyi tanımlayan özelliklerden biri de ses hızlarıdır. Bir kristalin $3N$ (N birim hücredeki atom sayısı) serbestlik derecesin dolayı 3 tanesi akustik $3(N-1)$ tanesi optik olmak üzere toplamda $3N$ tane fonon modu bulunur. Kristal içinde yayılan ses dalgalarının frekansları buradaki akustik modlar ile verilir [106]. Detaylı bir şekilde elastik özellikleri incelenen bu ters Heusler alaşımlarının Bulk ve Kayma modüllerinden yararlanılarak ses hızları elde edildi. Tablo 4.5’de verilen ses hızları incelendiğinde, en yüksek ses hızına sahip olan Ti_2FeSi alaşımının Bulk ve Kayma modülleri en yüksek olduğu, yine en düşük ses hızına sahip olan Ti_2FeAs alaşımının ise Kayma modülünün en düşük değerde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.5. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının enine (v_t), boyuna (v_l) ve ortalama (v_m) ses hızları (m/s)

Alaşımlar	v_t	v_l	v_m
Ti_2FeSi	3141	6509	3531
Ti_2FeGe	2815	5790	3163
Ti_2FeAs	1716	5091	1952
Ti_2FeSn	2676	5298	3001
Ti_2FeSb	2613	5342	2935

4.4. Titreşim Özellikler

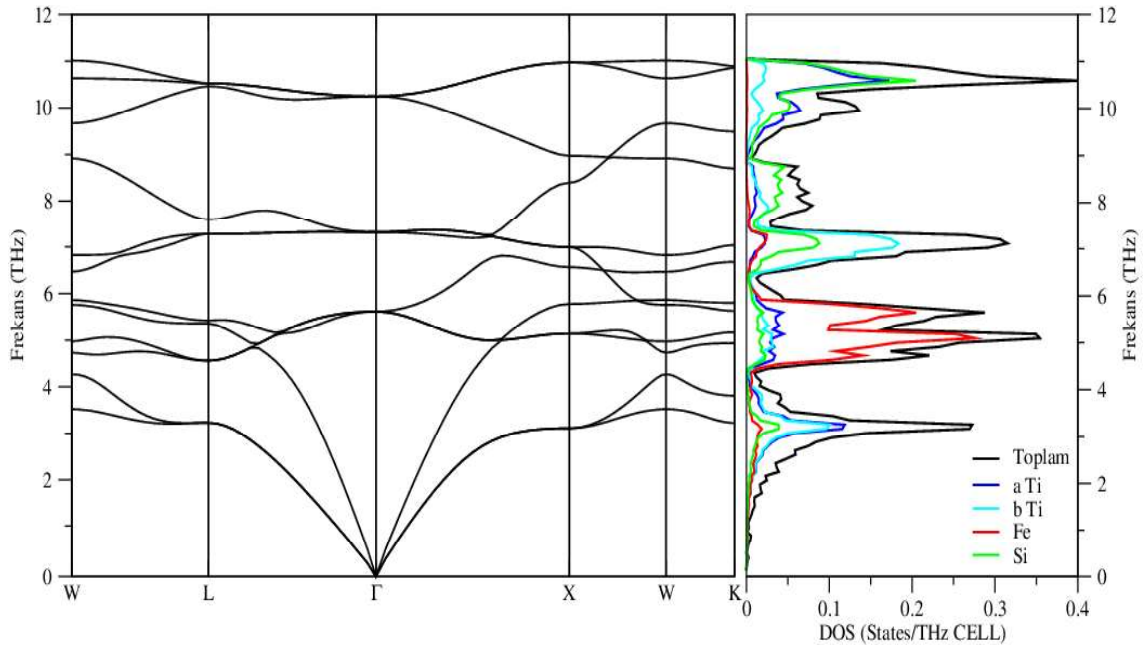
Bu çalışmada, MedeA-VASP paket programı ile elde edilen kuvvetler ile PHONON programı yardımıyla “direk-metot” (doğrudan-metot) kullanarak XA kristal yapısındaki F-43m uzay grubunda bulunan ters Heusler alaşımları için titreşim özellikleri kapsamında fonon dispersiyon eğrileri, kısmi ve toplam durum yoğunlukları hesaplandı. Hesaplamalar ilk olarak, XA kristal yapısındaki F-43m uzay grubunda 128 atom içeren 2x2x2'lik süper hücre için tek noktadan enerji hesabı yapıldı. Daha sonra, yer değiştirmiş 128 atoma sahip olan süper hücre için 8 adet tek noktadan enerji hesabı yapılarak PHONON programı yardımıyla fonon özellikleri elde edildi. Ti_2FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) ters Heusler alaşımlarına ait hesaplamalardan elde edilen sonuçlar neticesinde çizilen yüksek simetri eksenleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunlukları Şekil 4.7 - 4.8 - 4.9 - 4.10 - 4.11'de sırasıyla verildi.

Tablo 4.6. Ti_2FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) ters Heusler alaşımlarının Γ temel simetri ekseninde yer alan Brillouin bölgesinin merkezindeki optik fonon frekansları (THz)

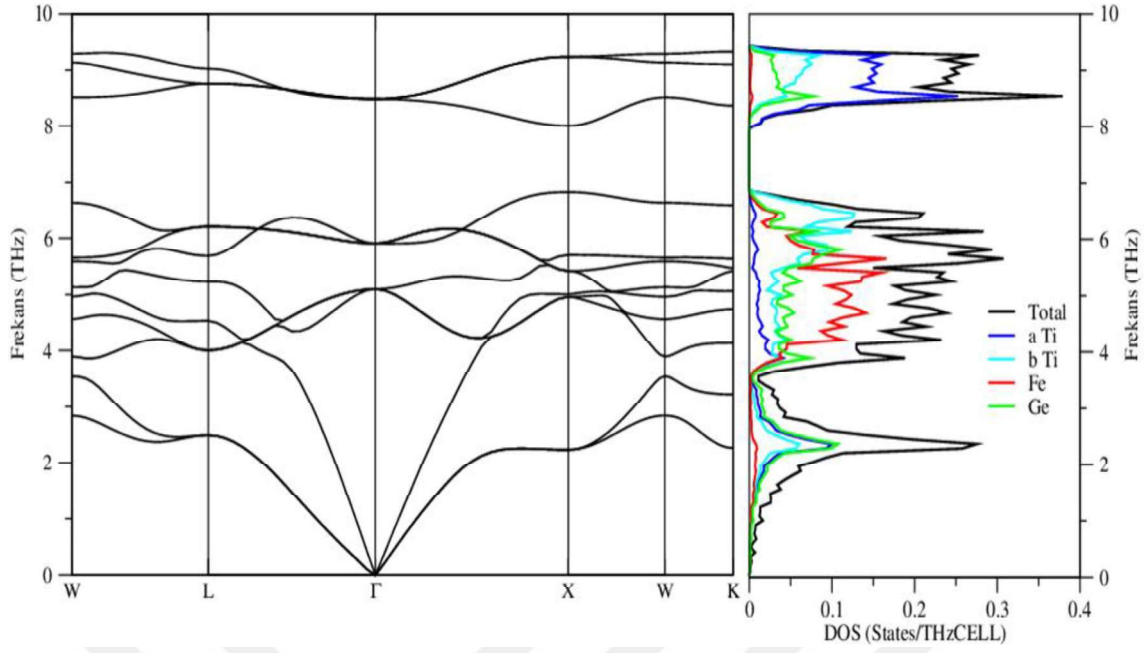
Alaşımlar	Optik Fonon Frekansları
Ti_2FeSi	5,615; 7,316; 10,251
Ti_2FeGe	5,096; 5,911; 8,486
Ti_2FeAs	4,683; 5,506; 7,936
Ti_2FeSn	6,483; 6,933; 9,346
Ti_2FeSb	5,118; 5,548; 7,895

Birim hücresinde 4 atoma sahip olan XA kristal yapısında F-43m uzay grubundaki Ti_2FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) ters Heusler alaşımlarının 3N serbestlik derecesinden dolayı 3'ü akustik 9'u optik olmak üzere toplamda 12 adet fonon modu vardır. Fakat L- Γ -X yüksek simetri eksenleri boyunca Ti_2FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) ters Heusler alaşımlarının ikili dejenerelik durumundan dolayı fonon modlarının sayısının 8'e düştüğü şekillerden açık bir biçimde görülmektedir. Şekil 4.8'deki Ti_2FeGe alaşımına ait fonon dispersiyon eğrileri incelendiğinde diğer incelenen alaşımlardan farklı olarak L- Γ yüksek simetri eksenleri arasında enine akustik (TA) modlarda frekans sıfıra yaklaşırken çok hafif bir yumuşama (soft fonon) olduğu görülmektedir. Buna rağmen bu alaşımların fonon modları beklenildiği gibi pozitif değerde çıkmış ve herhangi bir negatif fonon modu içermemektedir. Bundan dolayı F-43m uzay grubu içerisinde XA kristal yapısında bulunan Ti_2FeX (X = Si, Ge, As, Sn ve Sb) ters Heusler alaşımlarının dinamik olarak kararlı olduklarını söylemek mümkündür. Ayrıca Ti_2FeSi alaşımı

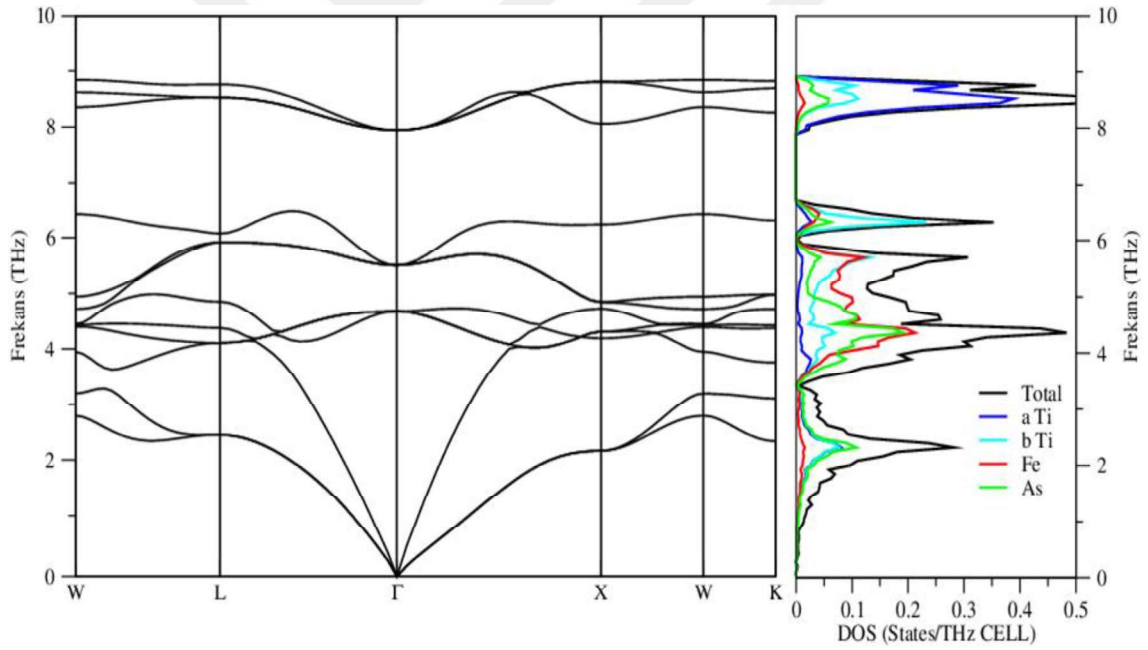
haricinde diğer alaşımlar için üst optik fonon modları ile orta optik fonon modları arasında bir bant aralığı olduğu görülmektedir. Bu bant aralıkları Ti_2FeGe için 1,18 THz, Ti_2FeAs için 1,57 THz, Ti_2FeSn için 0,85 THz ve Ti_2FeSb için ise 1,14 THz olarak hesaplandı. Atomlar arasındaki kütle farkından ve kristali oluşturan atomların zayıf etkileşimlerinden dolayı bant aralığının oluştuğu söylenebilir. Bunların yanı sıra, Ti_2FeSn alaşımının X yüksek simetri ekseninde en yüksek frekansta titreşmekte iken diğer alaşımlar ise W yüksek simetri ekseninde en yüksek frekansta titreşmektedir. Brillouin bölgesinin merkezi olan Γ yüksek simetri ekseninde yer alan optik fonon frekansları hesaplandı ve Tablo 4.6'da verildi. Yapılan hesaplamalarda bu alaşımların Brillouin bölgesinin merkezindeki bu optik fonon frekanslarında Raman ve IR aktif durumda oldukları anlaşıldı. Ayrıca kristali oluşturan atomların hangi frekans bölgelerinde titreştiğini daha iyi anlamak için durum yoğunluğu eğrileri incelendiğinde en üst optik frekanslarda Ti_2FeSi alaşımı için hafif olan Si atomu ile a-Ti atomu baskınken, diğer alaşımlarda hafif olan a-Ti atomu daha baskın durumdadır. Akustik frekans bölgesinde ise Ti_2FeSi alaşımı için Ti atomları daha baskın durumdayken diğer alaşımları oluşturan X (Ge, As, Sn ve Sb) atomlarının ağırlığı arttıkça X (Ge, As, Sn ve Sb) atomu daha baskın duruma geçmekte olduğu fonon durum yoğunluğu eğrilerinden görülmektedir. Literatürde bu alaşımlara ait fonon (titreşim) özellikleri ile ilgili deneysel ve teorik çalışmalara rastlanmadığından herhangi bir çalışma yapılamadı. Bundan dolayı bu alaşımların titreşim özellikleri ile ilgili daha fazla araştırılması gerekebilir.



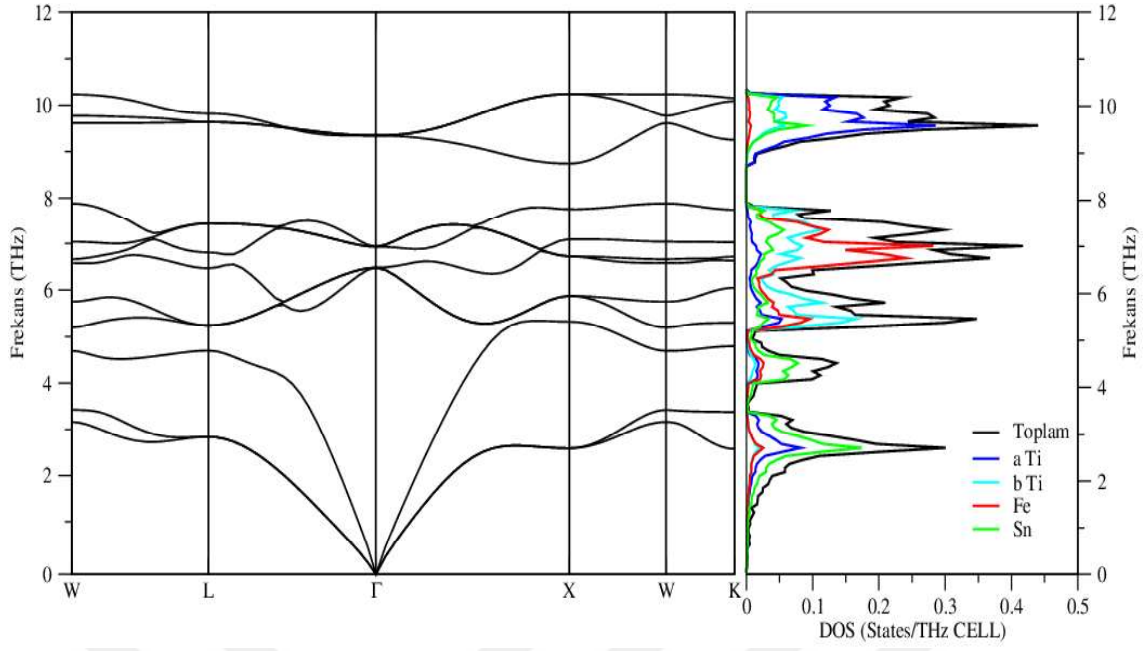
Şekil 4.7. Ti_2FeSi ters Heusler alaşımının temel simetri yönellerine göre fonon dispersiyon eğrileri



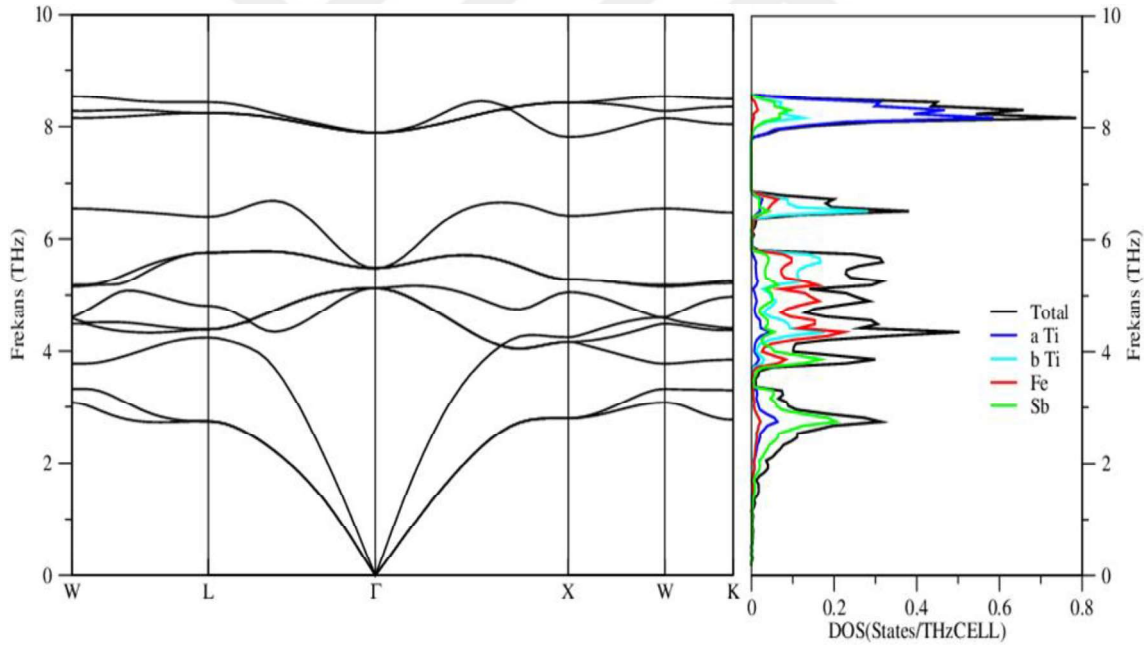
Şekil 4.8. Ti_2FeGe ters Heusler alaşımının temel simetri yönelimlerine göre fonon dispersiyon eğrileri



Şekil 4.9. Ti_2FeAs ters Heusler alaşımının temel simetri yönelimlerine göre fonon dispersiyon eğrileri



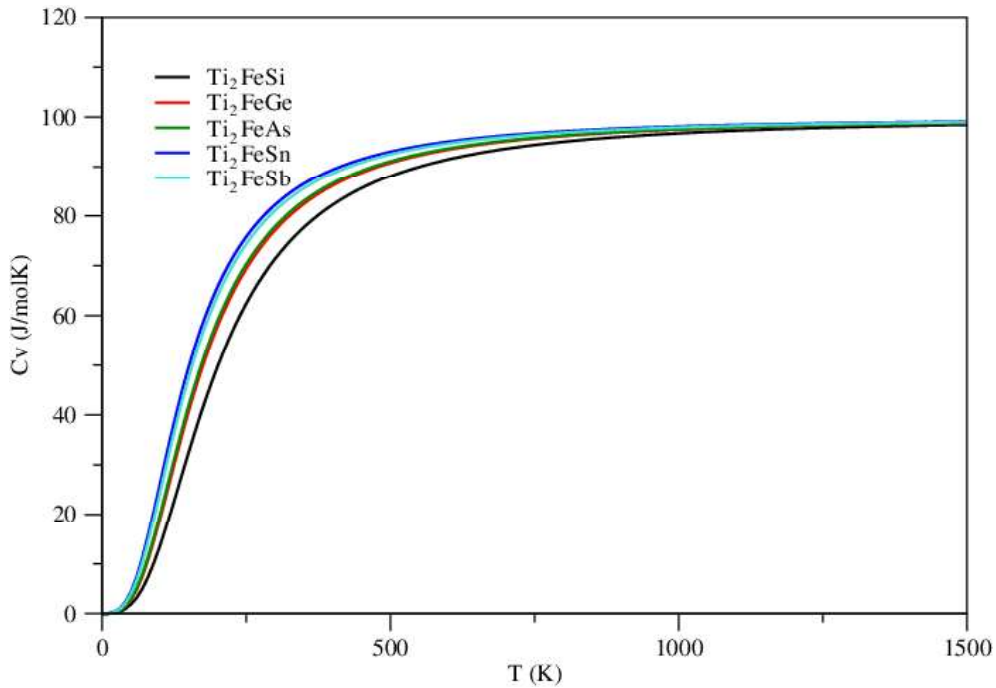
Şekil 4.10. Ti_2FeSn ters Heusler alaşımının temel simetri yönellerine göre fonon dispersiyon eğrileri



Şekil 4.11. Ti_2FeSb ters Heusler alaşımının temel simetri yönellerine göre fonon dispersiyon eğrileri

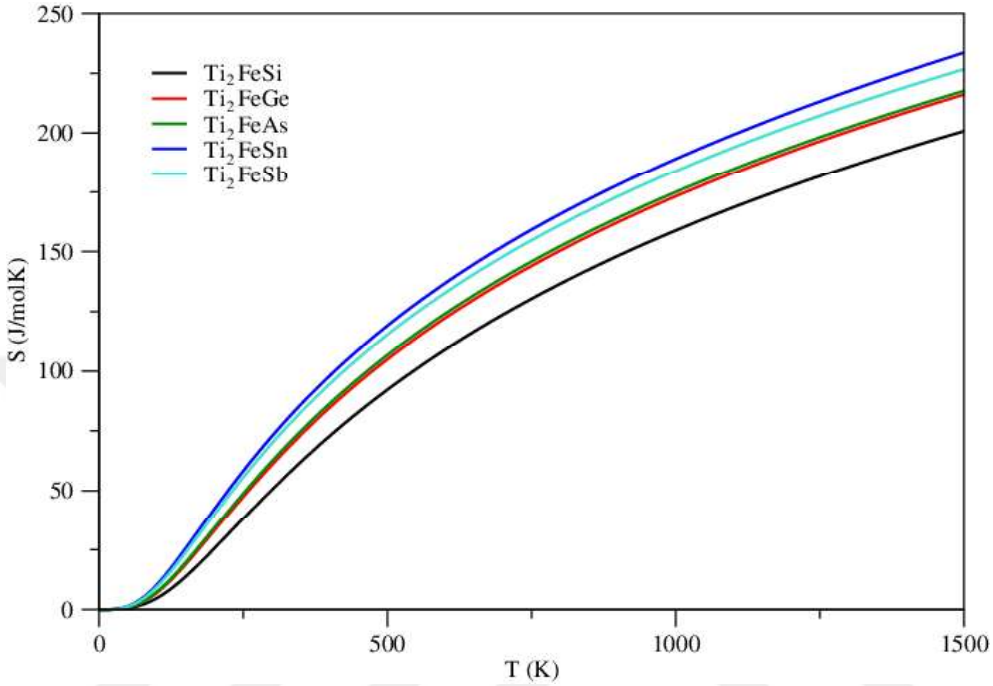
4.5. Termodinamik Özellikleri

Termodinamik özellikler, enerji-hacim ilişkisinden yararlanılarak farklı sıcaklıklar için edildi. Hesaplamalar gibbs2 kodları ile Debye modelinde yapıldı [107]. Katıların örgü titreşimleri, önemli termodinamik özelliklerden biri, özgül ısı, erime sıcaklığı ve elastik sertlik gibi birçok parametre hakkında bilgi sağlayan Debye sıcaklığı (Θ_D), aynı zamanda metallik özellik sergileyen malzemelerin elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi ile ilgili önemli rol oynar. Ayrıca katıların termal titreşim frekansının maksimum değeriyle ilişkilidir. Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımların hesaplanan Debye sıcaklıkları sırasıyla 442,01 K, 390,54 K, 241,25 K, 355,44 K ve 348,56 K olarak elde edildi. Katıların Debye sertliği Debye sıcaklıklarından tahmin edilebilir. Buna göre, Ti_2FeSi alaışımının Debye sertliği diğer hesaplanan alaşımlardan daha yüksektir. Bu sonuç sertliğin diğer bir göstergesi olan Young modülü ile de uyumludur. Ayrıca, Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımların ısı sığasının, entropinin, Grüneisen parametresinin ve termal genleşme katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi hesaplandı ve Şekil 4.12 - 4.13 - 4.14 - 4.15’de sırasıyla çizildi. Şekil 4.12’den de görüldüğü gibi ısı sığası yaklaşık olarak $T \leq 250 K$ ’de hızla artarken yaklaşık $T > 250 K$ ’de ise yavaşça artmakta olduğu görülmektedir. Ayrıca birim hücresinde dört atom bulunan ters Heusler alaşımları için ısı sığası, düşük sıcaklıklardayken $\approx T^3$ davranışı sergilemekte, yüksek sıcaklıklara doğru çıkıldıkça ($\approx 3NR$) olarak bilinen Dulong-Petit limitine [108] yaklaşmaktadır.

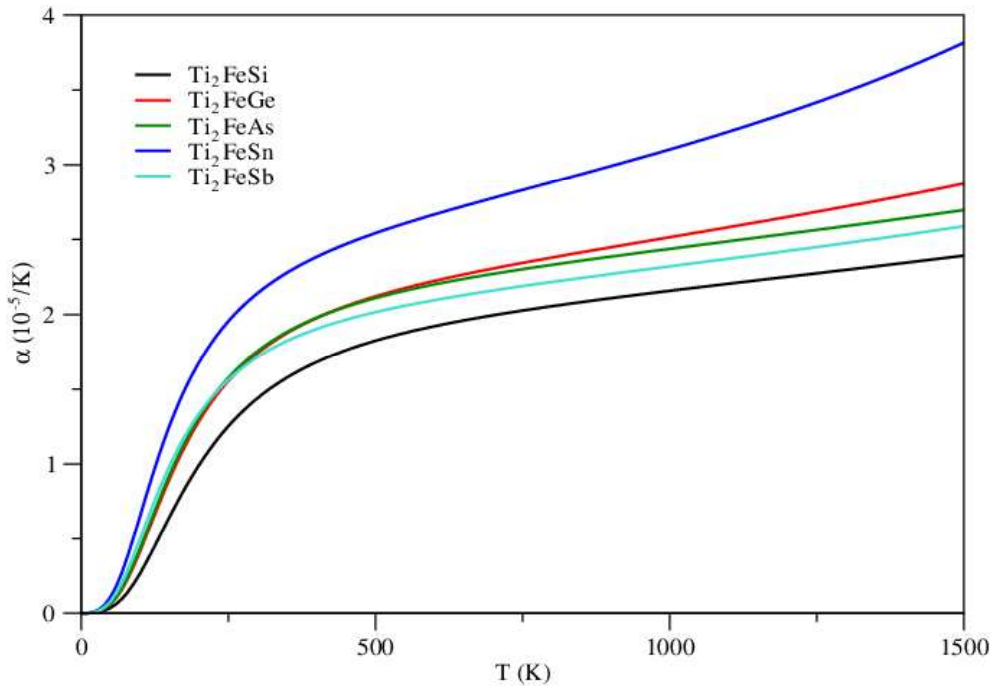


Şekil 4.12. Ti_2FeX ($X=Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.13'den görüldüğü üzere 0 - 1500 K arasında değişen sıcaklık değerlerinde entropinin değişimi incelendiğinde sıcaklık arttıkça entropi değeri de artmaktadır. Düşük sıcaklık değerlerinden yüksek sıcaklıklara doğru entropi artışı hızlıyken yüksek sıcaklık değerlerine çıkıldıkça entropi artışının yavaşlayarak artmakta olduğu görülmektedir.

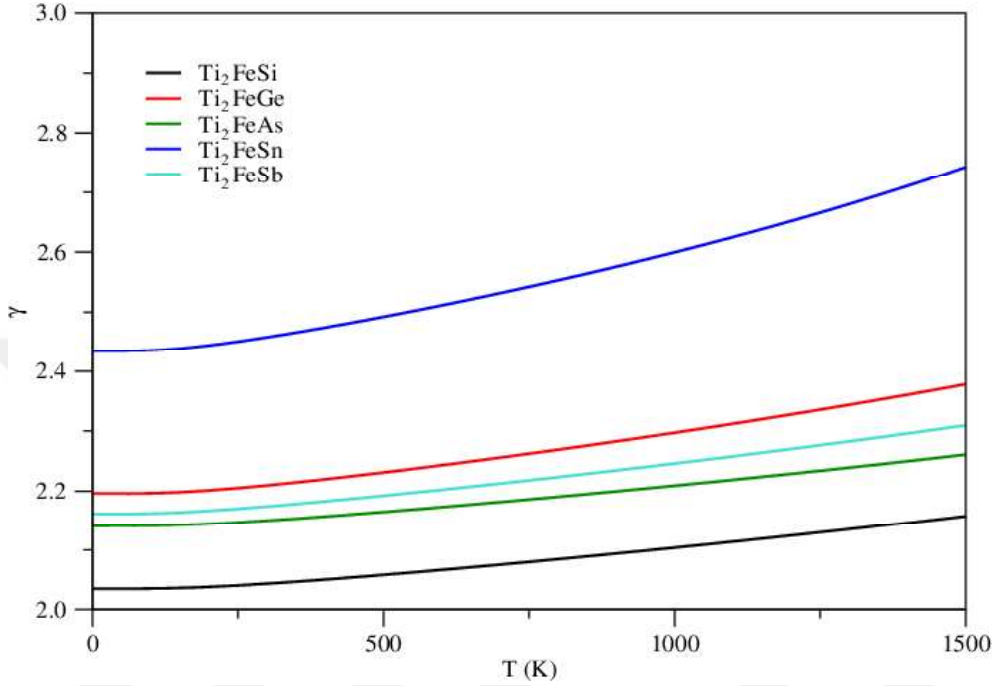


Şekil 4.13. Ti_2FeX ($X=Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının entropilerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.14. Ti_2FeX ($X=Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının termal genişleme katsayılarının sıcaklıkla değişimi

Alaşımların sıcaklık ile termal genleşme katsayılarındaki değişim Şekil 4.14’de gösterilmektedir. Bu alaşımların 300 K’ye kadar olan termal genleşme katsayılarında hızlı bir artış vardır. Bu noktadan sonra, bütün alaşımlarda için sıcaklıkla birlikte kademeli bir artış görülürken Ti_2FeSn alaşımında ise $\approx 1250 K$ ’den sonra daha hızlı bir artış grlmektedir.



Şekil 4.15. Ti_2FeX ($X=Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının Grüneisen parametrelerinin sıcaklıkla değişimi

Debye modeli ile elde edilen başka bir önemli parametre, titreşimli örgüdeki anharmonik etkileri tarif eden ve bir katının anharmonik özelliklerini tahmin etmek için kullanılabilen Grüneisen parametresidir. Tüm alaşımların Grüneisen parametreleri Şekil 4.15’de verildi. Grüneisen parametrelerinin sıcaklığın artışıyla çok az hassasiyet gösterdiği ve yavaşça artmakta olduğu grlmektedir. Grüneisen parametresinin 0 K’de sıfırdan farklıdır, bu da termal genleşme katsayısı ve ısı kapasitesinin aynı asimptotik Şekilde sıfıra yaklaştığının göstergesidir. Dolayısıyla 0 K’deki Grüneisen parametresi, hacim bakımından ısı sığasındaki T^3 katsayısının logaritmik türevi ile orantılıdır [109].

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, mekanik, titreşim ve termodinamik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) içindeki genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı kullanılarak hesaplandı. Bu alaşımlar için yapılan tüm hesaplamalar F-43m uzay grubunda bulunan XA kristal yapısında atomların pozisyonları sabit tutularak yapıldı. Hesaplamalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

Yapısal özellikler kapsamında, örgü sabiti değerleri literatürde diğer teorik çalışmalar ile karşılaştırıldığında Ti_2FeSi alaşımı için %0,07 ile %1'lik, Ti_2FeGe alaşımı için %0,02 ile %0,23'lük, Ti_2FeSn alaşımı için %0,13 ile %0,25'lik bir farkla uyumlu olarak elde edildi. Ti_2FeAs ve Ti_2FeSb alaşımlarına ait literatür taramasında herhangi bir değere rastlanmadığın karşılaştırma yapılamadı. Literatürdeki Bulk modülü değerleri ile hesaplanan değerler karşılaştırıldığında ise %0,06 ile %7,9 arasında değişen bir fark olduğu görüldü. Ancak bu farka rağmen bu alaşımlar için Bulk modülü değerleri farklı bir sonuç vermediğinden kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğu görüldü. Bu alaşımların içerisinde bulunan X (Si, Ge, As, Sn ve Sb) atomlarının atomik ve kovalent yarıçapına göre örgü sabitleri ve Bulk modülleri incelendiğinde; X atomlarının atomik yarıçapları ile örgü sabiti değerleri arasında doğru orantı, kovalent yarıçaplarıyla da Bulk modülleri arasında ters orantı olduğu belirlendi.

İncelenen ters Heusler alaşımlarının manyetik özellikleriyle ilgili yapılan hesaplamalarda, alaşımların tamamının manyetik özellik sergilediği görüldü. Aynı zamanda Slater-Pauling davranışı (SPD) sergilediği bilinen Heusler alaşımlarının toplam manyetik momentleri SPD'ye göre hesaplanarak elde edilen diğer sonuçlarla karşılaştırma yapıldı. Buna göre hesaplanan manyetik moment değerlerinin hem SPD hem de diğer literatür sonuçları ile uyumlu olarak elde edildiği saptandı. Aynı zamanda bu alaşımların elektronik özellikleri kapsamında elektronik bant yapı eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları elde edilerek grafikleri çizildi. Elektronik özellikleri incelenen bu alaşımların tamamının spin yukarı yöneliminde metalik özellik gösterdiği, spin aşağı yöneliminde ise Ti_2FeSi , Ti_2FeGe , Ti_2FeSn ve Ti_2FeSb alaşımlarının bir GAP'e sahip olduğu ve yarı iletken özellik gösterdiği görüldü. Ti_2FeAs alaşımının spin aşağı yöneliminde ise herhangi bir GAP bulunmamaktadır. Dolayısıyla Ti_2FeSi , Ti_2FeGe , Ti_2FeSn ve Ti_2FeSb alaşımlarının yarı metalik manyet, Ti_2FeAs alaşımının ise yarı metaliğe yakın bir karakterde olduğu belirlendi. Ti_2FeSi , Ti_2FeGe , Ti_2FeSn alaşımlarının elektronik özellikleri literatürde yer alan çalışmalar ile oldukça uyumludur. Ancak Ti_2FeAs ve Ti_2FeSb alaşımlarının literatürde bir çalışması rastlanmadığı için karşılaştırma yapılamadı.

Elastik özellikleri hesaplanan Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımların hepsinin mekanik kararlılık şartlarını sağladığı ve mekanik olarak kararlı oldukları görüldü. $B/G > 1,75$ sınırından büyük olan bu ters Heusler alaşımların sünek oldukları saptandı. Bu alaşımlardan Ti_2FeAs alaşımının sünekliğinin diğer alaşımlara göre daha fazla olduğu belirlendi. Aynı zamanda, malzemelerin sertliği ile ilgili bir gösterge olan Young modülü değerinden sertliğin en düşük Ti_2FeAs , en yüksek ise Ti_2FeSi alaşımının olduğu görüldü. Bu alaşımlar için hesaplanan hem poisson oranı hem de Cauchy basıncı alaşımların hepsinin iyonik karakterinde oldukları söylenebilir. Bu alaşımlar arasında Ti_2FeSn ters Heusler alaşımının diğer alaşımlardan daha fazla baskın iyonik karakterde olduğu belirlendi. Ayrıca ses hızları elde edilen bu alaşımlardan, Ti_2FeSi alaşımının en yüksek, Ti_2FeAs alaşımının ise en düşük ses hızına sahip olduğu görüldü. Bu alaşımlara ait literatür taramasında mekanik özellikleri ile ilgili herhangi bir çalışma ile rastlanmadığından dolayı karşılaştırma yapılamadı.

XA kristal yapısındaki F-43m uzay grubunda bulunan ters Heusler alaşımları için titreşim özellikleri kapsamında fonon dispersiyon eğrileri, kısmi ve toplam durum yoğunlukları hesaplandı. Hesaplanan fonon özelliklerinden bu alaşımların hepsinin dinamiksel olarak kararlı oldukları sonucuna varıldı. Bu çalışmada titreşim özellikleri ile ilgili elde edilen sonuçlar literatürde bulunamadığından herhangi bir karşılaştırma yapılamadı. Bunların yanı sıra, bu alaşımların Brillouin bölgesinin merkezindeki optik fonon frekansları hesaplandığında hem Raman hem de IR aktif moda sahip olduğu anlaşıldı.

Termodinamik özellikler kapsamında yapılan hesaplamalarda Ti_2FeX ($X = Si, Ge, As, Sn$ ve Sb) ters Heusler alaşımların Debye sıcaklıkları sırasıyla 442,01 K, 390,54 K, 241,25 K, 355,44 K ve 348,56 K olarak elde edildi. Ti_2FeSi alaşımının Debye sertliğinin diğer alaşımlardan daha yüksek olduğu görüldü. Bu sonucun sertliğin diğer bir göstergesi olan Young modülü ile uyumlu olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca, bu alaşımlar için ısı sığasının, entropinin, Grüneisen parametresinin ve termal genleşme katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi hesaplandı. Yapılan termodinamik hesaplama sonuçlarından ısı sığasının sıcaklıkla değişimi birim hücresinde dört atom bulunan bu alaşımlar için düşük sıcaklıklarda $\approx T^3$ davranışı sergilemekte, yüksek sıcaklıklara doğru çıkıldıkça ($\approx 3NR$) olarak bilinen Dulong-Petit limitine yaklaşmakta olduğu görüldü. Entropinin sıcaklığa göre değişimi incelendiğinde ise; düşük sıcaklık değerlerinden yüksek sıcaklıklara doğru entropi artışı hızla yüksek sıcaklık değerlerine çıkıldıkça entropi artışının yavaşlayarak artmakta olduğu belirlendi. Alaşımların sıcaklık ile termal genleşme katsayılarındaki değişimde 300 K'ye kadar olan termal genleşme katsayılarında hızlı bir artış olduğu görülürken bu noktadan sonra, bütün alaşımlar için sıcaklıkla birlikte kademeli bir artış ve Ti_2FeSn alaşımında ise ≈ 1250 K'den sonra daha hızlı bir artış olduğu görüldü. Ayrıca

Grüneisen parametrelerinin sıcaklığın artışıyla çok az hassasiyet gösterdiği ve yavaşça artmakta olduğu belirlendi.

Bu çalışmada yer alan Ti_2FeAs ve Ti_2FeSb ters Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, mekanik, titreşim ve termodinamik özellikleri ve Ti_2FeSi , Ti_2FeGe ve Ti_2FeSn ters Heusler alaşımlarının mekanik, titreşim ve termodinamik özellikleri kapsamında yapılan hesaplamalar ile ilgili literatür taramasında hiçbir çalışma bulunamamıştır ve bu çalışma ile literatüre kazandırılmıştır. Bu alaşımlar ile ilgili deneysel ve daha fazla teorik çalışmalar yapılması önerilmektedir. Gelecekte yapılacak olan başka teorik ve deneysel çalışmaların bu çalışmadaki bulgu ve sonuçlarla destekleneceği düşünülmektedir. Ayrıca, Ti_2FeAs alaşımının yapısal, elektronik, mekanik ve titreşim özellikleri 2018 yılında *4th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCSST 2018)*'de sözlü bildiri olarak sunuldu ve özet kitapçığında basıldı [110]. Ti_2FeSb alaşımının yapısal, mekanik ve elektronik özellikleri [111], Ti_2FeSn alaşımının ise yapısal, elektronik, mekanik ve titreşim özellikleri [112] 2018 yılında *International Congress on The World of Technology and Advanced Materials (WITAM-2018)*'de sözlü bildiri olarak sunuldu ve tam metinleri kitapçıkta yayınlandı.

KAYNAKLAR

- [1]. Heusler, F. (1903). Über magnetische Manganlegierungen. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 5, 217-219.
- [2]. Potter, H. H. (1928). The X-ray structure and magnetic properties of single crystals of Heusler alloy. Proceedings of the Physical Society, 41, 135-142.
- [3]. 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.
- [4]. Heusler, O. (1934). Crystal Structure and Ferromagnetism of the Mn-Al-Cu Alloys. Annalen der Physik, 19, 155-201.
- [5]. Jianhua Ma, Jiangang He, Dipanjan Mazumdar, Kamaram Munira, Sahar Keshavarz, Tim Lovorn, C. Wolverton, Avik W. Ghosh, and William H. Butler Phys. Rev. B 98, (2018).
- [6]. de Groot, R.A., et al.: Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [7]. Jedema, E.J., Filip, A.T., von Wees, B.: Nature 410, 345 (2001).
- [8]. Song, W., et al.: J. Chem. Phys. 130, 114707 (2009).
- [9]. Akai, H.: Phys. Rev. Lett. 81, 3002 (1998).
- [10]. Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L., Li, Y.L.: Physica B 366, 62 (2005).
- [11]. Ogawa, T., Shirai, M., Suzuki, N., Kitagawa, I.: J. Magn. Magn. Mater. 196–197, 428 (1999).
- [12]. Li, J., et al.: J. Magn. Magn. Mater. 321, 365 (2009).
- [13]. Koa, V., Hana, G., Fengb, Y.P.: J. Magn. Magn. Mater. 322, 2989 (2010).
- [14]. Liu, G.D., et al.: Phys. Rev. B 77, 014424 (2008).
- [15]. Xing, N., et al.: Comput. Mater. Sci. 45, 489 (2009).
- [16]. Chatterjee, S., et al.: J. Magn. Magn. Mater. 322, 102 (2010).
- [17]. Tan, J.-J., et al.: Commun. Theor. Phys. 53, 1160 (2010).
- [18]. S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, H. Naganuma, K. Takanashi, and Y. Ando, Applied Physics Letters 94, 252503 (2009).
- [19]. N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi, and S. Sugimoto, Applied Physics Letters 94, 162504 (2009).
- [20]. H.-X. Liu, Y. Honda, T. Taira, K.-i. Matsuda, M. Arita, T. Uemura, and M. Yamamoto, Applied Physics Letters 101, 132418 (2012).
- [21]. H.-X. Liu, T. Kawami, K. Moges, T. Uemura, M. Yamamoto, F. Shi, and P. M. Voyles, Journal of Physics D: Applied Physics 48, 164001 (2015).

- [22]. T. Iwase, Y. Sakuraba, S. Bosu, K. Saito, S. Mitani, and K. Takanashi, *Applied Physics Express* 2, 063003 (2009).
- [23]. T. M. Nakatani, T. Furubayashi, S. Kasai, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, S. Mitani, and K. Hono, *Applied Physics Letters* 96, 212501 (2010).
- [24]. Y. K. Takahashi, A. Srinivasan, B. Varaprasad, A. Rajanikanth, N. Hase, T. M. Nakatani, S. Kasai, T. Furubayashi, and K. Hono, *Applied Physics Letters* 98, 152501 (2011).
- [25]. J. Sato, M. Oogane, H. Naganuma, and Y. Ando, *Applied Physics Express* 4, 113005 (2011).
- [26]. S. Chadov, T. Graf, K. Chadova, X. Dai, F. Casper, G. H. Fecher, and C. Felser, *Phys. Rev. Lett.* 107, 047202 (2011).
- [27]. C. Felser, L. Wollmann, S. Chadov, G. H. Fecher, and S. S. P. Parkin, *APL Materials* 3, 041518 (2015).
- [28]. N. Kervan, S.Kervan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 645.
- [29]. Feng, L., Tang, C., Wang, S., He, W.: *J. Alloys Compd.* 509, 5187 (2011).
- [30]. Bayar, E., Kervan, N., Kervan, S.: *J. Magn. Magn. Mater.* 323, 2945 (2011).
- [31]. Kervan, N., Kervan, S. *J. Phys. Chem. Solids* 72, 1358 (2011).
- [32]. Kervan, S., Kervan, N. *Solid State Commun.* 151, 1162 (2011).
- [33]. Electronic structure and magnetism of Ti₂FeSi: A first-principles study Qing-Long Fang, Jian-Min Zhang, Ke-Wei Xu, Vincent Ji *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 345 (2013) 171-175.
- [34]. Effects of strain on the half-metallicity and spin gapless feature of Ti₂Y Si (Y = Fe, Co) alloys Xiaoguang Fan, Jincheng Li and Yingjiu Jin *Modern Physics Letters B*, 32(14), 1850153.
- [35]. Half-metallic Ferromagnetism in the Ti₂FeGe Heusler Compound: A First-Principles Study F. Ahmadian *J Supercond Nov Magn* (2013) 26:381–388.
- [36]. Hu, Y., & Zhang, J.-M. (2017). First-principles study on the thermodynamic stability, magnetism, and half-metallicity of full-Heusler alloy Ti₂FeGe (001) surface. *Physics Letters A*, 381(18), 1592–1597.
- [37]. Liping, M., Yongfan, S., & yu, H. (2014). Ti₂FeZ (Z=Al, Ga, Ge) alloys: Structural, electronic, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 369, 205–210.
- [38]. Ahmadian, F. (2014). Half-metallicity in a new Heusler alloy Ti₂FeSn: A density functional study. *Journal of the Korean Physical Society*, 64(2), 277–282.
- [39]. Birsan, A., & Palade, P. (2013). Band structure calculations of Ti₂FeSn: A new half-metallic compound. *Intermetallics*, 36, 86–89.
- [40]. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.

- [41]. Vanhoof, Veerle (2006), Density functional theory studies for transition metals: small (Fe,Co)-clusters in fcc Ag, and the spin density wave in bcc Chromium.
- [42]. L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).
- [43]. E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927).
- [44]. P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26, 376 (1930).
- [45]. E. Teller, Rev. Mod. Phys. 34, 627 (1962).
- [46]. Zhiping Yin, (2009), Microscopic Mechanisms of Magnetism and Superconductivity Studied from First Principle Calculations.
- [47]. Fock V., 1930, *Z. Phys.* 61, 126.
- [48]. Slater J., 1951, Phys. Rev. 81, 385.
- [49]. Hafner J, 2005, in Theoretical Solid State Physics, lecture notes, University of Vienna.
- [50]. Fetter A.L. and Walecka J.D., 1971, in Quantum Theory of Many- Particle Systems, McGraw-Hill, New York.
- [51]. Nemoshkalenco V., and Antonov V., 1998, Computational Methods in Solid State Physics, OPA.
- [52]. Rushton P., 2002, in: Towards a Non-Local Density Functional, Description of Exchange and Correlation, Dissertation Departments of Chemistry and Physics University of Durham.
- [53]. <http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/people/jenkins/mbody/mbody3.html>.
- [54]. Pines D., 1951, Solid State Physics 1, 367.
- [55]. Konstantinos Termentzidis (2007), Adsorption of small molecules on metal surfaces.
- [56]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [57]. M. Levy, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 76, 6062 (1979).
- [58]. R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 61, 689 (1989).
- [59]. N. D. Mermin, Phys. Rev. 137, A1441 (1965).
- [60]. E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 52, 997 (1984).
- [61]. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140: A1133 (1965).
- [62]. P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Physical Review 136, B864-B871 (1964).
- [63]. W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review 140, A1133–A1138 (1965).
- [64]. N. Jonas L. Björk (2010), Theory and modelling of organic molecules on surfaces.

- [65]. D. M. Ceperley and B. J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Physical Review Letters* 45, 566–569 (1980).
- [66]. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of Physics* 58, 1200–1211 (1980).
- [67]. J. P. Perdew and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B* 23, 5048–5079 (1981).
- [68]. J. P. Perdew and Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy, *Phys Rev B* 45, 13244–13249 (1992).
- [69]. P. Haas, F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, and R. Laskowski, Insight into the performance of GGA functionals for solid-state calculations, *Physical Review B* 80, 195109–195121 (2009).
- [70]. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Physical Review B* 46, 6671–6687 (1992).
- [71]. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* 77, 3865–3868 (1996).
- [72]. Y. Zhang and W. Yang, Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Physical Review Letters* 80, 890 (1998).
- [73]. Ahmet İyigör (2016), Dörtlü Heusler Alaşımlarının Yapısal, Elektronik, Elastik, Dinamik ve Termodinamik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi.
- [74]. 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.
- [75]. Tunalı, N.K. ve Özkar, S. (1993). *Anorganik Kimya*. Ankara: Gazi Üniversitesi Yayınları, 266.
- [76]. 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.
- [77]. 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.
- [78]. 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.
- [79]. Kübler, J. (1984). First principle theory of metallic magnetism. *Physica B*, 127, 257-263.
- [80]. Durlu, T. N. (1992). *Katıhal Fiziğine Giriş* (3. Baskı). Ankara: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 1-65.
- [81]. *Materials Design Kullanım Kılavuzu*. (2012). Medea Manual v2.10, 3-298.

- [82]. Georg Kresse and Jürgen Furthmüller, “Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set,” *Computational Materials Science* 6 (1996): 15.
- [83]. Walter Kohn and L J Sham, “Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Physical Review A* 140, no. 4 (1965): 1133–1138.
- [84]. Georg Kresse and D Joubert, “From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method,” *Physical Review B* 59, no. 3 (1999): 1758.
- [85]. Georg Kresse and Jürgen Furthmüller, “Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set,” *Physical Review B* 54, no.16 (1996): 11169. G Kresse and J Furthmüller, “Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set,” *Computational Materials Science* 6.
- [86]. Georg Kresse and D Joubert, “From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method,” *Physical Review B* 59, no. 3 (1999): 1758.
- [87]. Peter E Blöchl, “Projector Augmented-Wave Method,” *Physical Review B* 50, no. 24 (December 1994): 17953–17979.
- [88]. Y Le Page and Paul Saxe, “Symmetry-General Least-Squares Extraction of Elastic Coefficients From Ab Initio Total Energy Calculations,” *Physical Review B* 63, no. 17 (March 2001): 174103.
- [89]. Orson L Anderson, “A Simplified Method for Calculating the Debye Temperature From Elastic Constants,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24, no. 7 (1963): 909–917.
- [90]. Eduard Grüneisen, “Zustand Des Festen Körpers,” in *Thermische Eigenschaften Der Stoffe. Handbuch Der Physik*, (Springer Berlin / Heidelberg, 1928), 1.
- [91]. B Mayer, H Anton, E Bott, M Methfessel, J Sticht, et al., “Ab-Initio Calculation of the Elastic Constants and Thermal Expansion Coefficients of Laves Phases,” *Intermetallics* 11, no. 1 (2003): 23–32.
- [92]. NW Ashcroft and ND Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Saunders, 1976.
- [93]. K Parlinski, ZQ Li, and Yoshiyuki Kawazoe, “First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic ZrO₂,” *Physical Review Letters* 78, no. 21 (1997): 4063–4066.
- [94]. İnternet: Kresse, G., Marsman, M., Furthmüller, J. (October, 2015). Vasp Kullanım Klavuzu “Vasp Manual”.
URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fcms.mpi.univie.ac.at%2Fvasp%2Fvasp%2Fvasp.html&date=2016-01-29>, Son Erişim Tarihi: 29.01.2016.
- [95]. Grüneisen, E. (1926). Zustand des festen Körpers, *Thermische Eigenschaften der Stoffe*. In H. Greiger and K. Scheel (Eds.) *Handbuch der Physik*, Berlin: Springer, pp. 1-59.
- [96]. 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.

- [97]. 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.
- [98]. Page, Y. L. and Saxe, P. (2001). Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations. *Phys. Rev. B*, 63, 174103.
- [99]. Page, Y. L. and Saxe, P. (2002). Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Phys. Rev. B*, 65, 104104.
- [100]. Nielsen, O. H. and Martin, R. C. (1983). First-Principles Calculation of Stress. *Phys. Rev. Lett.*, 50, 697–700.
- [101]. Born, M. and Huang, K. (1940). *Dynamical Theory of Crystal Lattice*. İngiltere: Clarendon Press, Oxford, 140-153.
- [102]. Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philosophical Magazine: Series 7*, 45, 823-843.
- [103]. Haines, J., Leger, J. M. and Bocquillon, G. (2001). Synthesis and Design of Superhard materials. *Annual Review of Materials Research*, 31, 1-23.
- [104]. Pettifor DG. Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Journal of Materials Science and Technology* 1992; 8:345-9.
- [105]. Liu, Y., Hu, W.-C., Li, D., Zeng, X.-Q., Xu, C.-S., & Yang, X.-J. (2012). First-principles investigation of structural and electronic properties of MgCu₂ Laves phase under pressure. *Intermetallics*, 31, 257–263.
- [106]. Deligöz, E. (2007). Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemle incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 77-82.
- [107]. Neveux, P., & Chambarel, A. (2006). Debye Modelisation for the Soil Moisture Measurement in TDR. 2006 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference Proceedings.
- [108]. Petit, A. T. and Dulong, P. L. (1819). Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur. *Annales de Chimie et de Physique*, 10, 395-413.
- [109]. Wei, S., Li, C., & Chou, M. Y. (1994). Ab initio calculation of thermodynamic properties of silicon. *Physical Review B*, 50(19), 14587–14590.
- [110]. Altay M.O., Özduran M., İyigör A., "The structural, electronic, mechanical and vibrational properties of Ti₂FeAs: An ab initio study" (Oral Presentation), 4th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCSST 2018), 07-10 September 2018, Kyiv, Ukraine.
- [111]. Altay M.O., İyigör A., Özduran M., "Ab initio calculation of inverse Heusler alloy Ti₂FeSb using density functional theory" (Oral Presentation), International Congress on The World of Technology and Advanced Materials (WITAM-2018), 21-23 September 2018, Ahi Evran University, Kırşehir-Turkey.

- [112]. Altay M.O., Al S., Özduran M., "An investigation of inverse Heusler Ti_2FeSn alloy by first principles computational method" (Oral Presentation), International Congress on The World of Technology and Advanced Materials (WITAM-2018), 21-23 September 2018, Ahi Evran University, Kırşehir-Turkey.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Mustafa Oğuzhan ALTAY
Doğum Yeri	Mucur
Doğum Tarihi	16.06.1992
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	0541 719 92 92
E-Posta Adresi	mustafaoguzhanaltay@gmail.com ogr.mustafa.altay@ahievran.edu.tr
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fakülte	Fen Fakültesi
Bölümü	Fizik
Mezuniyet Yılı	2015

Yüksek Lisans	
Üniversite	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Fizik
Programı	Fizik
Mezuniyet Tarihi	2019

Makale ve Bildiriler
<p><i>Uluslararası Hakemli Dergilerde Makaleler</i></p>
<p><i>Uluslararası Konferans ve Sempozyumlar</i></p>
<p>Altay M. O., Özduran M. ve İyigör A. 2018, The structural, electronic, mechanical and vibrational properties of Ti_2FeAs: An ab initio study, <i>4th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies</i> 07 - 10 Eylül 2018 Kiev, Ukraine.</p>
<p>Altay M. O., Özduran M. ve İyigör A. 2018, Ab initio calculation of inverse Heusler alloy Ti_2FeSb using density functional theory, <i>International Congress on The World of Technology and Advanced Materials</i> 21 - 23 Eylül 2018 Kırşehir, Turkey</p>
<p>Altay M. O., Özduran M. ve Al S. 2018, An investigation of inverse Heusler Ti_2FeSn alloy by first principles computational method, <i>International Congress on The World of Technology and Advanced Materials</i> 21 - 23 Eylül 2018 Kırşehir, Turkey</p>

Altay M. O., Özduran M., İyigör A.ve Kürkçü C. 2019, Ab initio study of C15 type Laves phase LaIr_2 , *6th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation* 16-18 Ekim 2019 Nigde, Turkey

Altay M. O., Özduran M., Candan A.ve İyigör A. 2019, Physical properties of half-Heusler TbPdBi alloy, *6th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation* 16-18 Ekim 2019 Nigde, Turkey

Altay M. O., Özduran M., Kürkçü C.ve Candan A. 2019, Electronic structure and elastic properties of ScRu_3 intermetallic compound studied by the GGA method, *6th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation* 16-18 Ekim 2019 Nigde, Turkey