

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI MANYETİK YARIİLETKENLERİN ELEKTRONİK VE  
MANYETİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDE SIKIŞTIRMA VE  
GENLEŞME ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**Zafer Zeki TANRIVERDİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

Danışman  
Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

Ağustos, 2019

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI MANYETİK YARIİLETKENLERİN ELEKTRONİK VE  
MANYETİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDE SIKIŞTIRMA VE  
GENLEŞME ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Zafer Zeki TANRIVERDİ tarafından hazırlanan tez çalışması çalışması 01.08.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Danışman

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Yusuf YERLİ

Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Savaş BERBER

Gebze Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_



Danışmanım Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Bazı Manyetik Yarıiletkenlerin Elektronik ve Manyetik Özellikleri Üzerinde Sıkıştırma ve Genleşme Etkisinin İncelenmesi, başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim

Zafer Zeki TANRIVERDİ

İmza



*Anne*  
*ve*  
*Babama*

# TEŞEKKÜR

---

Yüksek lisans tez çalışmam süresince bana sabırla motivasyon sağlayan, öneri ve yardımlarıyla çalışmama yön veren değerli hocam Sayın Prof.Dr. Kemal Özdoğan'a, manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve dostlarıma teşekkür eder şükranlarımı sunarım.

Zafer Zeki TANRIVERDİ



# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
<b>SİMGE LİSTESİ</b>	<b>VIII</b>
<b>KISALTMA LİSTESİ</b>	<b>X</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>XVII</b>
<b>1 Giriş</b>	<b>1</b>
1.1 Literatür Özeti .....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Bulgular.....	3
<b>2 Manyetizma Ve Madde</b>	<b>4</b>
2.1 Manyetizmanın Kayağı .....	4
2.2 Miknatislanma ve Manyetik Alınganlık.....	6
2.3 Manyetik Maddelerin Sınıflandırılması:.....	6
2.3.1 Diamanyetizma .....	7
2.3.2 Paramanyetizma .....	9
2.3.3 Ferromanyetizma .....	10
2.3.4 Antiferromanyetizma .....	12
2.3.5 Ferrimanyetizma .....	13
<b>3 Spintronik Ve Uygulamaları</b>	<b>16</b>
3.1 Spintronik .....	16
3.1.1 Spin Akımı .....	17
3.2 Manyetik Direnç .....	18
3.3 Dev Manyetik Direnç (GMR) .....	18
3.4 Spin Vanası.....	19
3.5 Tünel Manyetik Direnç (TMR).....	20

<b>4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)</b>	<b>22</b>
4.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) .....	22
4.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı .....	23
4.3 Taban Durumu İçin Değişimsel Metot.....	24
4.4 Hartree-Fock Yaklaşımı .....	24
4.5 Elektron Yoğunluğu .....	27
4.6 Thomas-Fermi Modeli.....	27
4.7 Hohenberg-Kohn Teoremleri .....	28
4.7.1 İlk Hohenberg-Kohn Teoremi .....	28
4.7.2 İkinci Hohenberg-Kohn Teoremi .....	29
4.8 KOHN-SHAM Denklemleri.....	30
4.9 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı .....	33
4.10 Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı.....	34
<b>5 FPLO (Tam Potansiyel Ortogonal Olmayan Minimum Temel Bant Yapısı Yöntemi) Kodu Temelleri</b>	<b>35</b>
5.1 Bloch Teorisi.....	35
<b>6 Heusler Bileşikleri</b>	<b>37</b>
6.1 Giriş .....	37
6.2 Slater-Pauling Kuralı .....	38
6.3 Yarı Heusler Bileşikler .....	40
6.3.1 Yarı Heusler bileşiklerde bant yapıları ve bant boşluğunun nedeni	41
6.4 Tam Heuslerler.....	43
6.5 Dörtlü Heusler Bileşikleri .....	45
<b>7 Hesaplamalar Ve Sonuçlar</b>	<b>48</b>
7.1 Hesaplama Yöntemi.....	48
7.2 Yapısal Özellikler.....	48

7.2.1 Elektronegatiflik.....	53
7.3 Kararlılık .....	55
7.3.1 Formasyon Enerjileri .....	55
7.3.2 Kohezif Enerji.....	55
7.4 Elektronik Özellikler.....	56
7.4.1 CoV(Ti,Zr,Hf)Al Heusler Bileşikleri .....	56
7.4.2 CrV (Ti,Zr,Hf)Al Heusler Bileşikleri.....	68
<b>8 Sonuç Ve Öneriler</b>	<b>81</b>
<b>9 Kaynakça</b>	<b>83</b>
<b>10 Tezden Üretilmiş Yayınlar</b>	<b>87</b>

## SİMGE LİSTESİ

$\Omega$	Açısal Hız
$L$	Açısal Momentum
$Z$	Atom Numarası
$\mu_B$	Bohr Magnetonu
$k_B$	Boltzman Sabiti
$C$	Curie Sabiti
$T_c$	Curie Sıcaklığı
$R_{AB}$	Çekirdekler Arası Mesafe
$\hat{V}_{Ne}$	Çekirdek-Elektron Etkileşim Potansiyeli Operatörü
$\psi$	Dalga Fonksiyonu
$E_{xc}$	Değiş-Tokuş Enerjisi
$R$	Direnç
$I$	Elektrik Akımı
$\hat{V}_{ee}$	Elektron-Elektron Etkileşim Potansiyeli Operatörü
$m_e$	Elektron Kütlesi
$N$	Elektron Sayısı
$\rho(\vec{r})$	Elektron Yoğunluğu
$e$	Elektron Yüğü
$\hat{f}$	Fock Operatörü
$\hat{H}$	Hamilton Operatörü
$H_{Dış}$	Harici Manyetik Alan
$V_{HF}$	Hartree-Fock Potansiyeli
$F_{HK}$	Hohenberg-Kohn Fonksiyoneli
$c$	Işık Hızı

$r_{AB}$	İki Elektron Arası Mesafe
$G$	İletkenlik
$\hat{T}$	Kinetik Enerji Operatörü
$L(x)$	Langevin Fonksiyonu
$\nabla$	Laplasyen Operatörü
$\chi$	Manyetik Alınganlık
$\mu$	Manyetik Geçirgenlik
$m$	Manyetik Moment
$h$	Plank Sabiti
$P_{1,2}$	Spin Yönelimleri
$T_{TF}$	Thomas-Fermi Kinetik Enerji Fonksiyonu
$\lambda$	Weiss Moleküler Alan Sabiti



## KISALTMA LİSTESİ

---

CPU	Merkezi İşlem Birimi
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
FCC	Yüzey Merkezli Kübik
FM	Ferromanyetik
FPLO	Tam Potansiyel Ortogonal Olmayan Minimum Temel Bant Yapısı Yöntemi
GGY	Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
GMR	Dev Manyetik Direnç
HSP	Hegzagonal Sıkı Paket
MR	Manyetik Direnç
MRAM	Manyetik Rasgele Erişilir Bellek Tümdevresi
NM	Manyetik olmayan
RAM	Rasgele Erişilir Bellek Tümdevresi
TMR	Tünel Manyetik Direnç
YMK	Yüzey Merkezli Kübik
YYY	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

## ŞEKİL LİSTESİ

<b>Şekil 2.1</b>	Sabit, dairesel yöüngede hareket eden bir elektron( $e$ ). .....	5
<b>Şekil 2.2</b>	Diamanyetik maddede manyetik momentlerin yönelimi.....	7
<b>Şekil 2.3</b>	Diamanyetik malzemelerde Mıknatıslanma ve Manyetik alınganalığın değişimi. ....	8
<b>Şekil 2.4</b>	Paramanyetik bir maddede manyetik momentlerin yönelimi.....	9
<b>Şekil 2.5</b>	Paramanyetik malzemenin mıknatıslanma ve manyetik alınganlık davranışları.....	10
<b>Şekil 2.6</b>	Ferromanyetik maddelerde manyetik momentlerin yönelimi. ....	11
<b>Şekil 2.7</b>	Ferromanyetik malzemeler üzerindeki mıknatıslanmanın Curie-Weiss yasasına göre sıcaklıkla değişimi.....	12
<b>Şekil 2.8</b>	Antiferromanyetik maddelerde manyetik momentlerin yönelimi $H=0$ .....	12
<b>Şekil 2.9</b>	Antiferromanyetik malzemede manyetik alınganlığın ( $\chi$ ) sıcaklık ( $T$ ) ile değişimi. AF: Antiferromanyetik faz P: paramanyetik faz.....	13
<b>Şekil 2.10</b>	Ferrimanyetik bir malzemede manyetik momentlerin yönelimi .....	14
<b>Şekil 2.11</b>	Ferrimanyetik malzemede $1/\chi$ 'in sıcaklık ile değişimi .....	14
<b>Şekil 3.1</b>	a) normal yük akımı, yük ve spin aynı anda akmakta b) tek spin yönünde yük akımı olmakta c) yalnızca spin akımı olmakta, yük akımı yok. [14].....	17
<b>Şekil 3.2</b>	Manyetik çok katmanlı filmde a) Ferromanyetik (FM) ve b) Antiferromanyetik (NM) konfigürasyon.....	19
<b>Şekil 3.3</b>	Antiparalel spin koordinasyonu durumunda direnç daha yüksek olmak üzere: a) Antiparalel spin durumu, b) Paralel spin durumu, c) Basit 4 katmanlı Spin Valfi yapısının şematik görünümü [16]......	20
<b>Şekil 3.4</b>	Bir TMR aygıtın şematik görünümü, a) Eş yönlü mıknatıslanma b) Zıt yönlü mıknatıslanma [14]. ....	21
<b>Şekil 6.1</b>	Metal, Yarıiletken ve Yarı-Metallerde durum yoğunluklarının şematik gösterimi.....	37
<b>Şekil 6.2</b>	Slater-Pauling eğrisi [40]. ....	39
<b>Şekil 6.3</b>	Solda: Manyetik olmayan fazda (Non magnetic) bileşen atomların Durum Yoğunlukları (DOS) Sağda: Manyetik (Ferromagnetic) fazda bileşen atomların Durum Yoğunlukları(DOS), sıfır enerji durumu Fermi enerji seviyesine tekabül etmektedir [43]. ....	41
<b>Şekil 6.4</b>	Yarı Heusler C1b yapısı .....	43
<b>Şekil 6.5</b>	X2YZ, XYZ Heusler bileşikleri için olası kombinasyonlar [47]. ....	44

<b>Şekil 6.6</b>	Tam Heusler( $X_2YZ$ ) Yapısı L21. ....	44
<b>Şekil 6.7</b>	$Co_2MnZ$ Heusler bileşikleri( $Z=Al, Si, Ga, Ge$ ) için toplam durum yoğunluğu [43].....	45
<b>Şekil 6.8</b>	$XX'YZ$ dördü Heusler'in kristal yapısı a) Y1 tip diziliş: X ve Y simetri pozisyonunda b) Y2 tip diziliş: Z ve Y simetri pozisyonunda c) Y3 tip diziliş: Y ve X' simetri pozisyonunda. ....	46
<b>Şekil 7.1</b>	$CoVTiAl$ Heusler bileşiğinde Y-Tip1,2,3 yerleşim düzenlerinde Ferromanyetik (FM) ve Paramanyetik (PM) durumlarda hesaplanan Toplam Enerjinin, Örgü Sabitine göre değişimi. ....	49
<b>Şekil 7.2</b>	$CoVZrAl$ Heusler bileşiğinde Y-Tip1,2,3 yerleşim düzenlerinde Ferromanyetik (FM) ve Paramanyetik (PM) durumlarda hesaplanan Toplam Enerjinin, Örgü Sabitine göre değişimi. ....	50
<b>Şekil 7.3</b>	$CoVHfAl$ Heusler bileşiğinde Y-Tip1,2,3 yerleşim düzenlerinde Ferromanyetik (FM) ve Paramanyetik (PM) durumlarda hesaplanan Toplam Enerjinin, Örgü Sabitine göre değişimi. ....	51
<b>Şekil 7.4</b>	$CrVTiAl$ Heusler bileşiğinde Y-Tip1,2,3 yerleşim düzenlerinde Ferromanyetik (FM) ve Paramanyetik (PM) durumlarda hesaplanan Toplam Enerjinin, Örgü Sabitine göre değişimi. ....	52
<b>Şekil 7.5</b>	$CrVZrAl$ Heusler bileşiğinde Y-Tip1,2,3 yerleşim düzenlerinde Ferromanyetik (FM) ve Paramanyetik (PM) durumlarda hesaplanan Toplam Enerjinin, Örgü Sabitine göre değişimi. ....	53
<b>Şekil 7.6</b>	$CoVTiAl$ için Y-Tip1,2,3 kristal konfigürasyonlarında ferromanyetik hesaplama ile elde edilen Durum Yoğunluğunun (DOS), Enerji (E)ye göre dağılımı. ....	57
<b>Şekil 7.7</b>	$CoVTiAl$ Heusler alaşımında, Y-Tip2 atomik yerleşim konfigürasyonunda, bileşiğe ve bileşen atomlara ait durum yoğunluklarının (DOS), enerjiye(E) göre dağılımı. ....	58
<b>Şekil 7.8</b>	$CoVZrAl$ için Y-Tip1,2,3 kristal konfigürasyonlarında ferromanyetik hesaplama ile elde edilen Durum Yoğunluğunun (DOS), Enerji (E)ye göre dağılımı ....	60
<b>Şekil 7.9</b>	$CoVZrAl$ Heusler alaşımında, Y-Tip2 atomik yerleşim konfigürasyonunda, bileşiğe ve bileşen atomlara ait durum yoğunluklarının (DOS), enerjiye(E) göre dağılımı. ....	61
<b>Şekil 7.10</b>	$CoVX(Ti, Zr, Hf)Al$ için Y-Tip2 kristal konfigürasyonlarında ferromanyetik hesaplama ile elde edilen Durum Yoğunluğunun(DOS), Enerji(E)ye göre dağılımı.....	62
<b>Şekil 7.11</b>	$CoVHfAl$ için Y-Tip1,2,3 kristal konfigürasyonlarında ferromanyetik hesaplama ile elde edilen Durum Yoğunluğunun (DOS), Enerji (E)ye göre dağılımı.....	63
<b>Şekil 7.12</b>	$CoVTiAl$ Heusler'inde Y-Tip1,2,3 örgü durumlarında toplam ve atomik manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimi .....	64

<b>Şekil 7.13</b>	CoVZrAl Heusler'inde Y-Tip1,2,3 örgü durumlarında toplam ve atomik manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimi. ....	65
<b>Şekil 7.14</b>	CoVX(Ti,Zr,Hf)Al Heusler'lerinde Y-Tip2 örgü durumlarında toplam ve atomik manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimi. ....	66
<b>Şekil 7.15</b>	CoVX(Ti,Zr,Hf)Al Heusler'lerinde Y-Tip2 örgü durumlarında, Azınlık(Minority) ve Çoğunluk(Majority) spin yönlerinde Fermi enerjisi çevresinde yasak enerji aralığının(Energy Gap) örgü sabitine göre değişimi. ....	67
<b>Şekil 7.16</b>	CrVTiAl için Y-Tip1,2,3 konfigürasyonlarda ferromanyetik hesaplama ile elde edilen Durum Yoğunluğunun (DOS), Enerji (E)ye göre dağılımı. ....	68
<b>Şekil 7.17</b>	CrVTiAl Heusler alaşımında, Y-Tip2 atomik yerleşim konfigürasyonunda, bileşiğe ve bileşen atomlara ait durum yoğunluklarının (DOS), enerjiye(E) göre dağılımı. ....	69
<b>Şekil 7.18</b>	CrVTiAl Heusler'inde Y-Tip1,2,3 örgü durumlarında toplam ve atomik manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimi. ....	71
<b>Şekil 7.19</b>	CrVZrAl için Y-Tip1,2,3 konfigürasyonlarda ferromanyetik hesaplama ile elde edilen Durum Yoğunluğunun (DOS), Enerji (E)ye göre dağılımı. ....	72
<b>Şekil 7.20</b>	CrVZrAl Heusler alaşımında, Y-Tip2 atomik yerleşim konfigürasyonunda, bileşiğe ve bileşen atomlara ait durum yoğunluklarının (DOS), enerjiye(E) göre dağılımı. ....	73
<b>Şekil 7.21</b>	CrVZrAl Heusler'inde Y-Tip1,2,3 örgü durumlarında toplam ve atomik manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimi. ....	74
<b>Şekil 7.22</b>	CrVHfAl için Y-Tip1,2,3 konfigürasyonlarda ferromanyetik hesaplama ile elde edilen Durum Yoğunluğunun (DOS), Enerji (E)ye göre dağılımı. ....	75
<b>Şekil 7.23</b>	CrVHfAl Heusler alaşımında, Y-Tip2 atomik yerleşim konfigürasyonunda, bileşiğe ve bileşen atomlara ait durum yoğunluklarının (DOS), enerjiye(E) göre dağılımı. ....	76
<b>Şekil 7.24</b>	CrVX(Ti,Zr,Hf)Al Heuslerleri için Y-Tip2 Ferromanyetik hesaplamada Durum Yoğunluğunun(DOS) Enerjiye(E) göre dağılımı. ....	77
<b>Şekil 7.25</b>	CrVX(Ti,Zr,Hf)Al Heusler'lerinde Y-Tip2 örgü durumlarında toplam ve atomik manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimi. ....	78
<b>Şekil 7.26</b>	CrVX(Ti,Zr,Hf)Al Heusler'lerinde Y-Tip2 örgü durumlarında, Azınlık(Minority) ve Çoğunluk(Majority) spin yönlerinde Fermi enerjisi çevresinde yasak enerji aralığının(Energy Gap) örgü sabitine göre değişimi. ....	79

## TABLO LİSTESİ

---

<b>Tablo 6.1</b> XX'YZ Heusler için olası atomik dizilişler.....	46
<b>Tablo 7.1</b> İncelenen dörtü Heusler bileşiklerinin 3 olası yapısında(Y-Tip1,2,3) elementlerin Wyckoff pozisyonları.....	48
<b>Tablo 7.2</b> Heusler bileşiklerindeki atomların elektronegatiflik değerleri [49].	54
<b>Tablo 7.3</b> CoVX(Ti,Zr,Hf)Al ve CrVX(Ti,Zr,Hf)Al Heusler bileşikleri için hesaplanan Minimum Toplam Enerji Değeri, Denge Örgü Sabiti, Formasyon Enerjisi ve Kohezif Enerji.....	56
<b>Tablo 7.4</b> CoVTiAl'de hesaplanan denge örgü sabiti, atomik manyetik momentler ve toplam manyetik moment ( $\mu_B$ ) .....	59
<b>Tablo 7.5</b> CoVZrAl'de hesaplanan denge örgü sabiti, atomik manyetik momentler ve toplam manyetik moment ( $\mu_B$ ) .....	61
<b>Tablo 7.6</b> CoVX(Ti,Zr,Hf)Al'de hesaplanan denge örgü sabiti, atomik manyetik momentler ve toplam manyetik moment ( $\mu_B$ ) .....	63
<b>Tablo 7.7</b> CrVTiAl'de hesaplanan denge örgü sabiti, atomik manyetik momentler ve toplam manyetik moment ( $\mu_B$ ) .....	70
<b>Tablo 7.8</b> CrVZrAl'de hesaplanan denge örgü sabiti, atomik manyetik momentler ve toplam manyetik moment ( $\mu_B$ ). .....	74
<b>Tablo 7.9</b> CrVHfAl'de hesaplanan denge örgü sabiti, atomik manyetik momentler ve toplam manyetik moment ( $\mu_B$ ). .....	77

## **Bazı Manyetik Yarıiletkenlerin Elektronik ve Manyetik Özellikleri Üzerinde Sıkıştırma ve Genleşme Etkisinin İncelenmesi**

Zafer Zeki TANRIVERDİ

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

Heusler bileşikleri sergiledikleri farklı manyetik özelliklerinden ve bu özelliklere bağlı olarak spintronik teknolojisinde kullanım alanlarından dolayı son yıllarda birçok araştırmacının ilgisini cezbetmektedir. Bu tez çalışmasında Heusler bileşikleri ailesinden dörtlü Heusler bileşiklerinden olan altı ayrı Heusler bileşiğinin ((CoVX(X=Ti,Zr,Hf)Al ve CrVX(X=Ti,Zr,Hf)Al)) yapısal, elektronik ve manyetik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi üzerine geliştirilmiş FPLO yazılımı yardımıyla teorik olarak incelenmiştir. Üzerinde çalışılan Heusler yapıların azınlık ve çoğunluk spin kanallarında Fermi enerjisi seviyesinde farklı genişlikte yasak bant aralıklarının olduğu ve bileşiklerin manyetik yarı-iletken karakter sergilediği gösterilmiştir. Elektronik/manyetik özelliklerin pozitif/negatif basınç altındaki değişimi grafiksel olarak sergilenerek, her altı Heusler yapının

yarı-iletken yapılarındaki ve bileşiklerdeki elementlerin manyetik tepkilerindeki değişim üzerine odaklanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Heusler, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, FPLO, manyetik yarıiletken, basınç



**The Effects Of Compression And Expansion On The  
Electronic And Magnetic Properties Of Some  
Magnetic Semiconductors**

Zafer Zeki TANRIVERDİ

Department of Physics

Master of Science Thesis

Advisor: Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

The Heusler compounds are attracting the interest of many researchers in recent years due to the different magnetic properties they exhibit and the possible uses in spintronic technology depending on these properties. In this thesis, the structural, electronic and magnetic properties of six Heusler compounds ((CoVX (X=Ti, Zr, Hf) Al and CrVX(X=Ti, Zr, Hf) Al)) which are Quaternary Heusler compounds from the Heusler family have been studied theoretically with using FPLO software developed on density functional theory. It has been shown that in the minority and major spin channels of the Heusler structures studied have different bandgaps at Fermi energy level and the compounds exhibit magnetic semiconductor character. The change of the electronic / magnetic properties under uniform positive / negative pressure is graphically displayed. We had also



a focus on the change in the magnetic responses of the semiconductor structures of the Heusler structures and of the elements in the compounds.

**Keywords:** Heuslers, Density Functional Theory, FPLO, magnetic semiconductors, pressure.



### 1.1 Literatür Özeti

Manyetizma, doğada serbest halde bulunan manyetit ( $Fe_2O_4$ ) denilen demir oksit mineralinin demiri çekme özelliğinin keşfedilmesiyle başlar. Bu keşfin yaklaşık 2500 yıllık bir tarihçeye sahip olduğu ve eski Yunan şimdi Türkiye coğrafyasında yer alan Magnesia (Aydın ili sınırları içerisinde) antik kentinde gerçekleştiği bilinmektedir [1]. Aristoteles manyetizma ve mıknatıslık hakkında ilk fikirlerin MÖ 625-545 yıllarında antik Milet şehrinde yaşamış Thales tarafından dile getirildiğinden bahseder [2]. Yine, ilk olarak, MÖ 6'ncı yüzyılda Hindistan'da yaşamış olan tıp bilgini Sushruta'nın ameliyatlarında mıknatıstan faydalandığı bilinmektedir [3].

1064 yılında Çin'li Zheng Gongliang tarafından kızıl sıcaklıktaki demire su verildiğinde mıknatıs özelliği kazandığının keşfedilmesiyle ilk yapay mıknatıs elde edilir. Bu ilerleme 1088 yılında Shen Kua tarafından yapılan pusulanın keşfinin temeli olacaktır. Pusula yaklaşık bir yüzyıl sonra Avrupa'da tekrar icat olunacak ve Dünya tarihinin dengesini değiştirecek coğrafi keşiflerin gerçekleşmesine yardımcı olacaktır [4].

1600 yılında William Gilbert, pusula iğnesinin kuzeyi gösterme sebebinin dünyanın mıknatıs bir çubuk gibi davrandığını ve dünyanın bizzat kendisinin manyetik olmasından kaynaklandığını "Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure" (Yük Taşı ve Manyetik Cisimler ve Büyük Mıknatıs-Dünya Hakkında) adlı kitaplarındaki çalışmalarıyla açıklamaya çalışmıştır [5]. 1820 yılında Kopenhag Üniversitesinde profesör olan Hans Christian Oersted deneysel çalışmaları esnasında pusula iğnesinin akım geçen telden etkilendiğini gözlemlemiştir. Sonuç olarak akım geçen telin çevresinde bir alan oluşturduğunu böylelikle elektrik ve manyetizma arasındaki ilişkiyi keşfetmiştir [6]. Bu gelişmeden sonra bu alanda birçok deneysel çalışma yapılmıştır. Aynı yıl, içinden

akım geçen iki telin birbirine etki ettirdiği kuvveti Fransız fizikçi Andre Marie Ampere (1775-1836) matematiksel olarak açıklamıştır. Bundan sonraki en büyük keşiflerden birisi ise 19. yüzyılda İngiliz Fizikçi Faraday (1791-1867) tarafından yapılmıştır. Faraday değişen elektrik alanın manyetik alanı indüklediğini gözlemleyerek ve bunu formülize etmiş ve elektrik motorunu bulmuştur. Elektrik ve manyetizma arasındaki ilişkiyi Maxwell denklemleri olarak sentezleyen İskoç teorik fizikçi ve Matematikçi James Clerk Maxwell (1831-1879) elektromanyetizma kuramını oluşturmuştur. 1905 yılında ise Einstein özel görelilik teorisini açıklamada bu kuramları kullanmıştır.

Günümüzde elektronik ve bilişim teknolojisinde kullanılan birçok cihaz/devre elemanının üretimi, manyetizma alanında kaydedilen gelişmeler olmasaydı mümkün olmazdı. Örnek olarak sabit disklerde veri depolama teknolojisinde büyük gelişme sağlayan teknolojiler, 1986 yılında P. Grünberg ve A. Fert tarafından çok katmanlı manyetik maddeler arasındaki Dev Manyetik Direnç (GMR)'in keşfinden sonra olmuştur [7], [8]. 2007 yılında buluşlarından dolayı bu ikili fizikte Nobel ödülü almıştır.

Takip eden yıllarda manyetizma ve elektronların spin özellikleri üzerine çalışmalar artarak devam etmiş ve elektronların spin serbestilerinin elektronik cihazlarda kullanımı için manipüle edilmesine dayalı yeni bir alan olan spintronik her geçen gün birçok araştırmacının ilgisini cezbetmektedir.

Spintronik teknolojisinin yapı taşı olacak olan spin manipülasyonu ve iletimi için gerekli olan ve hali hazırdaki elektronik devre elemanlarının yapısında kullanılan malzemelerle uyum sağlayabilecek maddelerin araştırılmasına hızla devam edilmektedir.

## **1.2 Tezin Amacı**

Manyetizma üzerine araştırmalarda geline bu noktada, 1903 yılında Fritz Heusler tarafından keşfedilen ve Heusler alaşımları olarak bilinen, bileşimindeki elementlere bağlı olarak değişik manyetik olguları sergileyebilen intermetalik malzemeler araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Fritz Heusler tarafından

keşfedilen ilk Heusler  $L2_1$  yapısında FCC (Yüzey merkezli kübik) olarak kristalize olmuş  $Cu_2MnSb$  alaşımıydı. İlginç olan ise alaşımın yapısındaki elementlerin hiçbirisinin ferromanyetik özelliğinin olmamasıyla beraber bileşiğin ferromanyetik özellik göstermesidir. Günümüzde değişik yapı ve kombinasyonlarda 1000'den fazla bileşiğin, Heusler alaşımı ve türevleri olarak sınıflandırılabilceği bilinmektedir [9].

Bu tezin amacı  $LiMgPdSb$  yapısında kristalize olan dörü Heusler bileşiklerinden  $CoVX(X=Ti,Zr,Hf)Al$  ve  $CrVX(X=Ti,Zr,Hf)Al$ 'nin taban durum özellikleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi(DFT)'nde Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) kullanılarak incelenmiştir. Bu altı Heusler yapının yapısal, elektronik ve manyetik özellikleri örgü sabiti belli bir aralıkta değiştirilerek, bileşiğin içeriğindeki elementlerin fiziksel özellikleri göz önünde tutularak sistematik bir şekilde incelenmiştir. Yapılan çalışma ile Heusler yapıların düzgün pozitif/negatif basınç altında fiziksel/elektronik/manyetik özelliklerinin değişimi üzerine yapılacak olan ileri çalışmalar için faydalı olacağı düşünülmüştür.

### **1.3 Bulgular**

Yapılan hesaplamalar sonucunda, incelenen Heusler bileşiklerin belirli örgü sabiti aralıklarında manyetik yaniletken özelliklerini korudukları gösterilmiştir. Örgü sabiti değişimine olan tolerans, Heusler yapıların bileşimindeki atomlara ve kristal yapıdaki atomik dizilişe göre farklılık göstermektedir. Atomik manyetik momentler kristal örgüdeki dizilişten etkilenmekte ve bu da Heusler yapıların manyetik davranışını değiştirmektedir.

## 2.1 Manyetizmanın Kaynağı

Manyetizmanın temel kaynağı yüklü parçacıkların hareketidir. Manyetizmanın kaynağı olarak

1-Elektronların orbital hareketleri

2-Elektronların spin yönelimleri

gösterilebilir.

Atomları ele aldığımızda, en hareketli parçacıklar elektronlar olduğundan çekirdeğin manyetik momenti elektronların yarattığı manyetik momentten çok daha düşüktür. Bu yüzden proton ve nötronların spinlerinden kaynaklan manyetik moment görece ihmal edilebilir.

Elektronların spinleri ve elektronların yörüngesel hareketleri manyetik momentin temel kaynağıdır. Yük taşıyan bir parçacığın dairesel bir yörüngede hareketi bir manyetik moment oluşturur.

Şekil 2.1'de dairesel yörüngede hareket eden elektron şematik olarak gösterilmiştir. Elektronun bu hareketi ile elektrik akımı oluşur. Buna bağlı olarak manyetik moment şu şekilde ifade edilir:

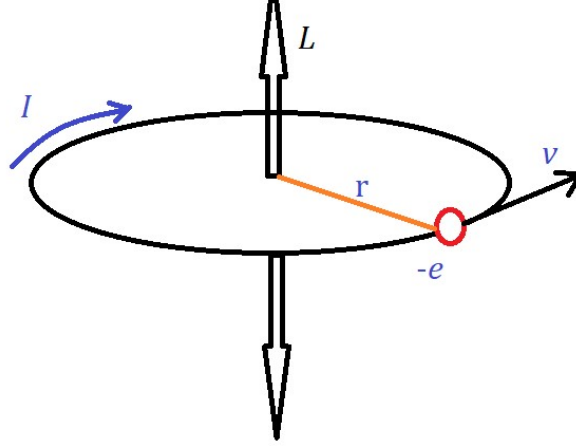
$$\mu = I \cdot A \quad (2.1)$$

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e\omega}{2\pi} = \frac{e\vartheta}{2\pi r} \quad (2.2)$$

Yörünge alanı  $A = \pi r^2$  ve yörünge açısal momentum  $L = mvr$  olduğundan yörünge manyetik momenti:

$$\mu = \left( \frac{e}{2m_e} \right) L \quad (2.3)$$

olur.



**Şekil 2.1** Sabit, dairesel yörüngede hareket eden bir elektron( $e$ ).

Yörüngesel açısal momentum  $\hbar = \left(\frac{h}{2\pi}\right)$ 'ın tam katlarıdır,  $h$  Plank sabiti ve  $l$  ( $l=0,1,2,\dots$ ) yörünge açısal kuantum sayısı olmak üzere yörünge açısal momentum:

$$L = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar \quad (2.4)$$

olur. Bu ifadeye göre manyetik momentin en küçük değeri  $l=0$  için:

$$\mu_B = \frac{e}{2m_e} \hbar \quad (2.5)$$

olur.

Burada  $\mu_B$  Bohr magnetonu olarak adlandırılır ve değeri  $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$  dir.

## 2.2 Mıknatıslanma ve Manyetik Alınganlık

Bir malzemenin mıknatıslanması genellikle malzemeye uygulanan manyetik alana bağlıdır. Mıknatıslanma (M), birim hacim başına manyetik moment olarak tanımlanmaktadır.

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} \quad (2.6)$$

$\chi$ , birim hacim başına manyetik alınganlık, B manyetik alan şiddetini göstermektedir. Manyetik alınganlık ( $\chi$ ), birim kütle başına veya mol başına değer almaktadır ve dış manyetik alanın etkisi ile mıknatıslanmada meydana gelen değişim olarak tanımlanır.

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2.7)$$

Dışardan uygulanan manyetik alana tepki olarak malzemenin mıknatıslanmasında meydana gelen değişiklik şiddetini belirten sabit olarak tanımlanabilir. Bundan dolayı maddenin hangi manyetik özellikte olduğunu belirlemede kullanılan bir niceliktir. Kütle başına veya mol başına tanımlanabilir ve molar alınganlığın büyüklüğü malzemenin ferromanyetik, paramanyetik veya diamanyetik olduğu hakkında tanımlama yapmamızı sağlar. Alınganlık negatif olduğu durumlar dışında maddenin sıcaklığıyla değişim gösterir.

## 2.3 Manyetik Maddelerin Sınıflandırılması:

Manyetik maddeler manyetik alınganlıklarının ( $\chi$ ) büyüklüklerine, pozitif/negatif olmasına ve bu değerlerin sıcaklıkla değişimine göre farklı sınıflarda incelenebilir. Bu özellikler göz önüne alındığında manyetik maddeler beş ana grupta sınıflandırılabilir:

1. Diamanyetizma
2. Paramanyetizma
3. Ferromanyetizma

#### 4. Antiferromanyetizma

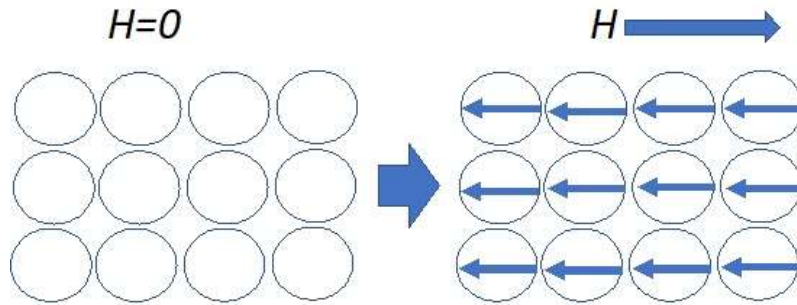
#### 5. Ferrimanyetizma

Yukarıda sıralı manyetik madde sınıflarında her bir grup malzeme için manyetik alınganlık işaret ve mutlak değer olarak farklı değerler alır. Diamanyetik malzemelerde manyetik alınganlık negatif değerler alırken paramanyetik ve ferromanyetik malzemelerde bu değerler pozitiftir.

### 2.3.1 Diamanyetizma

Diamanyetik malzemelerde alınganlık( $\chi$ )  $-10^{-6}$  - $10^{-5}$  aralığındadır ve sıcaklıkla değişim göstermez. Diamanyetik maddeler net manyetik momente sahip olmayan (yörüngesel kabukları dolu olan ve tek kalmış elektronları olmayan) atomlardan meydana gelir. Soygazlar, Cu, Hg, Bi, B, Si vb. diamanyetiktir.

Uygulanan dış manyetik alan ile, diamanyetik malzemelerde uygulanan alana zıt yönde manyetik alan oluşur.



**Şekil 2.2** Diamanyetik maddede manyetik momentlerin yönelimi.

Atom ve iyonların diamanyetik özelliklerini yine hareketli yüklü parçacıkları düşünerek inceleyebiliriz. Belirli bir manyetik alana maruz olan yüklü parçacığın manyetik momenti uygulanan manyetik alan etrafında devinme hareketi yapar. Bu devinim hareketinin açısal frekansı Larmor Frekansı olarak bilinir.

$$\omega = \frac{e \cdot B}{2m_e} \quad (2.8)$$



Lenz yasasına göre uygulanan dış manyetik alan (B) ile diamanyetik malzemede harici alana zıt yönde indüklenme akımı oluşur. Bu akım ise manyetik momenti oluşturur. Meydana gelen akım:

$$I = (-Ze) \left( \frac{1}{2\pi} \frac{eB}{2m_e} \right) \quad (2.8)$$

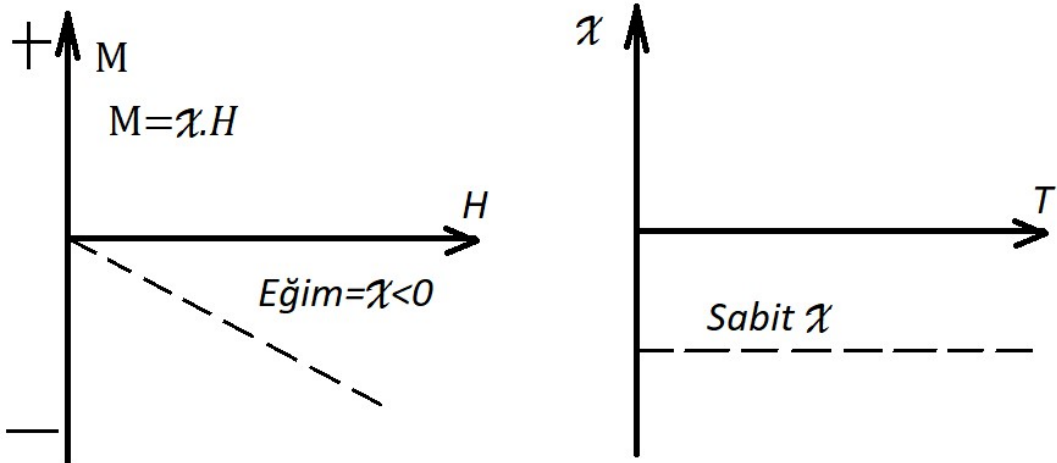
Akım (I) taşıyan bir iletkenin oluşturduğu manyetik moment ( $\mu$ ):

$$\vec{\mu} = - \frac{Ze^2 \vec{B}}{6m_e} \langle r^2 \rangle \quad (2.9)$$

Buna göre malzemenin birim hacminde her biri Z orbital elektrona sahip olan r yarıçapında N atom olduğunda manyetik doymunluk:

$$\chi = - \frac{NZe^2}{6m_e c^2} \langle r^2 \rangle \quad (2.10)$$

Bu klasik Langevin sonucudur. Diamanyetik malzemelerde mıknatıslanmanın büyüklüğü uygulanan harici manyetik alan şiddeti arttıkça artar. Mıknatıslanmanın harici manyetik alan ile olan ve manyetik alınganlığın sıcaklıkla olan değişimi grafiksel olarak aşağıda görülmektedir.

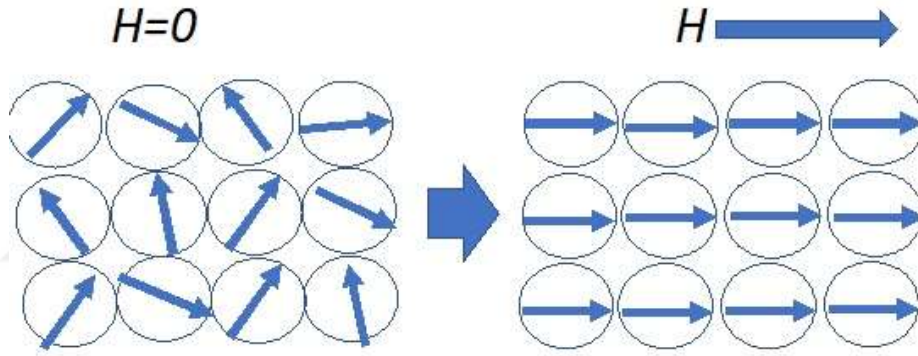


**Şekil 2.3** Diamanyetik malzemelerde Mıknatıslanma ve Manyetik alınganlığın değişimi.

### 2.3.2 Paramanyetizma

Orbitallerinde eşlenmemiş elektron bulunan atomlar bu orbitallerdeki elektrtonların manyetik momentlerinden dolayı net bir manyetik momente sahip olurlar. Bir diğer deyişle tek elektron taşıyan orbitale sahip her atom paramanyetik özellik gösterir. Bu sınıftaki malzemeler eşlenmemiş elektronların manyetik dipollerinden dolayı dış manyetik alandan etkilenir. Yarı dolu orbitallerdeki elektronların spinleri uygulanan manyetik alan aynı doğrultuda yönelir. Bu da düşük bir manyetik moment doğurur. Bu malzemelere örnek olarak geçiş elementleri verilebilir.

Eşlenmemiş elektronların spinleri rastgele yönelim göstereceğinden bu malzemeler dış manyetik alan yokluğunda mıknatıslanmaları yoktur.



**Şekil 2.4** Paramanyetik bir maddede manyetik momentlerin yönelimi

Her birinin manyetik momenti  $\mu$  olan N adet atom ihtiva eden birim hacme dışarıdan B manyetik alanı uygulandığında oluşan mıknatıslanma Langevin denklemleri ile verilir:

$$M = N\mu L(x) \quad (2.12)$$

Burada L(x) Langevin fonksiyonu olup  $x = \mu B/k_B T$  dir.

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (2.13)$$

$$\coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad (2.14)$$

Zayıf alan ve düşük sıcaklıklarda  $x \ll 1$  olduğundan ikinciterimden sonrası ihmal edilebilir;

$$L(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{1}{x} = \frac{x}{3} \quad (2.15)$$

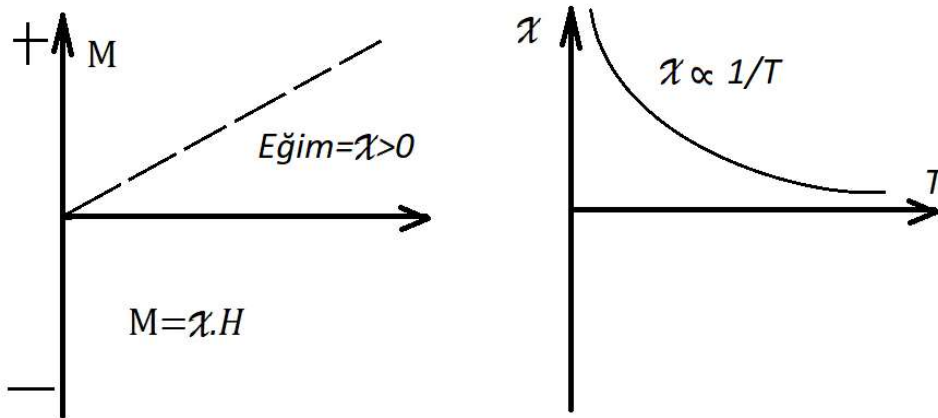
İle ifade edilebilir. Mıknatıslanma ise:

$$M \cong \frac{N\mu^2 B}{3k_B T} = \frac{C}{T} B \quad (2.16)$$

şeklinde bulunur. C, Curie sabiti:

$$C = \frac{N\mu^2}{3k_B} \quad (2.17)$$

Curie yasası  $\mu B \ll kT$  durumunda geçerlidir.



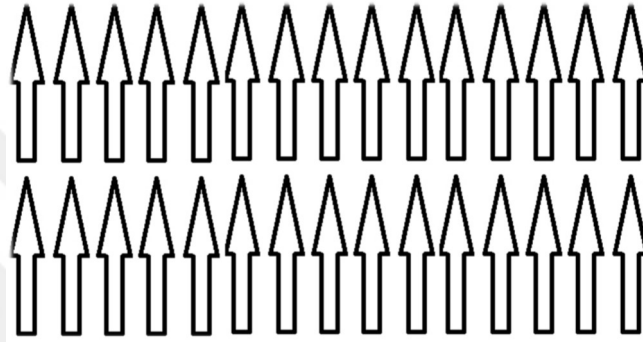
**Şekil 2.5** Paramanyetik malzemenin mıknatıslanma ve manyetik alınganlık davranışları.

### 2.3.3 Ferromanyetizma

Ferromanyetik malzemeler çok belirgin bir şekilde diamanyetik ve paramanyetik malzemelerden ayrılırlar. Paramanyetik ve diamanyetik malzemeleri ayırmak için çok hassas ölçüm sistemlerine ihtiyaç vardır, oysa ferromanyetik malzemeleri ayırt etmek oldukça kolay olduğundan bu maddelerin başlıcaları yüzyıllardan beri bilinmektedir [10].

Ferromanyetik özellik göstermeyen bir bileşikte manyetik dipoller birbirinin etkisini yok edecek şekilde (ters yönde) yönelirler. Ferromanyetik maddelerde ise manyetik momentler aynı yönde hizalanır ve dolayısı ile dış manyetik alanın yokluğunda da net bir mıknatıslanma olur. Belirli bir sıcaklık aralığında ( Curie sıcaklığı altında) uygulanan manyetik alanı artışıyla mıknatıslanma doyum mıknatıslanması olarak tanımlanan sınıra kadar artabilir [11].

Ferromanyetik maddelerde manyetik momentleri yönelimi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



**Şekil 2.6** Ferromanyetik maddelerde manyetik momentlerin yönelimi.

Bir dış manyetik alan varlığında mıknatıslanma ifadesi yazılırsa:

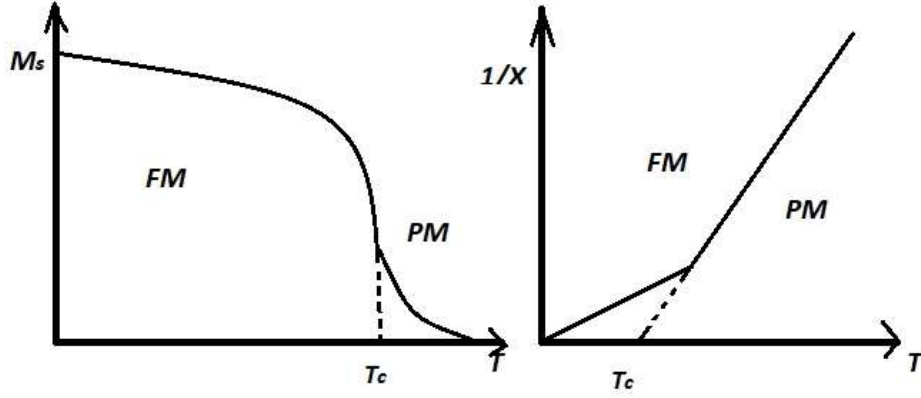
$$M = \frac{C}{T} (H_{dış} + \lambda M) \quad (2.18)$$

$$M = \frac{CH_{dış}}{T - C\lambda} \quad (2.19)$$

olur. Burada lambda( $\lambda$ ) Weiss moleküler alan sabitidir. Yukarıdaki eşitlikten yararlanarak manyetik alınganlığı yazacak olursak:

$$\chi = \frac{C}{T - C\lambda} = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.20)$$

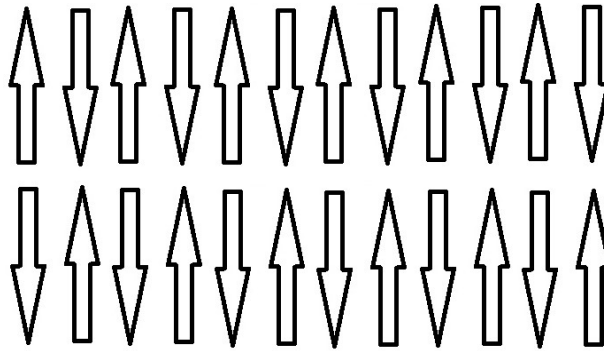
Burada  $T_c = \lambda C$  Curie sıcaklığıdır ve Curie-Weiss yasası olarak bilinir.



**Şekil 2.7** Ferromanyetik malzemeler üzerindeki mıknatıslanmanın Curie-Weiss yasasına göre sıcaklıkla değişimi.

### 2.3.4 Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik malzemeler bütün sıcaklıklarda küçük pozitif bir manyetik alınganlığa sahiptir fakat bu alınganlık sıcaklıkla değişkenlik gösterir. Küçük pozitif manyetik alınganlıkları olduğu için antiferromanyetik malzemeler uzun süre anormal paramanyetik malzemeler gibi düşünöldü. Ancak detaylı bir çalışma, temelde yatan manyetik yapının aslında tamamen farklı olduğunu ve bu malzemelerin farklı bir sınıflandırmaya tabi tutulması gerektiğini gösterdi. Antiferromanyetizma teorisi, Neel tarafından Weiss'in moleküler alan teorisini probleme entegre ederek geliştirilmiştir (1932) [1].

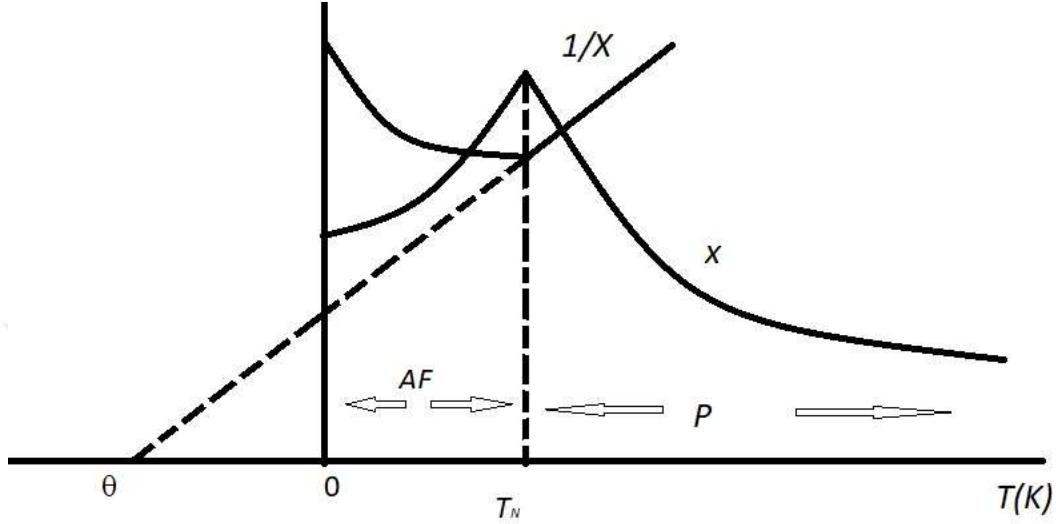


**Şekil 2.8** Antiferromanyetik maddelerde manyetik momentlerin yönelimi  $H=0$

Antiferromanyetik malzemelerde manyetik alınganlığın sıcaklığa bağılılığı Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Sıcaklık düştükçe  $\chi$  artarak Neel kritik sıcaklığında ( $T_N$ ) maksimuma ulaşır. Malzeme  $T_N$  üzerinde paramanyetik, bu sıcaklığın altında ise

antiferromanyetikdir. Şekilde  $T_N$  üzerinde  $1/\chi$  düz bir sabit eğimli doğrudur ve doğru sıcaklık eksenini negatif bir sıcaklıkta keser. Doğrunun denklemi yazılırsa:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T + \theta}{C} \quad (2.21)$$



**Şekil 2.9** Antiferromanyetik malzemede manyetik alınganlığın ( $\chi$ ) sıcaklık ( $T$ ) ile değişimi. AF: Antiferromanyetik faz P: paramanyetik faz.

Veya:

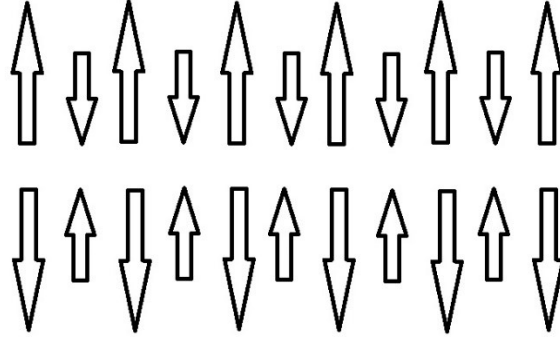
$$\chi = \frac{C}{T + \theta} = \frac{C}{T - (-\theta)} \quad (2.22)$$

Başka bir deyişle antiferromanyetik madde Curie-Weiss yasasına negatif bir  $\theta$  değeriyle uyar.

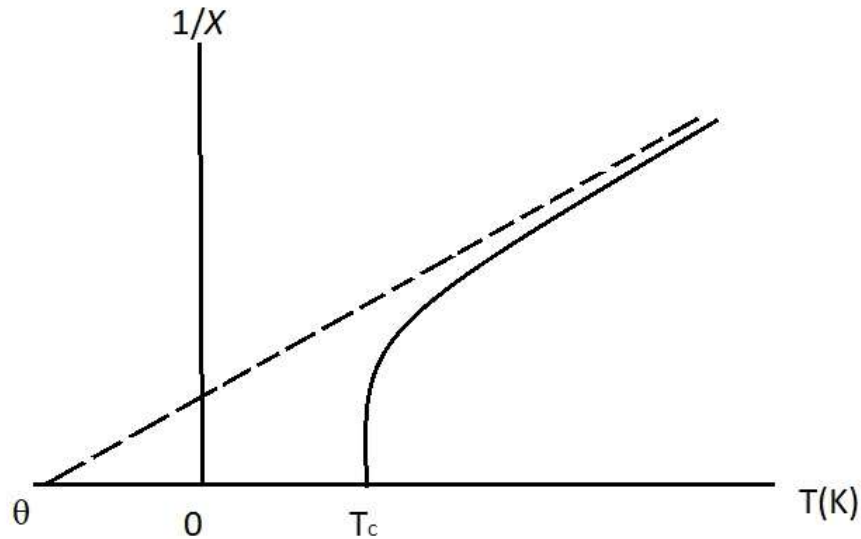
### 2.3.5 Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik maddelerde manyetik momentler birbirine zıt ve paralel dizilirler. Antiferromanyetik maddeler anormal paramanyetik olarak nitelendirilirse Ferrimanyetik maddeler anormal ferromanyetik maddeler olarak nitelendirilebilir ancak doğal mıknatıslanmaları daha düşüktür. Oda sıcaklığında gösterdikleri kendiliğinden mıknatıslanma bu malzemeleri endüstriyel bakımdan değerli kılar.

En eski bilinen manyetik malzeme magnetit bir ferrimanyettir. En önemli ferrimanyetler demirin ve diğer metallerin 2 değerlikli oksitleridir. Net manyetik moment, manyetik momentlerin farkıyla hesaplanabilir.



**Şekil 2.10** Ferrimanyetik bir malzemede manyetik momentlerin yönelimi



**Şekil 2.11** Ferrimanyetik malzemede  $1/\chi$ 'in sıcaklık ile değişimi

Ferrimanyetik ve ferromanyetik malzemelerin özellikleri birçok yönden birbirine benzer. Her iki malzeme de geçiş sıcaklığı altında manyettiktir. Ferrimanyetik maddelerde  $T_c$  sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda kendinden mıknatıslanma yoktur.

Ferritlerin mıknatıslanması sıcaklığın artması ile aniden azalmaktadır. Yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi alınganlığın tersi ( $1/\chi$ )'in sıcaklıkla değişimi doğrusal değildir, buradan Curie-Weiss yasasına uyum olmadığı anlaşılır. Ferrimanyetik

malzemelerin özellikleri Neel tarafında antiferromanyetik malzemelerde olduğu gibi yapıyı iki ayrı alt örgüye ayırarak ve bu iki alt örgüdeki manyetik momentlerin büyüklük ve sayı bakımından birbirinden farklı olduğunu göstererek açıklamıştır [10]. Manyetik ferritler; farklı kristal yapılarına göre kübik ve hekzagonal olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Demir, nikel, kobalt gibi ferritlerin hepsi kübik yapıdadır.





### **3.1 Spintronik**

1970'lerde mikro işlemcilerin ve devre elektronik elemanlarının yarı-iletken bir çip içerisinde toplanması ile başlayan yarıiletken devrimi ivmeli bir şekilde hızlanarak devam etmiş ve günümüzde hayatımıza giren birçok cihazın fabrikasyonuna olanak sağlamıştır.

Günümüzde yarıiletken işlemci ve hafıza birimleri mikron boyutlarında yüz milyonlarca elemandan oluşmaktadır ve yaygın sanayi sayesinde oldukça ucuza temin edilebilmektedir. Başlangıçta dev boyutlarda tasarlanan bir transistör, gelişen teknoloji ile yarıiletken içerisinde boyut olarak nanometre mertebesine kadar indirgenmiştir. Manyetik metaller veri depolamada, yarıiletkenler ise veri işlemede (bilgisayarlarda CPU, RAM vs.) kullanılmaktadır.

Mikroçiplerde git gide artan transistör sayısı ile ısınma problemleri ile karşılaşılırken devre elemanları arasındaki elektromanyetik etkileşim ve nano boyutlardaki transistörlerin bir atom boyutundan daha küçük boyutlarda üretilmemesi teknolojik sınırları belirlemektedir.

Elektronik cihazlarda her zaman aranılacak özelliklerin hafif, küçük boyut ve işlevsel olarak hız olduğunu göz önüne alırsak hali hazırdaki teknolojinin yakın zamanda elektronik endüstrisinde devrim yaratacak farklı bir fiziksel yaklaşımla devam edilmesi gerekecektir.

Spin elektronik kısaca spintronik teknolojisi, elektronun geleneksel elektronik devrelerinde önemsenmeyen spin kuantum özelliğinin de manipüle edilerek devrelerin daha işlevsel hale getirilmesine olanak sağlayacak teknoloji olarak görülmektedir. Böylelikle tasarlanacak spintronik devre elemanları ile kalıcı veri

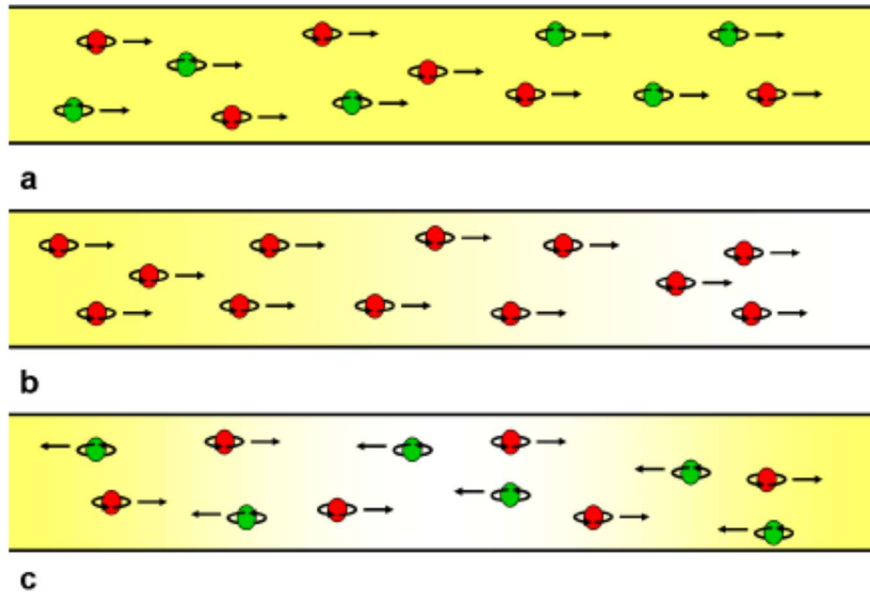
depolama, daha hızlı veri işleme, daha yüksek depolama hacmi ve daha az enerji tüketimi mümkün olacaktır.

Spintronik cihaz şu basit yöntemlerle çalışır: (1) veriler spin yönelimi kullanılarak (yukarı veya aşağı) spinlere yazılır, (2) spinler hareket eden elektronlarla bir iletken yoldan taşınır, (3) veriler bir terminalde okunur.

GMR (Dev Manyetik Direnç) temelinde çalışan spin valfleri(vanaları) kullanılarak yapılan manyetik bilgisayar bellekleri sayesinde aslında günümüzde spintronik teknolojisiyle iç içe yaşamaktayız [12].

### 3.1.1 Spin Akımı

Hali hazırdaki spintronik cihazları olan bilgisayar belleklerinde veri saklamakta spin verisi kullanılmaktadır. Geleneksel elektronik cihazlarda olduğu gibi spintronik cihazlardaki spin transistörlerinin çalışması için spin akımı gerekir [13].



**Şekil 3.1** a) normal yük akımı, yük ve spin aynı anda akmakta b) tek spin yönünde yük akımı olmakta c) yalnızca spin akımı olmakta, yük akımı yok. [14]

Bir elektron akımını oluşturan elektronların sadece belirli bir spin yönünde (örn: yukarı) yönelmekte olduğunu farz ettiğimizde diğer yönden de diğer spin polarizasyonuna (örn: aşağı) sahip elektronların aktığını düşünürsek meydana

gelen akım spin akımı olur. Net akan elektrik yükü sıfır olduğundan omik direnç göz ardı edilebilir. Spin akımı vektörel bir nicelik (açısal momentum) olduğundan yarıiletken ortamda veri gönderimi kuantum optiğindeki gibi polarize durumlarla taşınır.

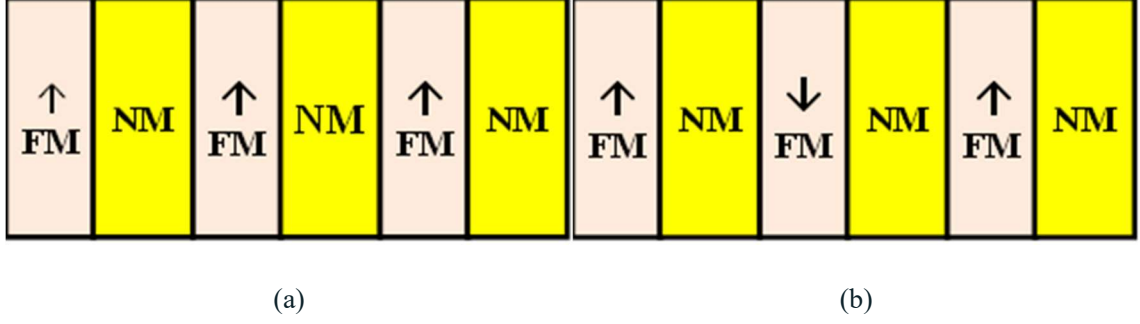
### **3.2 Manyetik Direnç**

Manyetik direnç (MR) uygulanan manyetik alanla materyalin direncinde meydana gelen değişiktir. Manyetik alanın varlığındaki direncin manyetik alan olmadığındaki dirence oranıyla ifade edilir. Bu etki veri saklama ortamındaki yazılı verilerle değişen manyetik alanı okumak için kullanılmıştır. Manyetik direnç uygulanan manyetik alanın büyüklüğüne ve uygulanan manyetik alanın akıma göre yönelimiyle değişiklik gösterir. Manyetik direnç ilk defa William Thomson (Lord Kelvin) [15] tarafından 1857'de keşfedilmiştir. Bulunan Anizotropik Manyetik Direnç uygulanan manyetik alanın oryantasyonu ile akımın yönelimi arasındaki açıyla değişir. Anizotropik Manyetik Direnç maddenin Fermi yüzeyine bağlıdır ve küçük bir etkidir (~%3).

Manyetik direncin çeşitleri: Basit Manyetik Direnç, Anizotropik Manyetik Direnç, Dev Manyetik Direnç, Kaçak Manyetik Direnç, Balistik Manyetik Direnç vb. şeklinde sıralanabilir. Hali hazır teknolojiye kullanımları açısından bunların bazılarını değineceğim.

### **3.3 Dev Manyetik Direnç (GMR)**

Dev Manyetik Direnç (GMR), ferromanyetik (FM) ve manyetik olmayan (NM) katmanlardan oluşan çok katmanlı ince film yapılarda gözlenen kuantum mekanik manyetik direnç etkisidir [8]. Komşu ferromanyetik katmanlardaki mıknatıslanmanın paralel ve anti-paralel olduğu durumlardaki direncin önemli ölçüde değişmesine bağlı olarak gözlenen manyetik dirençtir (MR).



**Şekil 3.2** Manyetik çok katmanlı filmde a) Ferromanyetik (FM) ve b) Antiferromanyetik (NM) konfigürasyon.

Ferromanyetik katmanların mıknatıslanması paralel (Şekil 3.2(a)) olduğu durumda çok katmanlı filmin direnci ferromanyetik katmanların mıknatıslanmasının anti-paralel olduğu durumdakine (Şekil 3.2(b)) göre çok daha düşüktür.

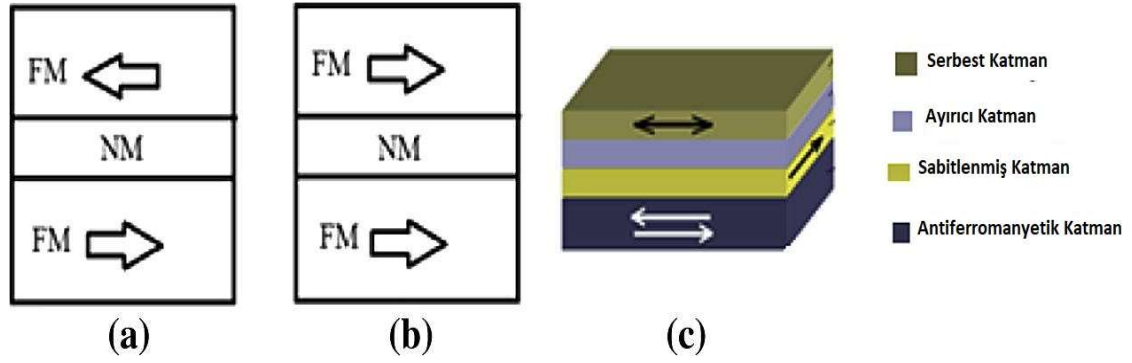
$$\frac{\Delta R}{R} = \left( \frac{R_{\uparrow\downarrow} + R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \right) = \left( \frac{G_{\uparrow\downarrow} + G_{\uparrow\uparrow}}{G_{\uparrow\uparrow}} \right) \quad (3.1)$$

GMR, yukarıdaki denklemde elde edildiği gibi dirençteki maksimum değişikliğin paralel mıknatıslanma halindeki dirence oranı şeklinde ifade edilir. Burada katmanlı filmin anti-ferromanyetik durumunda  $R_{\uparrow\downarrow}$  ( $G_{\uparrow\downarrow}$ ) direnç (iletkenlik)'i ve ferromanyetik durumunda  $R_{\uparrow\uparrow}$  ( $G_{\uparrow\uparrow}$ ) direnç (iletkenlik)'i simgelemektedir.

### 3.4 Spin Vanası

Bir spin vanası iki ferromanyetik (FM) katman arasında sandviçlenmiş bir manyetik olmayan katmandan oluşur. Genellikle 4 katmandan oluşan bir spin vanasında en üstte algılayıcı katman olan serbest ferromanyetik katman bulunur. Ortadaki katman 1. ve 3. ferromanyetik katmanı birbirinden ayıran manyetik olmayan (NM) katmandır. 3. katman sabitlenmiş katman olarak bilinir ve manyetik yönelimi değişmez. Son katman olan antiferromanyetik katman sabit katmanın manyetik yönelimini belirleyen ve değişmemesini sağlayan katmandır. 1. ve 3. ferromanyetik katmanlar uygulanacak manyetik alana karşı farklı mukavemetlerde olduklarından (yumuşak/sert manyetik), manyetik alan uygulandığında, serbest katmanın polarizasyonu 3. katmana göre daha kolay

değişir ve bu da dev manyetik dirence (GMR) bağlı olarak iki farklı durum doğurur: Düşük dirençli durum ve yüksek dirençli durum.

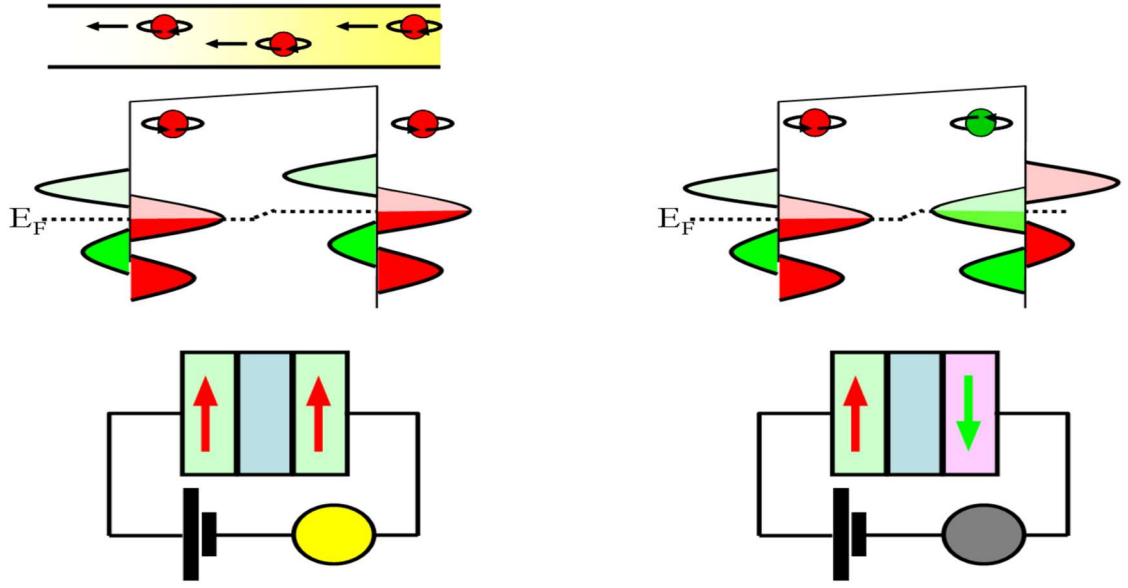


**Şekil 3.3** Antiparalel spin koordinasyonu durumunda direnç daha yüksek olmak üzere: a) Antiparalel spin durumu, b) Paralel spin durumu, c) Basit 4 katmanlı Spin Valfi yapısının şematik görünümü [16].

Spin vanaları manyetik sensörler, bilgisayar belleklerinin okuma başlarında ve manyetik RAM (MRAM)'larda kullanılmaktadır.

### 3.5 Tünel Manyetik Direnç (TMR)

Şekil 3.4 a ve b'de gösterilen iki ferromanyetik katman arasında yer alan manyetik olmayan (NM) yapı (genellikle alüminyum oksit) yeteri kadar ince olduğunda ( $\sim 1\text{nm}$ ) elektronlar bir ferromanyetik katmandan diğerine NM katmandan tünelleme yaparak geçebilir. Ferromanyetik katmanlar aynı yönde mıknatıslandığında tünelleme daha kolay olabilirken, zıt yönlü mıknatıslanma durumunda (Şekil 3.4-b) daha az olur. Bu durumda tünel elektron akımı, anti-paralel manyetik yönelim durumunda paralel manyetik yönelimdeki duruma göre daha düşüktür bu da Tünel Manyetik Direnç (TMR) etkisi olarak adlandırılmıştır [17].



**Şekil 3.4** Bir TMR aygıtının şematik görünümü, a) Eş yönlü mıknatıslanma b) Zıt yönlü mıknatıslanma [14].

Julliere [18] modeline göre katmanlardaki spin polarizasyonuna bağlı olarak Tünel Manyetik Direnç (TMR) bağıntısını yazacak olursak:

$$\frac{\Delta R}{R_{\text{TMR}}} = \frac{2P_1 P_2}{1 + P_1 P_2} \quad (3.2)$$

$P_1$  birinci ve  $P_2$  ikinci elektrottaki polarizasyon olmak üzere  $P$  spin polarizasyonu için bir bağıntı yazılırsa,  $N \uparrow$  ve  $N \downarrow$  Fermi seviyesinde çoğunluk ve azınlık elektron yoğunluğu olmak üzere:

$$P = \frac{N \uparrow - N \downarrow}{N \uparrow + N \downarrow} \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilir.

### 4.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Çok-parçacık sisitemlerinin (N-body systems) elektronik yapısını bir kuantum mekaniksel yaklaşımla modelleme yöntemi olan Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) günümüzün en başarılı ve en popüler olarak kullanılan metodudur. Bu metot, fizik, kimya ve malzeme bilimlerinde, özel bir atomun, molekülün veya yoğunlaştırılmış fazın elektronik yapısını incelemeye kullanılır [19]. Bu yöntemle üzerinde çalışılan maddenin taban durumundaki elektron etkileşimleri ve bant durumlarını doğru ve başarılı bir şekilde hesaplanmaktadır. Hızlı bilgisayarların daha ulaşılabilir olduğu günümüzde DFT'nin önemi gitgide daha da anlaşılır hale gelmiştir. DFT günümüzde katı hal fiziğinin birçok alanında uygulama alanı bulmaktadır.

Geleneksel kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinde Hartree-Fock teorisinde olduğu gibi karmaşık çok elektronlu dalga fonksiyonları kullanılır. DFT'nin çıkış noktası bu çok elektronlu dalga fonksiyonları yerine yoğunluk fonksiyoneli kullanarak normalde  $3N$  olan (spin de katıldığında  $4N$ ) farklı değişkene bağlı olan hesaplamaları yalnızca 3 koordinata bağlı olan yoğunluk potansiyelini( $n(r)$ ) kullanarak basite indirgemek ve hesaplanabilir hale getirmektir.

Zamandan bağımsız Schrödinger denklemini yazarsak:

$$\hat{H} \Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i \Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (4.1)$$

Burada  $\hat{H}$ ,  $M$  çekirdekli  $N$  elektronlu bir sistemin Hamiltonyenidir.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.1)$$

İlk iki terim, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerjisini tanımlar, diğer üçüncü terim çekirdekler ve elektronlar arasındaki çekici elektrostatik etkileşimi diğer terimler ise elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek itici potansiyelleri tanımlar.

A ve B sistemdeki çekirdekleri işaret eder, elektronlar ise i ve j ile etiketlenmiştir.  $r_{ij}$  i ve j elektronları arasındaki uzaklığı simgeler.  $\nabla$  Laplasyen işlemcisi olmak üzere,  $R_{AB}$  ise A ve B çekirdekleri arasındaki uzaklıkları simgelemektedir.

## 4.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşıma göre; çekirdekler, kütlelerinin görece elektronlardan daha büyük olmalarından dolayı elektronlardan çok daha yavaş hareket ederler. Elektronların sabit çekirdekler etrafında hareket ettiği düşünüldüğünde çekirdeklerin kinetik enerjisi sıfır olur. Dolayısı ile hareket etmeyen çekirdeklerin potansiyellerinin bir sabite eşit olur. Böylelikle elektronik Hamiltonyen aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (4.3)$$

olur.

Schrödinger denkleminin elektronik Hamiltonyen ile çözümü elektronik dalga fonksiyonu  $\psi_{elec}$  ve elektronik enerjidir  $E_{elec}$ . Toplam enerji ise  $E_{top}$ ,  $E_{elec}$  ve sabit çekirdekler arası potansiyel enerjilerinin toplamı olacaktır.

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (4.4)$$

$$E_{top} = E_{elec} + E_{çek} \quad (4.5)$$



$$E_{\text{çek}} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.6)$$

### 4.3 Taban Durumu İçin Değişimsel Metot

$\Psi$  dalga durumunda bir sistemde enerjinin beklenen değerini yazarsak:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{x} \quad (4.7)$$

Değişimsel metoda göre tahmin edilen bir  $\Psi$ 'den hesaplanan enerji, gerçek taban durum enerjisine ( $E_0$ ) ait bir üst sınırdır. Taban durumu dalga fonksiyonu ve enerjisi, olası dalga fonksiyonlarından, toplam enerjiyi minimuma indirgeyen olası dalga fonksiyonunu arayarak bulunabilir [20].

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (4.8)$$

N elektron içeren bir sistemde taban durum enerjisi elektron sayısı ve nükleer potansiyelin bir fonksiyonudur.

$$E_0 = E[N, E_{\text{nuk}}] \quad (4.9)$$

### 4.4 Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree yaklaşımı çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu, orbital de diyebileceğimiz tek-elektron dalga fonksiyonlarını çarpımı olarak yazmaya dayanır. Her bir tek-elektron dalga fonksiyonu elektronun uzay ve spin değerlerini içeren iki fonksiyonun çarpımı halindedir. Her elektron diğer elektronların varlığını, dolaylı olarak etkin bir potansiyel üzerinden hisseder. Her orbital böylece aslında olduğu gibi diğer orbitallerde bulunan elektronlardan etkilenir.

N elektronlu bir sistemde taban durumu dalga fonksiyonu  $\psi_0$ , her birisi bir uzaysal orbital fonksiyonu  $\phi_k(\vec{r})$  ve spin fonksiyonunun  $\sigma(s) = \alpha(s)$  çarpımı olan N tane ortanormal spin orbitalinin  $\phi_i(\vec{x})$  çarpımı olarak ifade edilir.

Bu durumda normalize edilmiş Slater determinanı:

$$\Psi_0 \approx \Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1), \phi_2(\vec{x}_1), \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2), \phi_2(\vec{x}_2), \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N), \phi_2(\vec{x}_N), \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (4.10)$$

şeklinde yazılır.

Slater determinantında her bir  $\phi_i$  tek parçacık dalga fonksiyonunu simgeler. Herhangi iki koordinat arasındaki değişim satırların yer değiştirmesine karşılık gelir. Benzer şekilde iki dalga fonksiyonunun değiş-tokuşu ise iki sütunun yer değiştirmesine tekabül eder. İki satırın veya iki sütunun eşit olması durumunda antisimetriklikten dolayı determinant sifra eşit olur. Böylelikle sistemdeki parçacıklar Pauli dışlama ilkesine uyar.

Slater determinanı, tüm elektronların ortalama pozisyonlarından dolayı maruz kalacakları Coulomb itme kuvveti dışında her elektronun diğerlerinden bağımsız hareket ettiği varsayımına dayanır. Elektronlar Coulomb kuvveti dışında antisimetriden dolayı değiş-tokuş etkileşimine (exchange interaction) maruz kalırlar [21].

Hartree-Fock yaklaşımı metoduna göre, determinant formunda ifade edilen  $\Psi_0$  için enerjiyi minimum yapan ortogonal orbitaller ( $\phi_i$ ) bulunur.

$$E_{HF} = \min_{(\Psi_{HF} \rightarrow N)} E[\Psi_{HF}] \quad (4.11)$$

$\Psi_{HF}$  ve Hamiltonyen ile enerjinin beklenen değeri:

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{i,j} - K_{i,j}) \quad (4.12)$$

Kinetik enerji ve elektron-çekirdek çekimi katkısı hesaba katıldığında:

$$H_i = \int \varphi_i^*(\vec{x}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 E_{nuc}(\vec{x}) \right] \varphi_i(\vec{x}) dx \quad (4.12)$$

$$J_{i,j} = \iint \varphi_i(\vec{x}_1) \varphi_i^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(\vec{x}_2) \varphi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (4.13)$$

$$J_{i,j} = \iint \varphi_i(\vec{x}_1) \varphi_i^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(\vec{x}_2) \varphi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (4.14)$$

$$K_{i,j} = \iint \varphi_i^*(\vec{x}_1) \varphi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\vec{x}_2) \varphi_j^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (4.15)$$

İntegraller reel,  $J_{i,j} \geq K_{i,j} \geq 0$ ;  $J_{i,j}$  coulomb integralleri,  $K_{i,j}$  yerdeğiştirme integralleri olmak üzere  $J_{i,i} = K_{i,i}$  dir.

*Fock* operatörü yazılırsa:

$$\hat{f} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (4.16)$$

olur. Fock operatörü etkin, tek elektron operatörüdür, ilk iki terim sırasıyla, kinetik ve elektron-çekirdek çekiminden doğan potansiyel enerjidir.  $V_{HF}(i)$  *Hartree-Fock potansiyeli*, geri kalan N-1 elektrona göre i'nci elektron tarafından tecrübe edilen ortalama itme potansiyelidir ve şöyle ifade edilir:

$$V_{HF}(\vec{x}_1) = \sum \left( \hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1) \right) \quad (4.17)$$

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int \left| \varphi_j(\vec{x}_2) \right|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (4.18)$$

$\hat{J}$ , Coulomb operatörü  $\vec{x}_1$  pozisyonunda bulunan bir elektronun  $\varphi_j$  spin orbitalinde bulunan bir elektronun ortalama yük dağılımına göre maruz kalacağı potansiyeli ifade eder. (4.17) Denklemindeki ikinci terim  $\hat{K}$ , ise HF potansiyeline yer değiştirme katkısı olarak tanımlanır.

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1) \varphi_i(\vec{x}_1) = \int \varphi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \varphi_j(\vec{x}_1) \quad (4.19)$$

## 4.5 Elektron Yoğunluğu

Elektron yoğunluğu Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin temel niceliğidir. Tüm elektronların spin koordinatları üzerinden ve bir uzamsal değer için bütün elektronlar üzerinden integrasyonla hesaplanır. ( $\vec{x} \equiv \vec{r}, s$ )

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N)|^2 dx_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N. \quad (4.20)$$

Burada  $\rho(\vec{r})$ , N elektrondan herhangi birisinin birim hacimde bulunma olasılığını ifade etmektedir.

Elektron yoğunluğunun birkaç özelliğine değinirsek:

- $\rho(\vec{r})$ , sadece konum değişkenlerine bağlı negatif olmayan, sonsuzda 0 olan ve tam integrasyonda toplam elektron sayısına tekabül eden fonksiyondur.

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0, \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (4.21)$$

- $\rho(\vec{r})$  gözlemlenebilir ve deneysel olarak ölçülebilir örn.: X-ışını kırınım spektroskopisi ile.
- Bütün çekirdeklerden çok uzak mesafelerde asimptotik üstel azalış gösterir.  $I$  tam iyonizasyon enerjisi olmak üzere:  $\rho(\vec{r}) \sim \exp[-2\sqrt{2I} |\vec{r}|]$  dir.

## 4.6 Thomas-Fermi Modeli

Dalga fonksiyonu bir sistemin bütün bilgilerini barındırdığından geleneksel yaklaşımlar dalga fonksiyonunu ( $\Psi$ ) merkezi nicelik olarak kullanır. Ancak dalga fonksiyonu deneysel olarak araştırılamayan karmaşık bir niceliktir ve bir sistemde N elektron sayısı olmak üzere  $4N$  değişkene dayanır.

Thomas-Fermi modeli (1927) ilk yoğunluk fonksiyonel teorisidir.

- Serbest elektron gazı temelinde kinetik enerji için aşağıdaki fonksiyonlar önerildi:

$$T_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (4.22)$$

- Son olarak atomun enerjisi çekirdek-çekirdek ve elektron-elektron potansiyelinin klasik ifadelerini kullanarak elde edildi. Enerji tamamen elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak ifade edildi.

$$T_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (4.23)$$

Denklem 23.'deki doğru yoğunluğu hesaplamak için bir varyasyon prensibini kullandılar. Sistemin taban durumunun,  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$  kısıtı altında enerjinin minimize olduğu durumdaki  $\rho(\vec{r})$ 'a bağlı olduğunu kabul ettiler.

## 4.7 Hohenberg-Kohn Teoremleri

### 4.7.1 İlk Hohenberg-Kohn Teoremi

Çok elektronlu bir sistemin (atom, molekül, katı) taban durum yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$  ile dış potansiyel  $V_{\text{dış}}(\vec{r})$  arasında bire bir karşılık vardır. Elektron yoğunluğu benzersiz bir şekilde Hamilton operatörünü ve dolayısıyla sistemin tüm özelliklerini belirler [22].

İspat:

Taban durumu için aynı  $\rho(\vec{r})$  elektron yoğunluğunu veren iki farklı dış potansiyelimiz  $V_{\text{dış}}(\vec{r})$  ve  $V_{\text{dış}}'(\vec{r})$  olsun. Bu durumda taban durum yoğunluğu aynı olan ancak normalize dalga fonksiyonları,  $\Psi$  ve  $\Psi'$  farklı olan iki Hamiltonyen'imiz  $\hat{H}$ ,  $\hat{H}'$  olur.

$\hat{H}'$  problemi için deneme dalga fonksiyonu  $\Psi'$  alındığında:

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E_0' + \int \rho(\vec{r}) [V_{\text{dış}}(\vec{r}) - V_{\text{dış}}'(\vec{r})] d\vec{r} \end{aligned} \quad (4.24)$$

(Burada  $E_0$  ve  $\hat{E}_0 \hat{H}$  ve  $\hat{H}$  için taban durumu enerjileridir.)

Aynı şekilde  $\hat{H}$  problemi için deneme dalga fonksiyonu  $\Psi$  alındığında:

$$\begin{aligned} \hat{E}_0 < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} - \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 + \int \rho(\vec{r}) [V_{\text{dış}}(\vec{r}) - V_{\text{dış}}'(\vec{r})] d\vec{r} \end{aligned} \quad (4.25)$$

Denklem 24 ve 25 toplandığında  $E_0 + \hat{E}_0 < E_0 + \hat{E}_0$  çelişkisiyle karşılaşırız dolayısıyla taban durumunda aynı  $\rho(\vec{r})$  için iki farklı  $V_{\text{dış}}(\vec{r})$  ve  $V_{\text{dış}}'(\vec{r})$  olamaz.

Dolayısıyla  $\rho(\vec{r})$ ,  $N$ 'i ve  $V_{\text{dış}}(\vec{r})$ 'ı belirler dolayısıyla taban durumunun bütün özelliklerini, örnek olarak kinetik enerjiyi  $T[\rho]$ , potansiyel enerjiyi  $V[\rho]$  ve toplam enerjiyi  $E[\rho]$  de belirlemiş olur. Şimdi toplam enerjiyi şöyle yazabiliriz:

$$E[\rho] = E_{\text{Ne}}[\rho] + T[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{\text{Ne}}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{\text{HK}}[\rho] \quad (4.26)$$

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] \quad (4.27)$$

$F_{\text{HK}}[\rho]$ , Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin çıkış noktasıdır. Bu bilinirse Schrödinger denklemini tam olarak çözülebilir. Elimizdeki sistemden tamamen bağımsız evrensel bir fonksiyonel olduğu için hidrojen atomu gibi küçük atomlardan DNA gibi büyük moleküllere kadar birçok sistemde uygulanabilir.  $F_{\text{HK}}[\rho]$  fonksiyoneli hem kinetik enerji  $T[\rho]$  fonksiyoneli hem de  $E_{\text{ee}}[\rho]$  elektron-elektron etkileşim fonksiyoneli barındırmaktadır. Her iki fonksiyonelin açık biçimi (analitik biçimi) ifade edilmemiştir.

#### 4.7.2 İkinci Hohenberg-Kohn Teoremi

İkinci Hohenberg-Kohn teoremine göre sistemin taban durum enerjisine ulaşmamızı sağlayan  $F_{\text{HK}}[\rho]$  fonksiyoneli, ancak ve ancak hesaplamaya girilen yoğunluk gerçek taban durum yoğunluğu olduğunda, en düşük taban durumuna ulaşmamızı sağlar.

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{\text{ee}}[\tilde{\rho}] + E_{\text{Ne}}[\tilde{\rho}] \quad (4.28)$$

Bir başka deyişle  $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ ,  $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$  gibi gerekli sınır koşulları sağlayan ve bir dış potansiyelle  $V_{\text{dış}}(\vec{r})$  ilişkili olan bir deneme yoğunluğu  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  kullanılarak denklem 26'daki fonksiyonelden elde edilen enerji, gerçek taban durum enerjisi  $E_0$  için bir üst sınır oluşturur.

İspat:

Denklem 28'in ispatı için dalga fonksiyonları için varyasyon prensibi kullanılır. Herhangi bir deneme yoğunluğu  $\tilde{\rho}$  kendi Hamiltonyen'ini  $\tilde{H}$  ve dolayısıyla kendi dalga fonksiyonunu  $\tilde{\Psi}$  tanımladığını hatırlayalım.

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{H} | \tilde{\Psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + E_{\text{ee}}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{\text{ext}} d\vec{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho] = \langle \tilde{\Psi}_0 | \tilde{H} | \tilde{\Psi}_0 \rangle \quad (4.29)$$

Özetleyecek olursak:

Bir dış potansiyel  $V_{\text{dış}}$  tarafından tanımlanan bir sistemin bütün özellikleri taban durum yoğunluğu tarafından tanımlanır. Özellikle bir yoğunluk  $\rho$  ile ilişkili taban durum enerjisi şu fonksiyonelle verilir:

$$\int \rho(\vec{r}) V_{\text{dış}}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{\text{HK}}[\rho] \quad (4.30)$$

Bu fonksiyonel bütün olası yoğunluklara göre ancak ve ancak alınan yoğunluk doğru taban durum yoğunluğu olduğunda  $\tilde{\rho}(\vec{r}) \equiv \rho(\vec{r})$ , minimum değerine ulaşır.

Varyasyon prensibinin uygulanabilirliği sadece taban durumu içindir, yani uyarılmış durumlar içeren problemler için bu stratejiyi kullanamayız.

$F_{\text{HK}}[\rho]$  fonksiyonelinin açık formu yoğunluk fonksiyonel teorisinin en büyük zorluğudur.

## 4.8 KOHN-SHAM Denklemleri

Bir sistemin taban durum enerjisinin şu şekilde yazılabileceğini gördük:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left( F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{Ne}}(\vec{r}) d\vec{r} \right) \quad (4.31)$$

$F[\rho]$  fonksiyoneli; kinetik enerji, klasik Coulomb etkileşiminden ve klasik olmayan kısımdan gelen katkıları içerir.

$$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (4.32)$$

Bu bileşenlerden sadece  $J[\rho]$  (elektrostatik itme terimi) bilinmektedir. Ana problem  $T[\rho]$  ve  $E_{ncl}[\rho]$  için ifade bulmaktır.

Daha önce bahsedilen Thomas-Fermi modeli yoğunluk fonksiyonel teorisi için bir örnektir. Ancak zayıf kinetik enerji tahmini yüzünden bu modelin performansı gerçekten kötüdür. Bu problemi çözmek için Kohn ve Sham 1965'te aşağıdaki yaklaşımı önerdiler:

Etkileşimli olan gerçek sistemle aynı yoğunluğa sahip etkileşimsiz bir referans sistemin tam kinetik enerjisini hesaplamayı önerdiler:

$\varphi_i$  etkileşimsiz sistemin orbitalleri olmak üzere:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle, \quad \rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (4.33)$$

Tabii ki  $T_S$  sistemin doğru kinetik enerjisi değildir. Kohn-Sham bunun için  $F[\rho]$  yi şu şekilde tanımladı:  $E_{XC}$  değiş-tokuş enerjisi olmak üzere:

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (4.34)$$

$E_{XC}[\rho]$  şu şekilde tanımlanır:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (4.35)$$

Değiş-tokuş enerjisi  $E_{XC}[\rho]$ , bilinmeyen bütün değerleri taşıyan fonksiyoneldir.

Şimdi etkileşimsiz referans sistemimizin orbitallerini benzersiz bir şekilde tanımlamak diğer bir deyişle Slater determinantı aracılığı ile gerçek sistemimizle aynı durum yoğunluğuyla tanımlayacak  $V_S$  potansiyelini formüle edeceğiz. Bu problemi çözmek için etkileşimli bir sistemde enerji bağıntısını Denklem 5.34 deki gibi yazacağız:



$$\begin{aligned}
E[\rho] = & T_S + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{Ne}\rho(\vec{r})d\vec{r} = \\
& -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] - \\
& \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1
\end{aligned} \tag{4.36}$$

Burada açık formu bilinmeyen tek ifade  $E_{XC}$  dir. Şimdi varyasyon ilkesi ve Kohn-Sham denklemlerini [23] kullanarak bu enerji ifadesini minimize edecek ve  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$  koşulunu sağlayacak hangi  $\{\varphi_i\}$  orbitallerinin dolu olacağına bakarsak:

Elde edeceğimiz Kohn-Sham denklemleridir:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}_1) \right) \varphi_i \tag{4.37}$$

$$= \epsilon_i \varphi_i$$

$$V_S(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \tag{4.38}$$

Denklem 5.37-38'deki katkılar bilindiğinden ve  $V_S$  yoğunluğa bağlı olduğundan dögümlü bir şekilde hesaplanan  $V_S$  tek parçacıklı denklemlerdeki hesaplamalarda kullanılır. Dolayısı ile minimum enerjili durum için orbitaller tanımlanır ve 4.36 denklemdeki taban durum enerjisini hesaplamamıza imkân sağlar.  $V_S$ 'in yoğunluğa bağlı olduğu böylelikle Kohn-Sham denklemlerinin dögümlü(iteratively) şekilde çözülmesi gerekmektedir.

$V_{XC}$  değış-tokuş enerjisi  $E_{XC}$  nin  $\rho$ 'ya göre fonksiyonel türevi olarak tanımlanır:

$$V_{XC} = \delta E_{XC} / \delta \rho \tag{4.39}$$

Eğer  $V_{XC}$  ve  $E_{XC}$  bilinseydi Kohn-Sham yönteminin kesin doğru enerjiye ulaşmamızı sağlayacağını vurgulamak gerekir. Bununla birlikte Kohn-Sham

orbital enerjilerinin ( $\epsilon_i$ ) fiziksel bir anlamı yoktur sadece en üst seviyede doldurulan orbital için,  $\epsilon_{max}$  doğru iyonizasyon enerjisinin mutlak değerine eşittir.

#### 4.9 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) bütün yaklaşık değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonelleri için bir temel oluşturmaktadır. Bu modelin merkezinde düzgün elektron gazı fikri (yük yoğunluğunun homojen olduğu) yatar. Bu sitemde pozitif yük dağılımlı arka planda hareket eden elektronlarla toplam yük sıfırdır.

YYY'na göre  $E_{XC}$  aşağıdaki formda yazılabilir:

$$E_{XC}^{YYY}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (4.40)$$

Burada  $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ ,  $\rho(\vec{r})$  yoğunluğunda düzgün elektron gaz içerisinde bir parçacık başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Parçacık başına enerji bu pozisyonda bir elektron olma olasılığıyla  $\rho(\vec{r})$  çarpılır.  $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$  değiş-tokuş ve korelasyon katkılarına ayrıştırılabilir:

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_X(\rho(\vec{r})) + \epsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (4.41)$$

Düzgün elektron gazı içerisindeki elektronun değiş-tokuş enerjisini gösteren  $\epsilon_X$  kısmı Bloch ve Dirac tarafından 1920'lerin sonlarında ifade edilmişti:

$$\epsilon_X = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (4.42)$$

$\epsilon_X$ 'in bunun gibi açık bir formu yoktur ancak homojen elektron gazı için oldukça doğru sonuç veren nümerik kuantum Monte-Carlo simülasyonları mevcuttur.

YYY'nın bazı önemli özelliklerini şöyle özetleyebiliriz [24]:

- YYY homojen yük dağılımının olduğu sistemlerde daha hatasız sonuçlar verir.
- Metalik, kovalent ve iyonik bağları iyi bir şekilde hesaplar. Hidrojen ve Van der Vals bağları için yetersizdir.

- Dielektrik ve piezoelektrik değerlerini %10'luk bir hata ile hesaplanır.
- Bağların kuvvetli olduğu ve geometrinin düzgün olduğu sistemlerde daha hatasız sonuçlar verir.

#### 4.10 Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı

YYY'dan bir adım daha ilerlendiğinde olursak homojen olmayan gerçek elektron dağılımı içerisinde bir noktadaki  $\vec{r}$ , yük yoğunluğunun  $\rho(\vec{r})$ , gradyan bilgisini  $\nabla\rho(\vec{r})$  de hesaplamaya dahil edeceğiz. Değiş-tokuş, korelasyon enerjisi Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGY) ile aşığıdaki şekilde yazılabilir:

$$E_{XC}^{GGY}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \int f(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}, \nabla\rho_{\alpha}, \nabla\rho_{\beta}) d\vec{r} \quad (4.43)$$

GGY üzerine birçok bilim adamı çalışmalar yapmıştır. Bunlar arasında Beckle [25], Perdew [26], Lee-Yang-Parr [27], Perdew ve Wang [28], Perdew ve Vosko [29], Perdew-Burke ve Ernzerhof [30] gösterilebilir. En yaklaşık sonuç veren GGY hakkında bir fikir birliği yoktur.

## FPLO (Tam Potansiyel Ortogonal Olmayan Minimum Temel Bant Yapısı Yöntemi) Kodu Temelleri

---

Dalga fonksiyonu için periyodik sınır koşullarını seçersek ve periyodik olarak düzenlenmiş atomların oluşturduğu sonsuz kristal yapıyı düşünürsek, R Bravais örgü vektörü olmak üzere elektronlar,  $V(r) = V(r + R)$  şeklinde periyodik potansiyele maruz kalırlar. Bu da elektronların Hamiltonyenlerinin geçiş simetrisine sahip olduğunu gösterir. Elektron dalga fonksiyonları için şu teori geçerlidir:

### 5.1 Bloch Teorisi

Bravais örgü içerisinde her  $\mathbf{R}$  için  $V(r) = V(r + \mathbf{R})$  olduğunda, tek-elektron Hamiltonyeninin  $\hat{H} = -\nabla^2/2 + V(r)$  öz durumları  $\Psi_{nk}(\mathbf{r})$  bir düzlem dalga ve Bravais örgüsünün periyodundaki bir fonksiyonunun çarpımı olarak yazılabilir [31]:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (5.1)$$

burada;

$$u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (5.2)$$

olur.

**FPLO**'nun hesaplama yönteminde [32] Bloch dalga fonksiyonu,  $\mathbf{L}$  kuantum numaralı ( $L=L(v,l,m)$ ; v:baş kuantum sayısı, l: açıl kuantum sayısı, m: manyetik kuantum sayısı)  $\mathbf{R} + \mathbf{s}$  konumundaki ortogonal olmayan yerel orbitallerin  $\langle \mathbf{r} | \mathbf{R}, sL \rangle = \phi_{sL}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{s})$  toplamı olarak yazılırsa:

$$\Psi_{kn}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{s}} \phi_{sL}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{s}) C_{L,s,kn} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R} + \mathbf{s})} \quad (5.3)$$

ifadesi elde edilir.

Kohn-Sham prosedüründen kısaca bahsedecek olursak:

1. Başlangıç yoğunluğu tahmini
2. Seçilen baz fonksiyon üzerinden Hamiltonyen hesaplanır ve matris köşegenleştirilerek dalga fonksiyonu ve bant enerjileri elde edilir.
3. Seviyelere N fermiyonik parçacık yerleştirilerek hangi seviyelerin doldurulduğu tayin edilir.
4. Doldurulan seviyeler için dalga fonksiyonundan yeni yoğunluk hesaplanır.
5. Girilen ve elde edilen yoğunluklar karşılaştırılır.
6. Eğer yoğunluk yakınsamadıysa 2. adıma geri dönlür.

Yukarıda elde ettiğimiz dalga fonksiyonu Kohn-Sham denkleminde yerine yazılıp, sol taraftan  $\langle Os'L'|\mathbf{r}\rangle$  ile çarpılıp integral alındığında;

$$HC = SC\epsilon \quad (5.4)$$

karakteristik denklemi elde edilir. Burada:

$$H_{s'L',sL} = \sum_R \langle Os'L'|\hat{H}|RsL\rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{s}-\mathbf{s}')} \quad (5.5)$$

$$S_{s'L',sL} = \sum_R \langle Os'L'|\mathbf{r}|RsL\rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{s}-\mathbf{s}')} \quad (5.6)$$

dir. Yoğunluk ( $n_s(r)$ ) ifadesi ise:

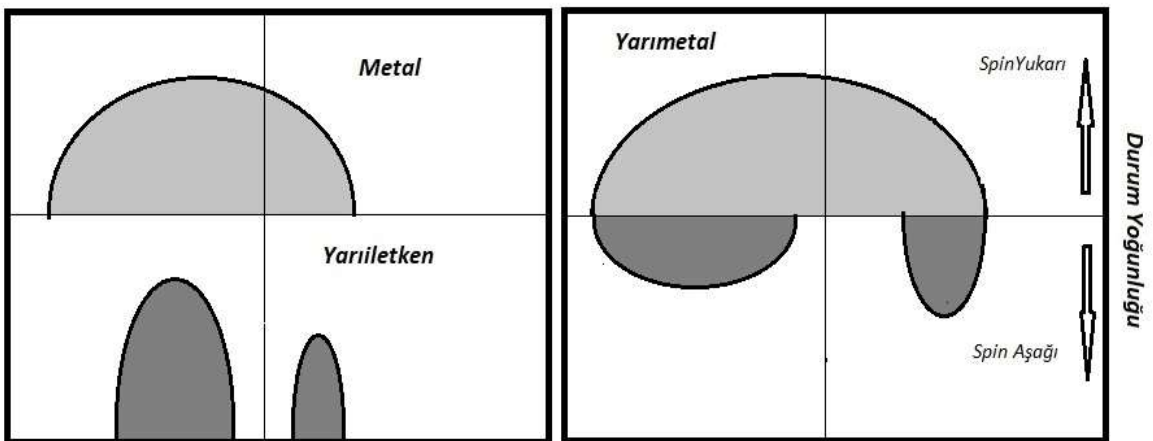
$$n(r) = \sum_{\mathbf{k},n} \Psi_{\mathbf{k},n}^*(r) \Psi_{\mathbf{k},n}(r) = \sum_{R,s} n_s(r - R - s) \quad (5.7)$$

olur.

### 6.1 Giriş

Heusler bileşiklerinin tarihi 1903' de Alman maden mühendisi ve kimyageri olan Fritz HEUSLER'in,  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ 'nin bileşiğindeki hiçbir elementin manyetik olmamasına rağmen bu bileşiğin ( $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ) ferromanyetik özellik gösterdiğini keşfetmesiyle başlar. Bununla birlikte bileşiğin yüzey merkezli kübik yapıya sahip olduğunun keşfedilmesi yaklaşık 30 yıl almıştır. 1934 yılında A.J. Bradley ve J.W.Rodgers yayınlanan çalışmalarda Heusler bileşiklerinin kristal yapısının iç içe geçmiş 4 yüzey merkezli kübik örgü şeklinde olduğu belirtilmiştir [33].

Ne yazık ki yeni Heusler bileşikleri üzerine çalışmalara 1970'lere kadar rastlanmamaktadır. 1983 yılında bazı Heusler bileşiklerinin manyeto optik özelliklerinin üzerine çalışılması elektronik yapılarını araştırmak için motivasyon kaynağı olmuş ve beklenmedik bir sonuçla karşılaşmıştır. deGroot [34]'un  $\text{MnNiSb}$  Heusler yapısı üzerine ve Kübler [35]'in  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  Heusler yapısı üzerine yaptığı çalışmalarda yarı-metalik özellik keşfetmişlerdir.



**Şekil 6.1** Metal, Yarıiletken ve Yarı-Metallerde durum yoğunluklarının şematik gösterimi.

Bu materyallerin bazıları bir yukarı spin yönünde iletken özellik gösterirken (metal yapıda), aşağı spin yönünde bir enerji aralığıyla yalıtkan (yarı iletken) özellik göstermektedir. Bu tür maddeler yarı metalik ferromanyetik maddeler olarak adlandırılmaktadır [36]. Fermi enerji seviyesinde %100 spin polarizasyonu gösteren yarı-metalik Heusler bileşikleri spintronik uygulamalar için gelecek vadeden yapıtaşları olarak görülmektedir. Heusler bileşiklerinin kimyasal yapısındaki oynamalarla Fermi enerji seviyesindeki yasak bant aralığı değiştirilebilmektedir. Bu alakart özelliklerinden dolayı teknolojide kullanımları açısından pek çok araştırmacının dikkatini cezbetmektedir [37].

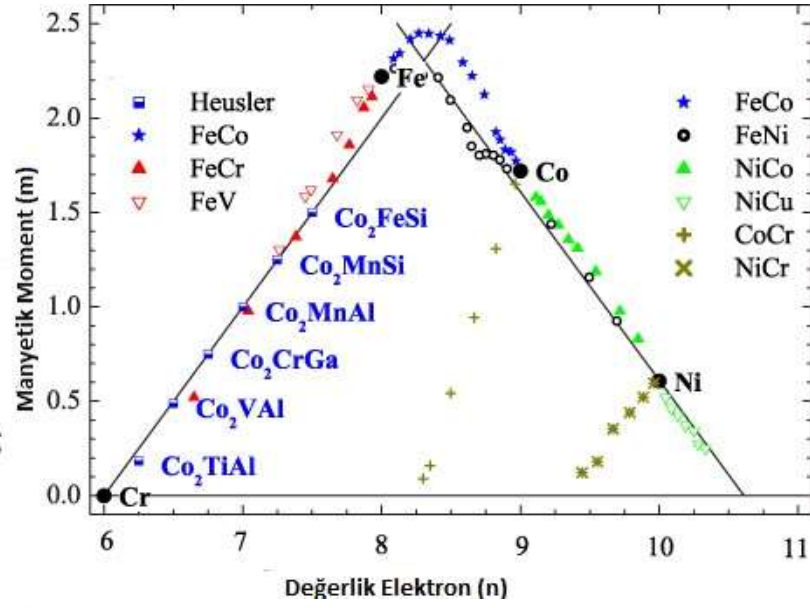
Günümüzde 1000'den fazla bilinen çeşidi olana Heusler alaşımları içeriklerindeki elementlerin dizilişine ve formasyonuna bağlı olarak yarı-Heusler, tam-Heusler, ters-Heusler ve dörtlü-Heusler olarak sınıflara ayrılmıştır.

Heusler bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine birçok araştırma yapılmış ve yapılmakta olması yanında birçok Heusler bileşiğin özelliği Slater-Pauling davranışı [38], [39] üzerinden, toplam değerlik elektron sayıları hesaplanarak kestirilebilir.

## 6.2 Slater-Pauling Kuralı

Slater [38] ve Pauling [39] birbirinden bağımsız olarak, 3d elementlerinin ve bunların ikili alaşımlarının manyetik momentlerinin ( $m$ ), atom başına değerlik elektronlarının ortalama sayısı ( $n_v$ ) temelinde tahmin edilebileceğini keşfettiler.

Manyetik momentlere  $m(n_v)$  bağlı olarak materyaller iki sınıfa ayrılırlar. Slater-Pauling eğrisinin birinci kısmı yüksek değerlik elektron sayısının olduğu ( $n_v \geq 8$ ) yerel olmayan(itinerant) manyetizma bölgesidir. Sıkı paket yapıda bulunan yüzey merkezli kübik (YMK) ve hegzagonal sıkı paket (HSP) yapılar bu bölgede bulunur. İkinci bölge değerlik elektron sayısının düşük olduğu ( $n_v \leq 8$ ) lokalize manyetizma bölgesidir. Hacim merkezli kübik (HMK) ve benzeri yapılarda bulunan maddeler bu bölgede yer alır. Demir lokalize ve yerel olmayan manyetizma bölgesinin kesiştiği sınırda yer alır.



**Şekil 6.2** Slater-Pauling eğrisi [40].

Şekil 6.2'de 3d geçiş metalleri ve bazı alaşımları için Slater-Pauling eğrisi görülmektedir.

Heusler bileşikleri özellikle de Co<sub>2</sub> bazlı yarı metalik Heuslerlerin Slater-Pauling kuralına uyarak lokalize manyetizma bölgesinde bulunurlar. Bu lokalize manyetik moment sistemlerinde atom başına Bohr magnetonu( $\mu_B$ ) katları olarak manyetik moment şöyle ifade edilir:

$$m = (n_V - 2n_{\downarrow} - 2n_{sp})\mu_B \quad (6.1)$$

Burada  $n_{\downarrow}$  azınlık durumlarındaki elektron sayısını temsil eder. d-elektronları, doldurulan ve boş olan d durumları arasındaki minimumda veya bant aralığında (boşluğunda) yer alan Fermi enerjisi dolayısıyla, toplam enerjiyi minimize edecek şekilde dağılım sergilerler. Azınlık durum yoğunluğundaki minimum, d-azınlık bandındaki elektronların sayısını yaklaşık olarak 3 olacak şekilde düzenlenmesini sağlar [41]. Yarı metalik ferromanyetlerde bütün sp orbitalleri dolu olduğundan yukarıdaki formülde  $n_{sp}$  teriminin katkısı olmaz. Böylelikle Slater-Pauling eğrisinin lokalize bölgesinde manyetik moment şöyle hesaplanabilir [9]:

$$m = (n_V - 6)\mu_B \quad (6.2)$$



Yani atom başına ortalama manyetik moment için değerlik elektron sayısından 6 çıkarmak yeterli olacaktır. Birim hücre başına 3 atom bulunan bir Heusler yapıda manyetik moment Slater-Pauling kuralına göre:

$$M = (N_V - 18)\mu_B \quad (6.2)$$

şeklinde hesaplanır.

### 6.3 Yarı Heusler Bileşikler

Yarı Heusler bileşikleri XYZ stokiometrisinde,  $C1_b$  tip yapıda üçlü alaşımlardır. Bu sınıf Heusler bileşikler yapısal olarak  $CaF_2$  yapısının üçlü sıralı bir varyantı olup, oktahedral kafes yerlerini doldurarak tetrahedral ZnS tipi yapıdan türetilir. Formül dizilişinde en elektropozitif ve enerji olarak en kararlı element formülün en başında yer alır. En elektronegatif element formülün en sonunda yer alır. Kristal yapıdaki atomlar Wyckoff koordinatlarında (0,0,0), (1/4,1/4,1/4) ve (3/4,3/4,3/4) yerlerine otururlar (bkz: Şekil 6.4).

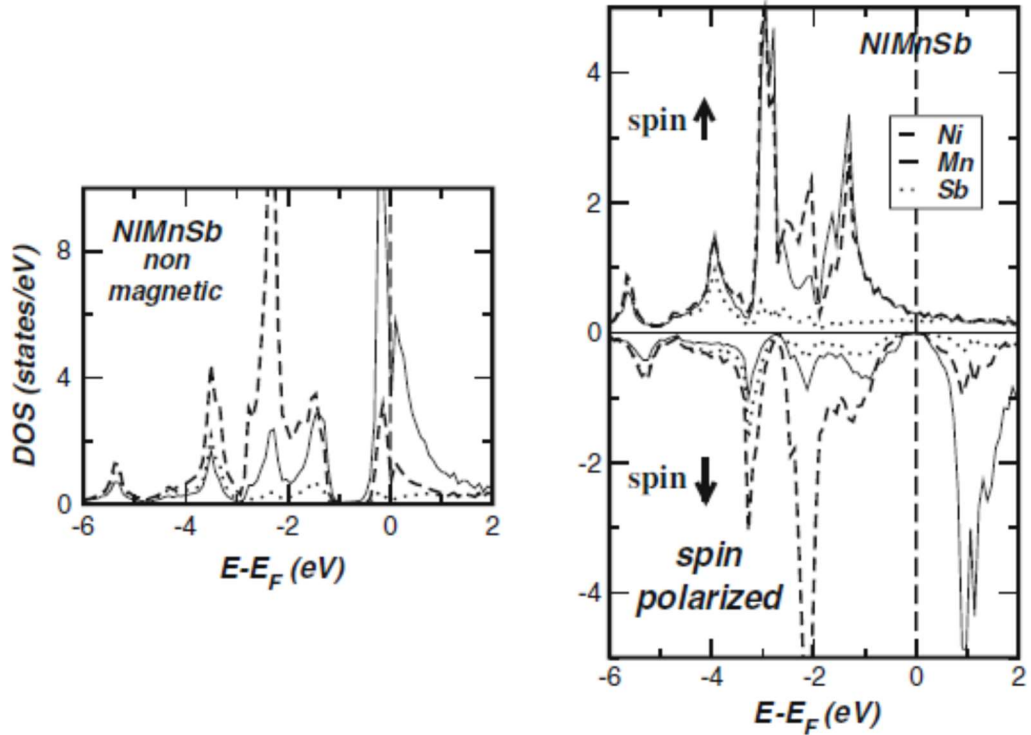
Yarı Heusler bileşikler içerisinde TiNiSn ve TiCoSb bileşikler manyetik olmayan yarı-iletken grubundan olması yanında MnNiSb yarı metalik ferromanyetik özelliktedir [34].

Jung [42]'un yarı Heusler bileşikler üzerine olan çalışmasında XYZ yapısında en elektropozitif olan X atomu, daha çok elektronegatif olan geçiş metali Y'ye ve sp elementi Z ye değerlik elektronlarını aktarır. Böylelikle X atomunun önceki değerlik orbitalleri boşalırken Y atomu  $d^{10}$  yapısına ve Z atomu ise  $s^2p^6$  yapısına ulaşır. Bu kapalı-kabuk konfigürasyonundan dolayı 18 değerlikli yarı Heusler bileşikler özellikle kararlıdır. Değerlik elektron sayısının bundan farklı olduğu durumlarda yarı Heusler bileşikler çoğunlukla manyetik davranış gösterirler.

### 6.3.1 Yarı Heusler bileşiklerde bant yapıları ve bant boşluğunun nedeni

Yarı Heusler yapıları incelerken en çok üzerinde çalışılmış yarı metalik Heusler bileşiklerden [34] olan NiMnSb bileşiğini I.Galanakis'in çalışması [43] ışığında spesifik olarak ele alacağım.

Aşağıda Şekil 6.3'te bileşen atomların Vosko, Wilk ve Nusair parametrizasyonu [44] kullanılarak yapılmış durum yoğunluk hesaplamaları sonuçları gösterilmiştir. Toplam durum yoğunluğuna her bir atomun yerel katkısı manyetik olmayan hesaplama ve ferromanyetik durumdaki hesaplama için iki şekilde gösterilmiştir.



**Şekil 6.3** Solda: Manyetik olmayan fazda (Non magnetic) bileşen atomların Durum Yoğunlukları (DOS) Sağda: Manyetik (Ferromagnetic) fazda bileşen atomların Durum Yoğunlukları(DOS), sıfır enerji durumu Fermi enerjisi seviyesine tekabül etmektedir [43].

Manyetik olmayan durum için toplam durum yoğunluğuna (DOS) 4 farklı banttan katkı vardır:  $5s^25p^3$  atomik konfigürasyondaki Sb atomları -12 eV civarında, grafikte görünmeyen, derinde yatan bir s bandı oluşturur. Bunun dışında yer alan 3 adet p bandı -5.5 eV ile -3 eV arasında yer almaktadır. Bu bantlar Ni

atomlarından gelen ve DOS'ta derin minimuma sahip, -3eV ve -1eV arasında yer alan d bantları tarafından ayrılırlar. Ni d bantları Mn'in 5d bantlarından belirgin bir bant aralığıyla ayrıştığı gözlenmektedir.

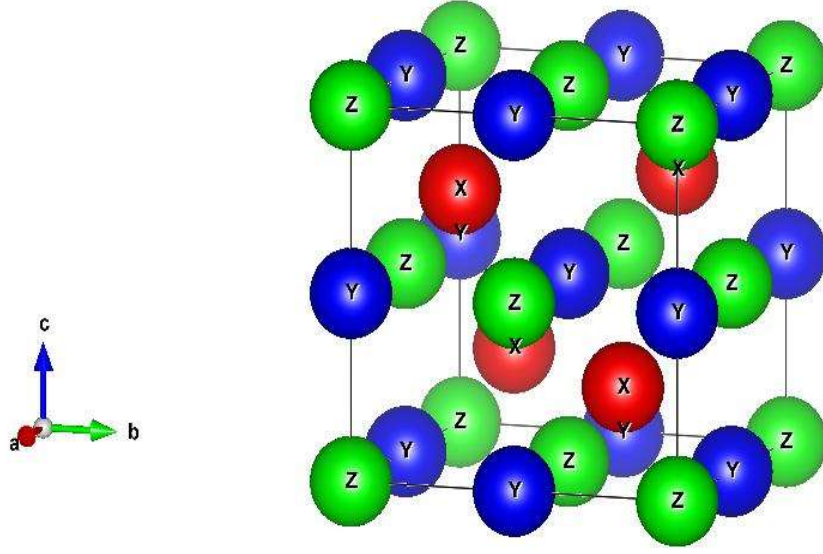
Bütün atomik orbitaller (Ni d, Mn d ve Sb sp) aralarında hibritleştiklerinden; bağ yapan, bağ yapmayan ve bağ karşıtı(anti-bağ) orbitalleri her biri eş enerjili hibrit orbitaller olarak elektron dağılımında rol oynar. Böylelikle Ni d-bantları bağ yapan Mn d-bandı karışımı içerir. Öte yandan daha yüksekteki Mn d-bantları daha az Ni d katkısıyla bağ karşıtı hibritlerdir.

Aynı şekilde Sb p bantlarında güçlü Ni-d katkısı ve daha az Mn-d katkısı gözlenmektedir. NiMnSb bu konfigürasyonda kararlı değildir; Fermi enerjisi, bir anti-bağ bandının ortasında bulunur ve Mn atomu manyetik bir moment oluşturarak önemli değiş-tokuş enerjisi kazanabilir.

Spin polarize sonuçlar tamamen farklı bir tablo sunmaktadır.

Çoğunluk (spin  $\uparrow$ ) bandında Mn d durumları daha düşük enerjilere kayar ve Ni d durumlarıyla ortak bir d bandı oluşturur. Azınlık bandında (spin  $\downarrow$ ) Mn durumları daha yüksek enerjilere kaymış durumdadır ve boştur. Böylelikle elektron içeren bağ yapan d durumları ile anti-bağ boş d durumları arasında  $E_F$  seviyesinde bir bant aralığı oluşur. Bu durumda NiMnSb bir yarı-metalik özelliindedir.

Toplam manyetik momentin çoğu Mn atomlarında taşınır ve tam olarak  $4\mu_B$  olduğu kolayca kestirilebilir. NiMnSb'nin birim hücre başına 22 değerlik elektronuna, Ni'den 10, Mn'den 7 ve Sb'den 5'e sahip olduğuna dikkat edelim.  $E_F$ 'deki boşluk nedeniyle azınlık bandında tam olarak 9 bant tamamen doludur (1 Sb benzeri s bandı, 3 Sb benzeri p bandı ve 5 Ni benzeri d bandı). Birim hücre başına 9 elektron barındırabildiğinden, çoğunluk bandında  $22 - 9 = 13$  elektron bulunur. 9 elektron dolu durumlar için çıkarıldığında sonuç olarak birim hücre başına  $4 \mu_B$ 'lik bir moment oluşur. CoTiSb ve FeVSn gibi 18 değerlik elektronuna sahip bileşiklerin kararlı yarıiletkenler olduğu iyi bilinmektedir.



**Şekil 6.4** Yarı Heusler C1b yapısı

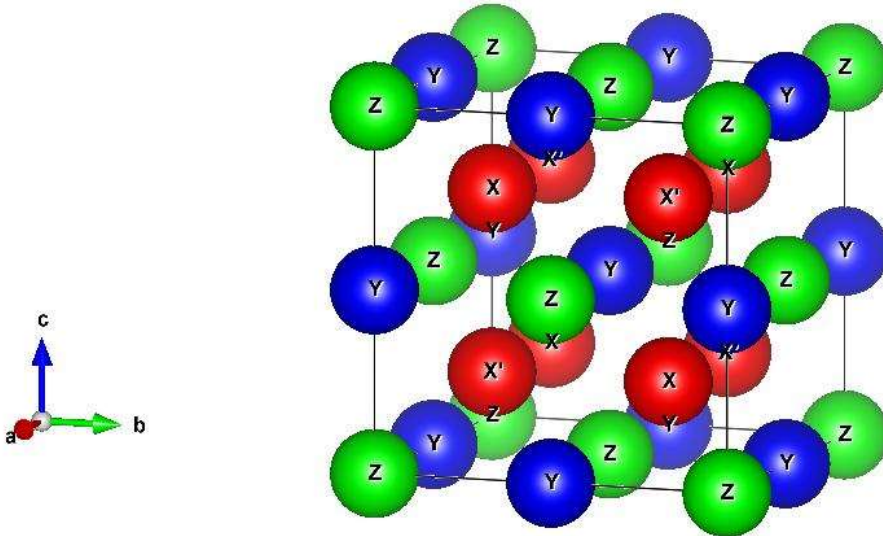
## 6.4 Tam Heuslerler

Tam Heusler bileşikler  $X_2YZ$  stokiyometrisinde  $L2_1$  tip yapıdaki üçlü alaşımlardır. Birçoğu ferromanyetik özellik gösterir [45]. X ve Y genellikle geçiş metali, Z ise ana grup elementidir. Y aynı zamanda nadir toprak elementlerinden de olabilmektedir.  $L2_1$  yapısı 3 atomlu 4 adet iç içe girmiş *fcc* kristal yapısından oluşur. Kristal yapıdaki atomlar Wyckoff koordinatlarında  $(0,0,0)$ ,  $(1/4,1/4,1/4)$ ,  $(1/2,1/2,1/2)$  ve  $(3/4,3/4,3/4)$  yerlerine otururlar. 2 kez geçen element ( $X_2$ ) kimyasal formülün başına yazılır, ana grup elementi formülün sonuna yazılır. Bu duruma istisna olarak örnek olarak  $LiCu_2Sb$  ve  $YPd_2Sb$  daki gibi [46] en elektropozitif karakterde olan elementin açık olduğu durumlarda bu element başa da yazılabilir. Ferromanyetik Heusler bileşiklerinin Curie sıcaklıkları genellikle 600K'in üzerindedir.

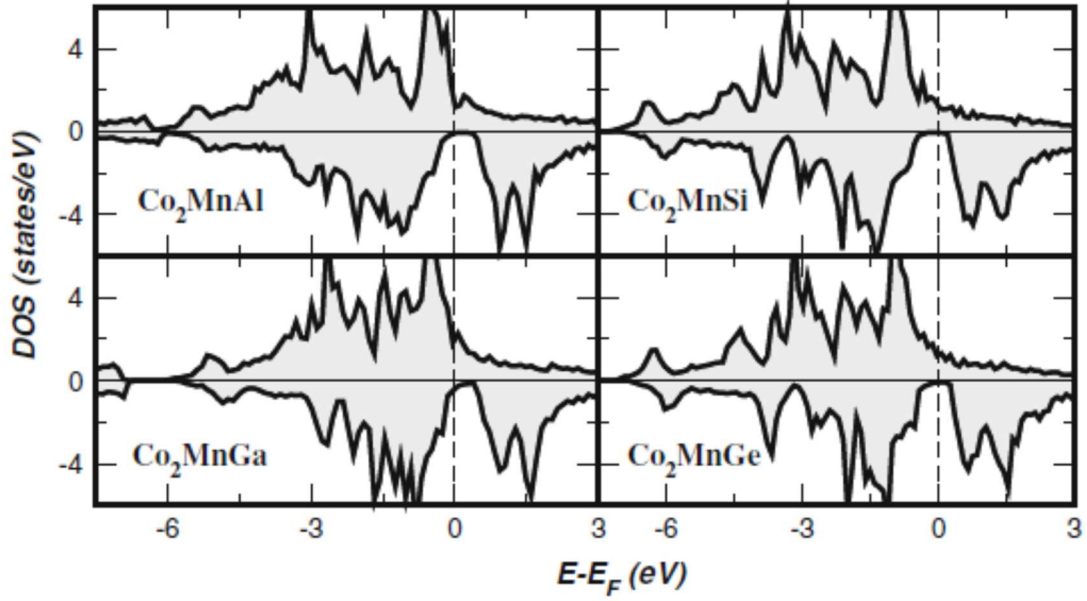
H												Z				He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Y					X				Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pd	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

**Şekil 6.5** X<sub>2</sub>YZ, XYZ Heusler bileşikleri için olası kombinasyonlar [47].

Örnek olarak Co<sub>2</sub>MnAl bileşiğinde her bir Mn veya sp atomuna birincil komşu olarak oktahedral simetri durumunda yer alan 8 Co atomu bulunur. Co atomu ise komşuluğunda 4 Mn ve 4 sp elementi bulundurur, böylelikle kristal simetrisi tetrahedral bir yapıya indirgenir [43].



**Şekil 6.6** Tam Heusler(X<sub>2</sub>YZ) Yapısı L21.



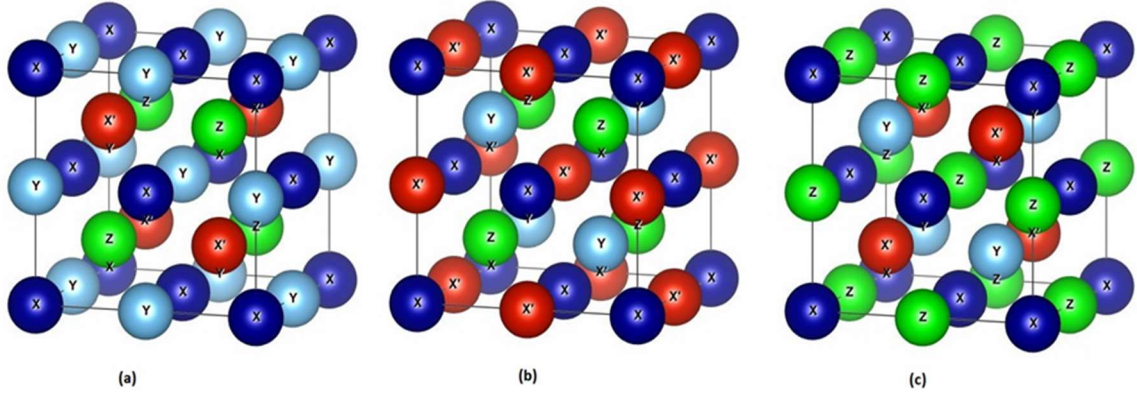
**Şekil 6.7** Co<sub>2</sub>MnZ Heusler bileşikleri (Z=Al, Si, Ga, Ge) için toplam durum yoğunluğu [43].

Yukarıda Co<sub>2</sub>MnAl, Co<sub>2</sub>MnGa, Co<sub>2</sub>MnSi ve Co<sub>2</sub>MnGe tam Heusler yapılarının FSKKR metodu ile hesaplanmış spin çözümlü durum yoğunluğu grafikleri görülmektedir.

### 6.5 Dörtlü Heusler Bileşikleri

Heusler bileşikleri üçlü ve dörtlü yapıdakiler olmak üzere iki sınıfta değerlendirilebilir. Yarı Heusler ve tam Heuslerler 3 elementli yapıda bulunurken 4 lü yapıda bulunan LiMgPdSn gibi 4 farklı atomdan oluşan kristal yapıda olanlara dörtlü Heusler'ler olarak bilinirler. Dörtlü Heusler bileşiklerini elde etmenin yolu 2 farklı Heusler yapıyı birleştirmektir [48]. Örnek olarak üçüncül yapıda olan Co<sub>2</sub>FeGe ve Co<sub>2</sub>MnGe den dörtlü yapıda olan CoFeMnGe elde edilebilir. Bu dörtlü Heusler üzerinde çalışılmış ve yarı metalik yapıda ve yüksek bir Curie sıcaklığı değerine sahip olduğu saptanmıştır [49].





**Şekil 6.8** XX'YZ dörütlü Heusler'in kristal yapısı a) Y1 tip diziliş: X ve Y simetri pozisyonunda b) Y2 tip diziliş: Z ve Y simetri pozisyonunda c) Y3 tip diziliş: Y ve X' simetri pozisyonunda.

$X_2YZ$  formülasyonu ile bilinen tam Heusler yapısındaki X atomlarından bir tanesi farklı bir geçiş elementiyle (X') ile değiştirildiğinde prototipi LiMgPdSn olarak bilinen Y tip yapıya ulaşılır. Elde edilen dört atomlu Heusler bileşiği 216 uzay grubunda ( $F 43m$ ) kristalize olur. Atomların yerleştiği Wyckoff pozisyonları ise: (0,0,0), (1/4,1/4,1/4), (1/2,1/2,1/2) ve (3/4,3/4,3/4) dir. Oluşan bu Y tip yapıda bir atomun pozisyonu sabitlenip X (0,0,0) diğer atomların yerleri değiştirilirse birbirinden farklı yapıda 3 Y tip dörütlü Heusler kombinasyonu elde edilir. 3 farklı yapıda kristalize olabilen bir Y tip dörütlü Heusler bileşiği için atomların yapı içerisinde yer aldıkları pozisyonlar Tablo 6.1'de verilmiştir. Her bir yapıya tekabül eden kristal yapı ise şematik olarak Şekil 6.8'de gösterilmektedir.

**Tablo 6.1** XX'YZ Heusler için olası atomik dizilişler

Dörütlü Heusler (XX'YZ)	4a (0,0,0,0)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)	4d (3/4,3/4,3/4)
Y-Tip1	X	Y	X'	Z
Y-Tip2	X	X'	Y	Z
Y-Tip3	X	Z	Y	X'

Oluşan Y tip Heusler yapısında 4a, 4b, 4c ve 4d konumlarında bulunan atomlar (4a,4b) ve (4c,4d) grupları halinde yer değiştirdiklerinde F  $43m$  uzay grubunun simetri özelliğinden dolayı herhangi aynı yapıya ulaşılır.

Tam Heusler'lerden farklı olarak, dörtlü Heusler yapı bileşimindeki 3 farklı manyetik element ile periyodik tablo ele alındığında daha fazla kombinasyon sunarak hedef alınan manyetik özelliklere sahip bileşiklerin araştırılmasında daha fazla esneklik sağlamaktadır.





## 7.1 Hesaplama Yöntemi

Bu tezde hesaplama yöntemi olarak Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi [23] üzerine temellendirilmiş FPLO (Tam Potansiyel Ortogonal Olmayan Minimum Temel Bant Yapısı Yöntemi) [32]'dan yararlanılmıştır. Doğru taban durumu yapısının hesaplanması için Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımında (GGY) içinde Perdew-Burke ve Ernzerhof [30] değiş-tokuş-korelasyon potansiyelleri kullanılmıştır. Yakınsama kriteri için, birbirini takip eden döngüler arasındaki fark olarak yoğunluk ve enerji için  $10^{-6}$  birim ve  $10^{-8}$  Hartree alınmıştır.

## 7.2 Yapısal Özellikler

LiMgPbSb-tip dördü Heusler alaşımlarının 3 farklı şekilde kristalize olan durumu ele alınmıştır. Üzerinde çalıştığımız  $\text{CoVX}(\text{Ti,Zr,Hf})\text{Al}$  ve  $\text{CrVX}(\text{Ti,Zr,Hf})\text{Al}$  bileşikleri ele alındığında Wyckoff pozisyonlarına göre atomların dizilişi tablodaki gibidir. F43m uzay grubunun simetri özelliklerinden dolayı bu 3 olası konfigürasyon dışında atomların lokasyonları arasındaki herhangi bir değiş-tokuş, kristal yapıda herhangi bir değişiklik meydana getirmeyecektir.

**Tablo 7.1** İncelenen dörtü Heusler bileşiklerinin üç olası yapısında (Y-Tip1,2,3) elementlerin Wyckoff pozisyonları.

$\text{Cr}(\text{Co})\text{V}(\text{Ti,Zr,Hf})\text{Al}$	4a(0,0,0)	4b(1/2,1/2,1/2)	4c(1/4,1/4,1/4)	4d(3/4,3/4,3/4)
Y-Tip 1	Cr, Co	Ti,Zr,Hf	V	Al
Y-Tip 2	Cr, Co	V	Ti,Zr,Hf	Al
Y-Tip 3	Cr, Co	Al	Ti,Zr,Hf	V

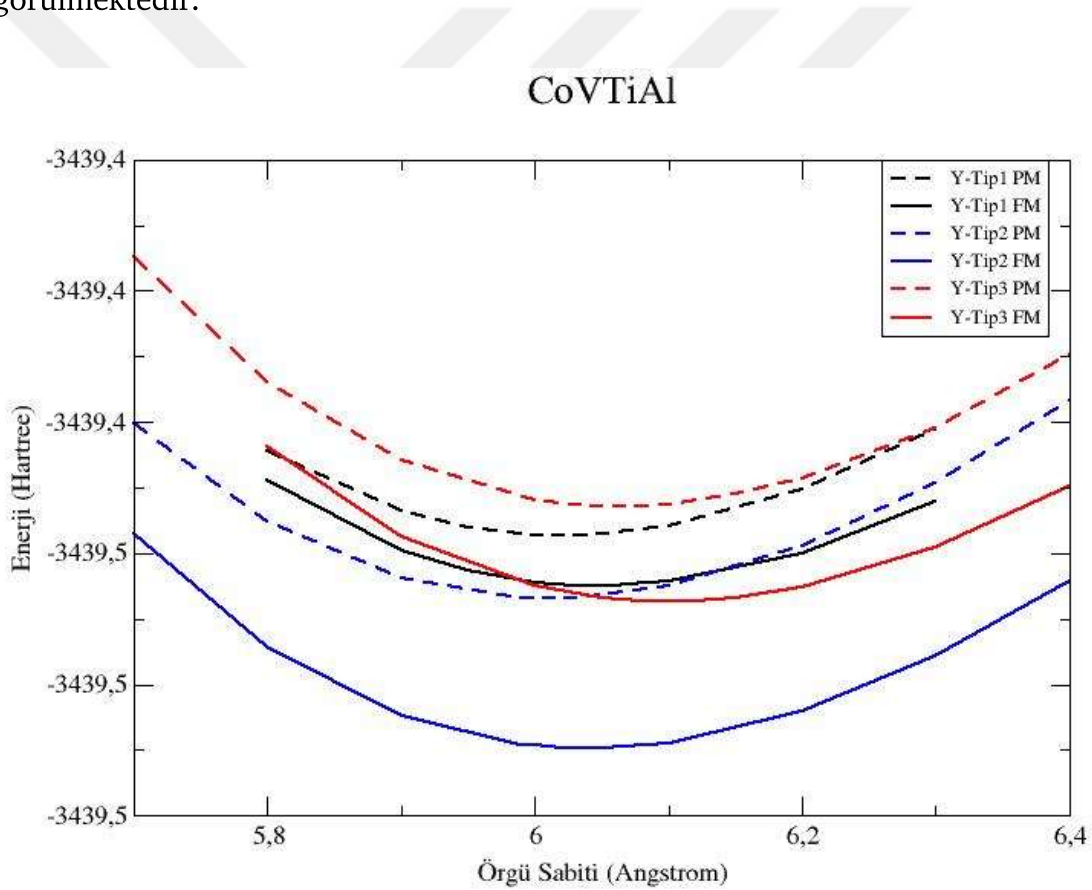
Y-Tip 1 dizilişte Cr, Co ve X(Ti,Zr,Hf) oktahedral simetri pozisyonunda

Y-Tip 2 dizilişte Cr, Co ve V oktahedral simetri pozisyonunda

Y-Tip 3 dizilişte X(Ti,Zr,Hf) ve V tetrahedral simetri pozisyonunda bulunmaktadır.

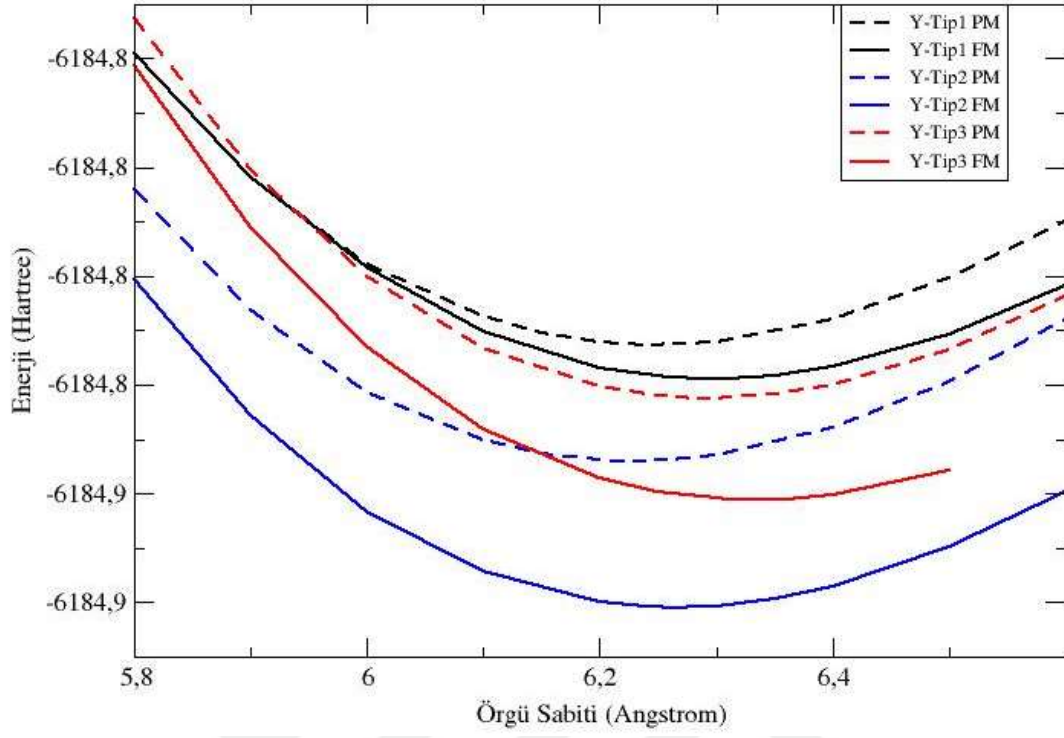
Kübik yapıları optimize etmek; denge durumundaki örgü sabitlerinin tayini ve denge durumunda kristalize yapıyı belirlemek için, her bir Heusler yapının toplam enerjisi ferromanyetik ve paramanyetik durumlarda farklı örgü sabiti değerlerinde hesaplanarak grafiksel olarak analiz edildi (Şekil 7.1-7.5).

İncelenen altı Heusler yapıda manyetik olmayan ve ferromanyetik durumda değişen örgü sabitine göre hesaplanan toplam enerji incelendiğinde ferromanyetik Y-Tip 2 kübik konfigürasyonun minimum enerjili durumu sağladığı ve bütün hesaplamalarda toplam enerjinin örgü sabitiyle parabolik korelasyonda olduğu görülmektedir.



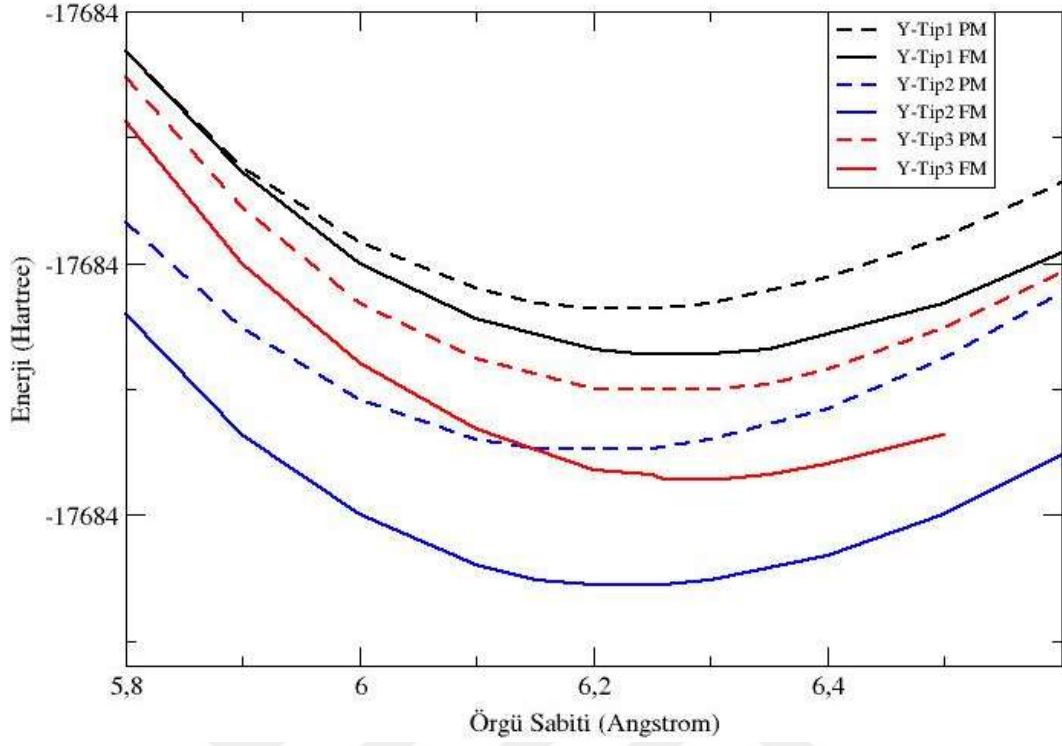
**Şekil 7.1** CoVTiAl Heusler bileşiğinde Y-Tip1,2,3 yerleşim düzenlerinde Ferromanyetik (FM) ve Paramanyetik (PM) durumlarda hesaplanan Toplam Enerjinin, Örgü Sabitine göre değişimi.

## CoVZrAl



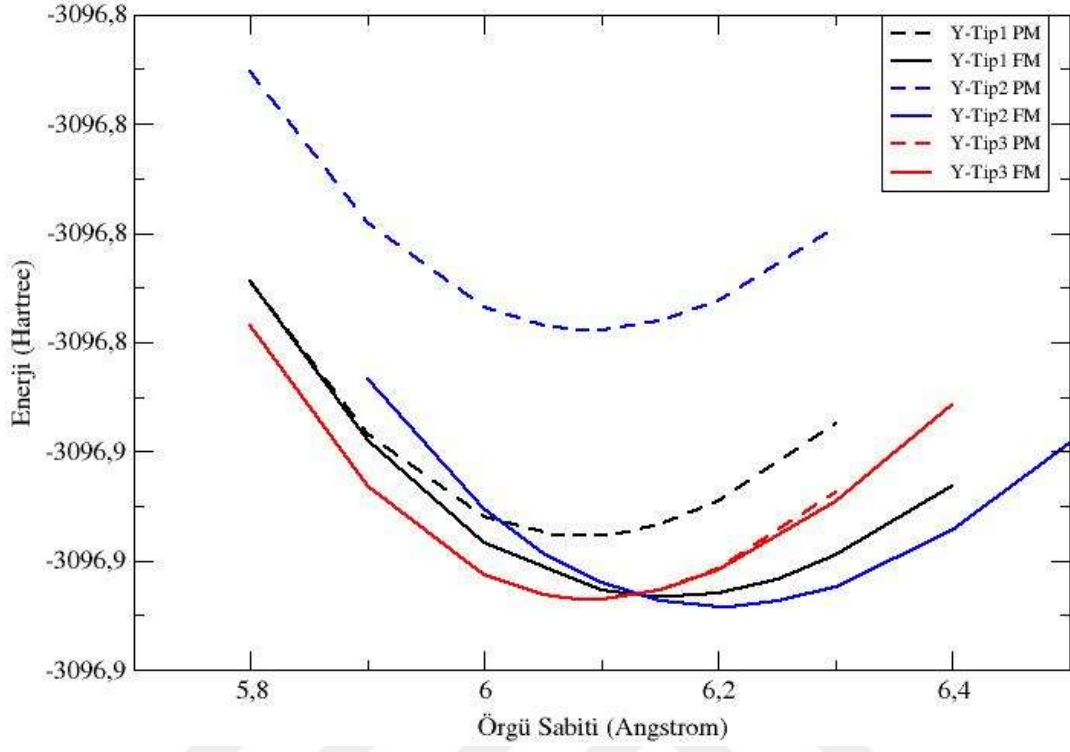
**Şekil 7.2** CoVZrAl Heusler bileşiğinde Y-Tip1,2,3 yerleşim düzenlerinde Ferromanyetik (FM) ve Paramanyetik (PM) durumlarda hesaplanan Toplam Enerjinin, Örgü Sabitine göre değişimi.

## CoVHfAl



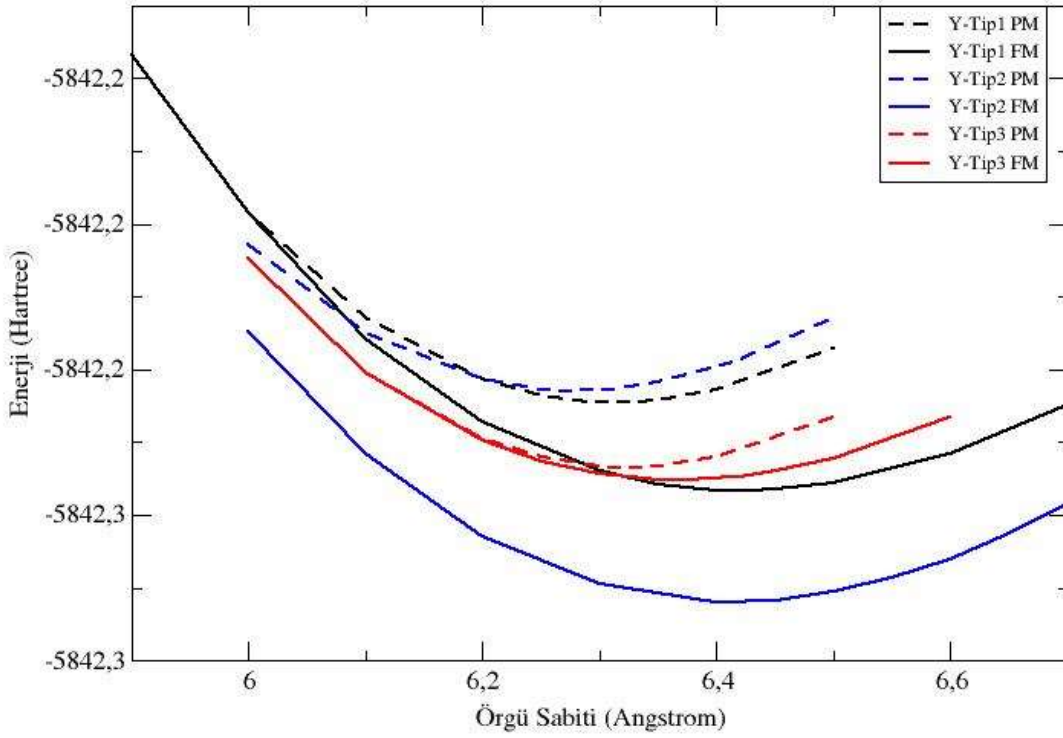
**Şekil 7.3** CoVHfAl Heusler bileşiminde Y-Tip1,2,3 yerleşim düzenlerinde Ferromanyetik (FM) ve Paramanyetik (PM) durumlarda hesaplanan Toplam Enerjinin, Örgü Sabitine göre değişimi.

## CrVTiAl



**Şekil 7.4** CrVTiAl Heusler bileşiminde Y-Tip1,2,3 yerleşim düzenlerinde Ferromanyetik (FM) ve Paramanyetik (PM) durumlarda hesaplanan Toplam Enerjinin, Örgü Sabitine göre değişimi.

## CrVZrAl



**Şekil 7.5** CrVZrAl Heusler bileşiğinde Y-Tip1,2,3 yerleşim düzenlerinde Ferromanyetik (FM) ve Paramanyetik (PM) durumlarda hesaplanan Toplam Enerjinin, Örgü Sabitine göre değişimi.

### 7.2.1 Elektronegatiflik

Elektronegatiflik, bir kimyasal bağda kullanılan elektronların bağ yapan atomlar tarafından çekilme gücü olarak tanımlanabilir [50]. Dış enerji seviyeleri hemen hemen tamamen dolu olan klor (Cl) atomu gibi atomlar elektronları kolaylıkla kendilerine çekebildiklerinden elektronegatiflikleri yüksektir. Diğer yandan sodyum (Na) atomu gibi dış enerji seviyelerinde boşluk bulunan atomların elektronegatiflikleri görece düşüktür.

Elektronegatiflik oluşan bir bağın polar kovalent, apolar kovalent veya iyonik olmasında belirleyici etkindir.

Co(Cr)VX((Ti,Zr,Hf)Al Heusler yapısında bulunan atomların elektronegatiflikleri büyüklük sırasına göre aşağıdaki gibidir:

**Tablo 7.2** Heusler bileşiklerindeki atomların elektronegatiflik değerleri [51].

Atom	Co	Cr	V	Al	Ti	Zr	Hf
Elektronegatiflik	1,88	1,66	1,63	1,61	1,54	1,33	1,30

Bu üç farklı diziliş şemasına elektronegatiflik açısından bakacak olursak: Ana grup elementi olan Al nin pozisyonu  $4a(0,0,0)$  pozisyonuna ötelenip sabitlendiğinde  $4b(1/2,1/2,1/2)$  pozisyonuna geçiş elementlerinden en az elektronegatifliğe sahip olanı X(Ti,Zr,Hf) oturmalıdır. Bu durum da Y2-tipi dizilişte mümkün olmaktadır [52].

FPLO ile yapılan hesaplama sonuçlarına bakıldığında her altı Heusler alaşımı için de bahsettiğimiz gibi Y2-tipi yapının en düşük toplam enerji seviyesine sahip olduğu görülmektedir. Bu durumda bileşiklerin Y-Tip2 yapıda kristalize olacağı öngörüsünü yapabiliriz. Ancak CrVTiAl Heusler alaşımında farklı atomik dizilişler(Y1,Y2,Y3) arasındaki enerji farkının çok düşük olduğu görülmektedir. Bundan dolayı, CrVTiAl üzerine yapılan bir çalışmada bu bileşiğin her üç yapının da fiziksel özelliklerini taşıyan (karışık faz veya düzensiz faz) bir yapıda kristalize olabileceği çıkarımı yapılmıştır [53]. Bunun sebebi Ti atomunun elektronegatifliğinin yüksek olmasına bağlanabilir zira CrVZrAl'de toplam enerjinin örgü sabitine göre değişim grafiğine bakıldığında Y2-tipi yapı diğer Y1-tipi ve Y3-tipi yapıdan daha fazla bir enerji farkıyla ayrılmıştır. Y2-tipi konfigürasyonunda Al atomuyla simetri pozisyonunda olan X(Ti,Zr,Hf) atomlarının elektronegatifliklerine dikkat edildiğinde Ti atomunun elektronegatiflik değeri Al atomunun elektronegatiflik değerine yakın bir değerken Zr ve Hf bu değerden daha ayrılmıştır, bunun da hibritleşmeyi önemli derecede etkileyebildiği bilinmektedir.

CoVX(Ti,Zr,Hf)Al Heusler serisinde toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi incelendiğinde ferromanyetik hesaplama ile Y2-tipi kristal yapı minimum enerjili durumu sağladığı görülür. CoVTiAl'de CrVTiAl'deki durumdan farklı bir şekilde ferromanyetik Y2-tipi konfigürasyonunun diğer olası Y1-tipi ve Y3-tipi kristal yapıların toplam enerjisinden belirli bir farkla ayrılarak minimum enerjili durumu

sergilediği görülmektedir. Bu farklılık Co atomunun elektronegatifliği daha yüksek olmasına ve bileşiğin ferrimanyetik özelliğine bağlanabilir.

## 7.3 Kararlılık

### 7.3.1 Formasyon Enerjileri

Üzerinde çalışılan Heusler bileşiklerinin sentezlenebilir olup olmadıkları hakkında fikir edinmek için her bir bileşiğin formasyon enerjisi hesaplandı:

$$\Delta H_f = E_{XX'YZ} - E_X - E_{X'} - E_Y - E_Z \quad (7.1)$$

Yukarıdaki denklemde  $E_{XX'YZ}$  dörtlü Heusler bileşiğin denge durumunda birim hücre için hesaplanan toplam enerjisini,  $E_X, E_{X'}, E_Y, E_Z$  ise bileşen her bir atomun paket kristal yapı içerisinde denge toplam enerjisini belirtmektedir. Hesaplanan formasyon enerjilerinin negatif olması, bileşiklerin deneysel olarak sentezlenebilir olduğu ve kararlı bir yapıda olacağına işaret etmektedir.

### 7.3.2 Kohezif Enerji

Formasyon enerjisine ek olarak bileşenler arasındaki bağların dayanıklılığını kestirmek için her bir Heusler yapının kohezif enerjisi hesaplandı:

$$E_{koh} = E_{atom}^X + E_{atom}^{X'} + E_{atom}^Y + E_{atom}^Z - E_{atom}^{XX'YZ} \quad (7.2)$$

Denklemde  $E_{atom}^X, E_{atom}^{X'}, E_{atom}^Y$  ve  $E_{atom}^Z$  her bir bileşen atomun izole durumdaki toplam enerjisi,  $E_{atom}^{XX'YZ}$  ise bu atomların oluşturduğu Heusler yapının denge durumundaki toplam enerjisini belirtmektedir.

Kohezif enerji bir bileşiğin bütün bağlarının koparılması ve atomlarına ayrılması için gereken enerji miktarıdır. Kohezif enerjinin büyük olması bileşikteki bağların kuvvetli olduğunun göstergesidir.



**Tablo 7.3** CoVX(Ti,Zr,Hf)Al ve CrVX(Ti,Zr,Hf)Al Heusler bileşikleri için hesaplanan Minimum Toplam Enerji Değeri, Denge Örgü Sabiti, Formasyon Enerjisi ve Kohezif Enerji

<i>Bileşik</i>	<i>Toplam Enerji (E)</i> <i>eV</i>	<i>Örgü Sabiti (a)</i> <i>A<sup>0</sup></i>	<i>Formasyon Enerjisi (ΔH<sub>f</sub>)</i> <i>eV</i>	<i>Kohezif Enerji (E<sub>koh</sub>)</i> <i>eV</i>
<b>CoVTiAl</b>	-93593,32	6,04	-1,510	23,473
<b>CoVZrAl</b>	-168299,22	6,26	-1,163	24,719
<b>CoVHfAl</b>	-481195,72	6,23	-1,194	24,112
<b>CrVTiAl</b>	-84270,15	6,20	-0,615	24,700
<b>CrVZrAl</b>	-158976,32	6,41	-0,447	26,125
<b>CrVHfAl</b>	-471872,87	6,38	-0,379	25,419

Yapılan hesaplamalarda Ti atomu içeren Heusler alaşımları Zr ve Hf atomu içerenlerden daha düşük formasyon enerjisine sahip olduğu görülmektedir. Kohezif enerjilere bakıldığında ise birbirine yakın değerler çıkması yanında Zr atomu içeren Heusler alaşımlarının daha güçlü bir bağ yapısına sahip olabileceklerini çıkarımını yapabiliriz.

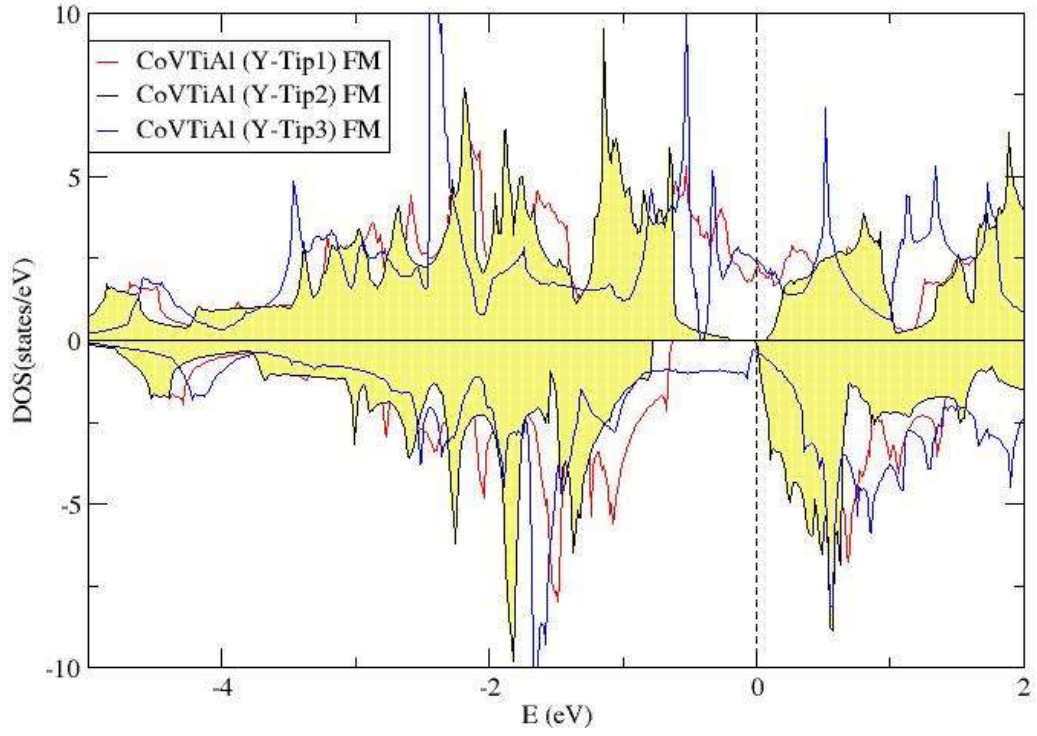
## 7.4 Elektronik Özellikler

### 7.4.1 CoV(Ti,Zr,Hf)Al Heusler Bileşikleri

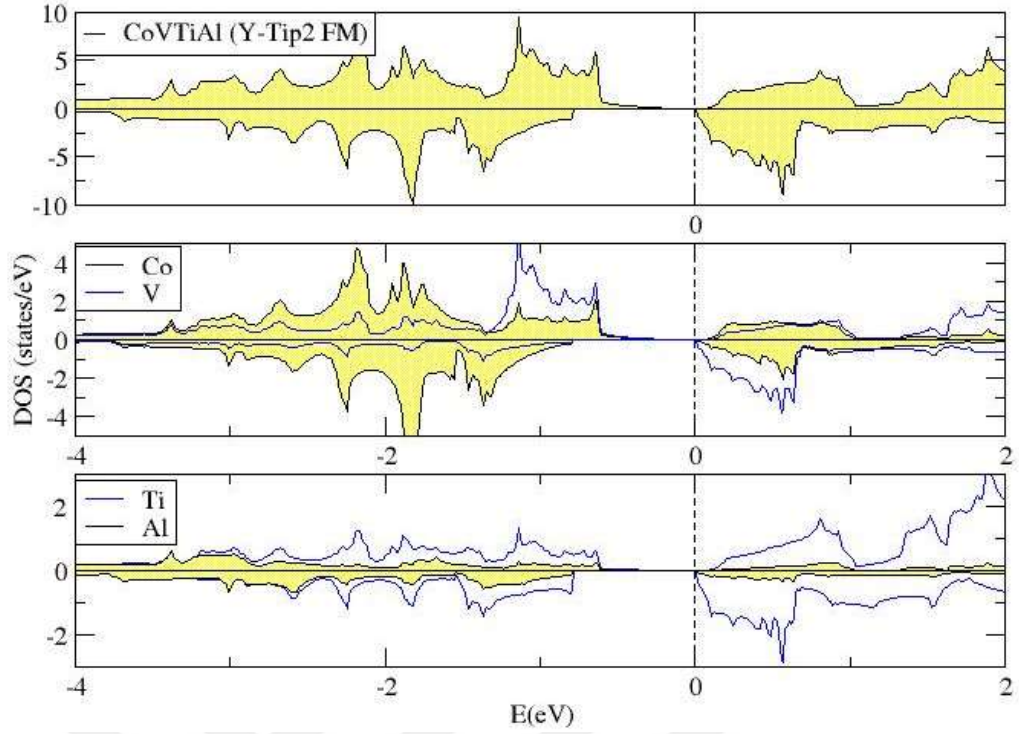
CoVTiAl Heusler bileşiğinde her 3 Tip konfigürasyon (Y-Tip1, Y-Tip2, Y-Tip3) için denge örgü sabiti değerinde hesaplanan toplam durum yoğunluklarının enerjiye göre dağılım grafiğine bakıldığında Y-Tip2 kristal yapıda her iki spin yönünde de Fermi enerjisi etrafında enerji boşluğuna sahip olduğu görülmektedir.

Y-Tip1 ve Y-Tip3 yapılarında çoğunluk spin (yukarı spin) yönünde durum yoğunluğu eğrileri Fermi enerji seviyesini kestiğinden ve dolayısı ile iletim

(iletkenlik) bandına elektron geçişi olabileceğinden metalik karakter gözlenmektedir.



**Şekil 7.6** CoVTiAl için Y-Tip1,2,3 kristal konfigürasyonlarında ferromanyetik hesaplama ile elde edilen Durum Yoğunluğunun (DOS), Enerji (E)ye göre dağılımı.



**Şekil 7.7** CoVTiAl Heusler alaşımında, Y-Tip2 atomik yerleşim konfigürasyonunda, bileşiğe ve bileşen atomlara ait durum yoğunluklarının (DOS), enerjiye(E) göre dağılımı.

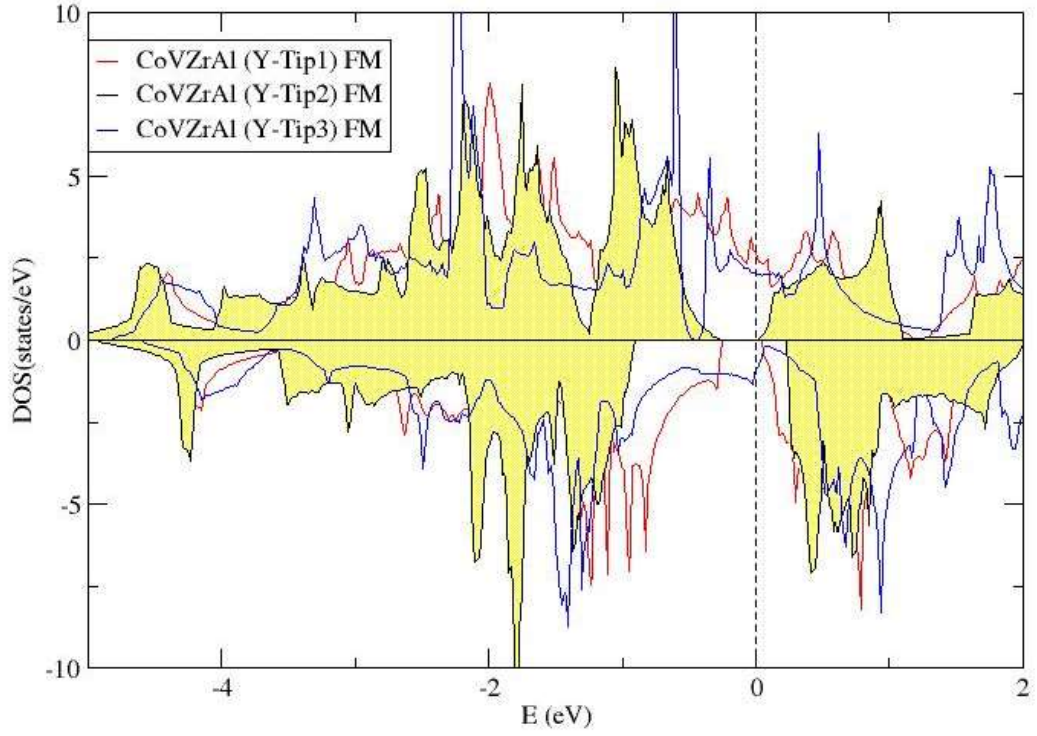
CoVTiAl için optimize örgü sabiti olan 6,04 Angstrom ( $\text{\AA}$ )'da Y-Tip2 kristal yerleşimini için hesaplanan toplam durum yoğunluğu ve bileşen atomların kısmi durum yoğunlukları incelendiğinde, toplam durum yoğunluğunda baskın olarak bileşiği oluşturan geçiş metallerinin hibrit orbitallerinin rol oynadığı görülmektedir. Çoğunluk (yukarı spin) bandında Co-V-Ti atomlarının hibrit dolu orbitalleri Fermi enerji seviyesinin hemen altında toplam durum yoğunluğunda gözlenen tepeye katkıda bulunurlar. -0,5-(-1,25) eV seviyesindeki bu ilk tepeye en çok katkı V atomu durumlarından geldiği gözlenmektedir. Çoğunluk bandında daha derin enerji seviyelerinde (-1,8-2,3 eV) Co atomunun dolu orbitallerinin baskın olarak toplam durum yoğunluğuna katkıda bulunduğunu gözlemekteyiz. Fermi enerji seviyesi üzerinde toplam durum yoğunluğu, aynı şekilde geçiş metallerinin bağ karşıtı hibrit durumları tarafından şekillenir.

**Tablo 7.4** CoVTiAl'de hesaplanan denge örgü sabiti, atomik manyetik momentler ve toplam manyetik moment ( $\mu_B$ )

CoVTiAl	Örgü Sabiti	Co	V	Ti	Al	Toplam
	6,04	0,23	2,55	0,32	-0,09	3,00

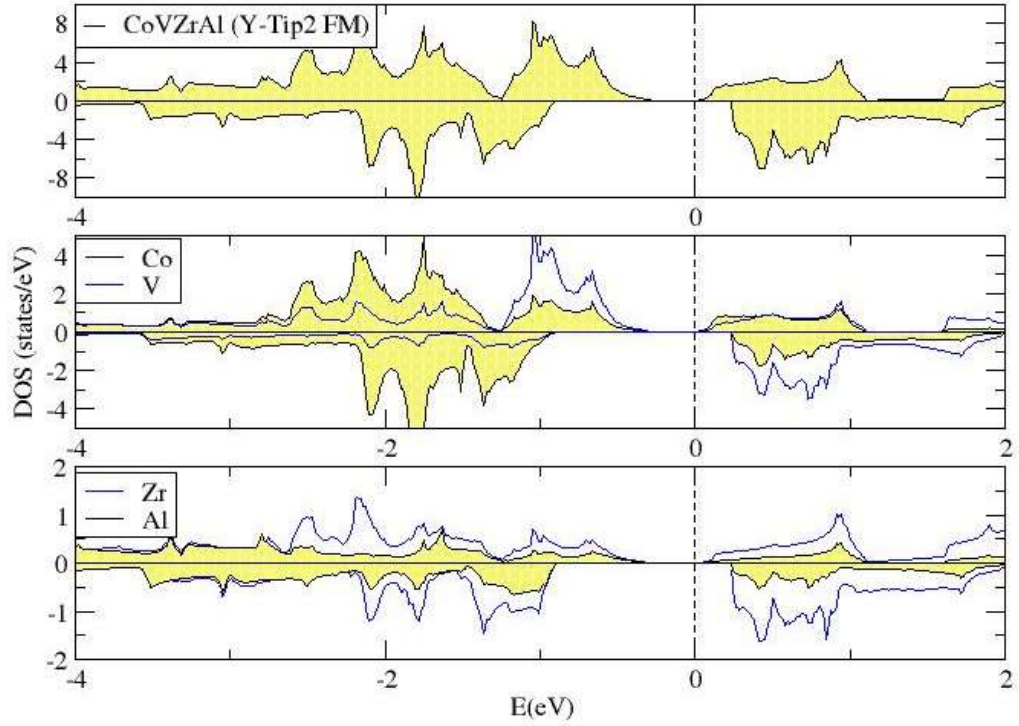
Kısmi durum yoğunlukları incelendiğinde V durum yoğunluğunun en asimetrik dağılımda olduğu görülür ve bu durum  $2,55\mu_B$ 'luk manyetik moment değeriyle bileşiğin toplam manyetik momentine en büyük katkıyı sağlamaktadır. Tablo 7.4'deki manyetik moment değerlerine bakılırsa Co-V-Ti ferromanyetik bir etkileşimle bileşiğin toplam manyetik momentini yükseltirken, Al atomu küçük bir ferrimanyetik etkileşim içerisindedir.

Azınlık (aşağı spin) bandında Fermi enerji seviyesi altındaki ilk tepeye en çok katkı dolu Co atomu durumlarından olurken, toplam durum yoğunluğunun dağılımı aynı şekilde Co-V-Ti geçiş elementlerinin hibrit orbitalleri tarafından şekillenir. Al atomunun dolu s-p orbitalleri beklendiği gibi Fermi seviyesi altındaki daha derin enerji seviyelerindeki durumlara katkıda bulunmaktadır.



**Şekil 7.8** CoVZrAl için Y-Tip1,2,3 kristal konfigürasyonlarında ferromanyetik hesaplama ile elde edilen Durum Yoğunluğunun (DOS), Enerji (E)ye göre dağılımı

CoVZrAl için kristal yapıda Y-Tip1,2,3 atomik yerleşimlerde hesaplanan toplam durum yoğunluğu grafiğine bakıldığında CoVTiAl'de olduğu gibi Y-Tip2 konfigürasyonda yukarı-spin(çoğunluk) ve aşağı-spin(azınlık) bandında Fermi enerjisi etrafında yasak bant gözlenmektedir.



**Şekil 7.9** CoVZrAl Heusler alaşımında, Y-Tip2 atomik yerleşim konfigürasyonunda, bileşiğe ve bileşen atomlara ait durum yoğunluklarının (DOS), enerjiye(E) göre dağılımı.

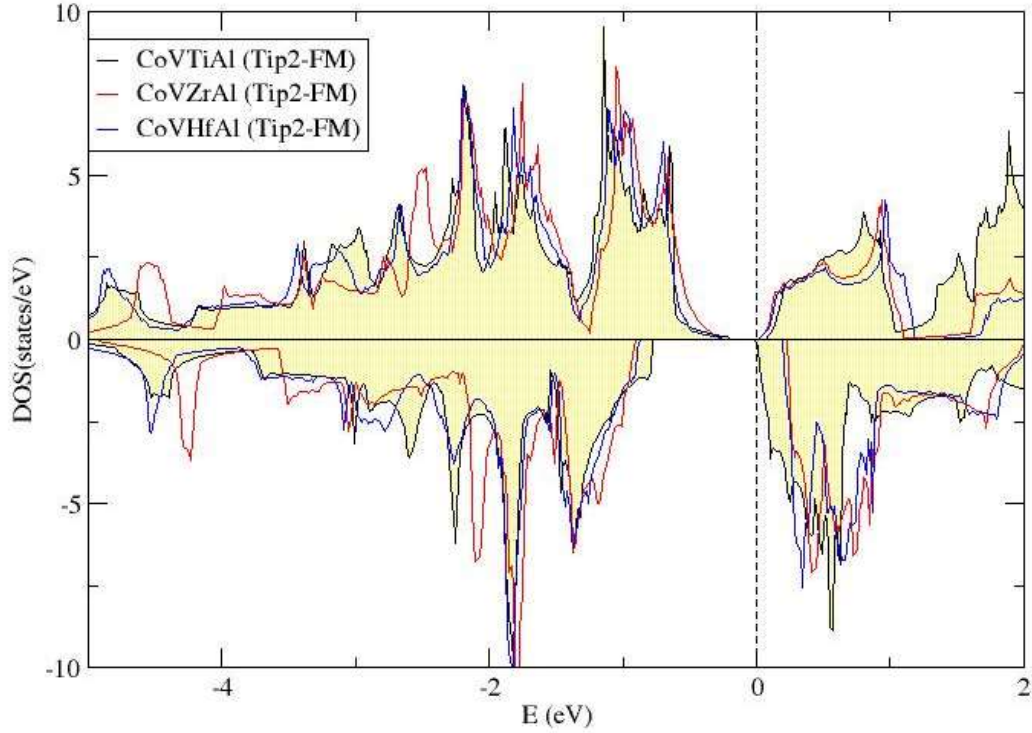
Şekil 7.9’da verilen CoVZrAl Heusler’inin hesaplanan toplam durum yoğunluğu ve bileşen atomların kısmi durum yoğunlukları incelendiğinde toplam durum yoğunluğunda baskın olarak bileşiği oluşturan geçiş metallere ait hibrit orbitallerinin rol oynadığı görülmektedir.

**Tablo 7.5** CoVZrAl’de hesaplanan denge örgü sabiti, atomik manyetik momentler ve toplam manyetik moment ( $\mu_B$ )

CoVZrAl	Örgü Sabiti	Co	V	Zr	Al	Toplam
	6,26	0,14	2,78	0,16	-0,09	3,00

Hesaplanan denge örgü sabitindeki manyetik momentleri CoVTiAl’daki değerlerle karşılaştırdığımızda V atomunun manyetik momentinin arttığını ( $2,55 \rightarrow 2,78$ ), toplam manyetik moment aynı kalırken bu artışın Co ve Ti  $\rightarrow$  Zr atomlarının manyetik momentlerindeki azalma ile dengelendiği görülmektedir. Al atomunun katkısı ise değişmemiştir. V atomunun kısmi durum yoğunluğunda aşağı spin ve

yukarı spin durumlar için dağılımdaki anti simetri artışı da bu durumu desteklemektedir. Bu fark Zr atomunun 0,21eV kadar Ti atomundan daha az elektronegatiflik değerine sahip olmasına, bunun da elektron alış-verişine etki etmesine bağlanabilir.



**Şekil 7.10** CoVX(Ti,Zr,Hf)Al için Y-Tip2 kristal konfigürasyonlarında ferromanyetik hesaplama ile elde edilen Durum Yoğunluğunun(DOS), Enerji(E)ye göre dağılımı.

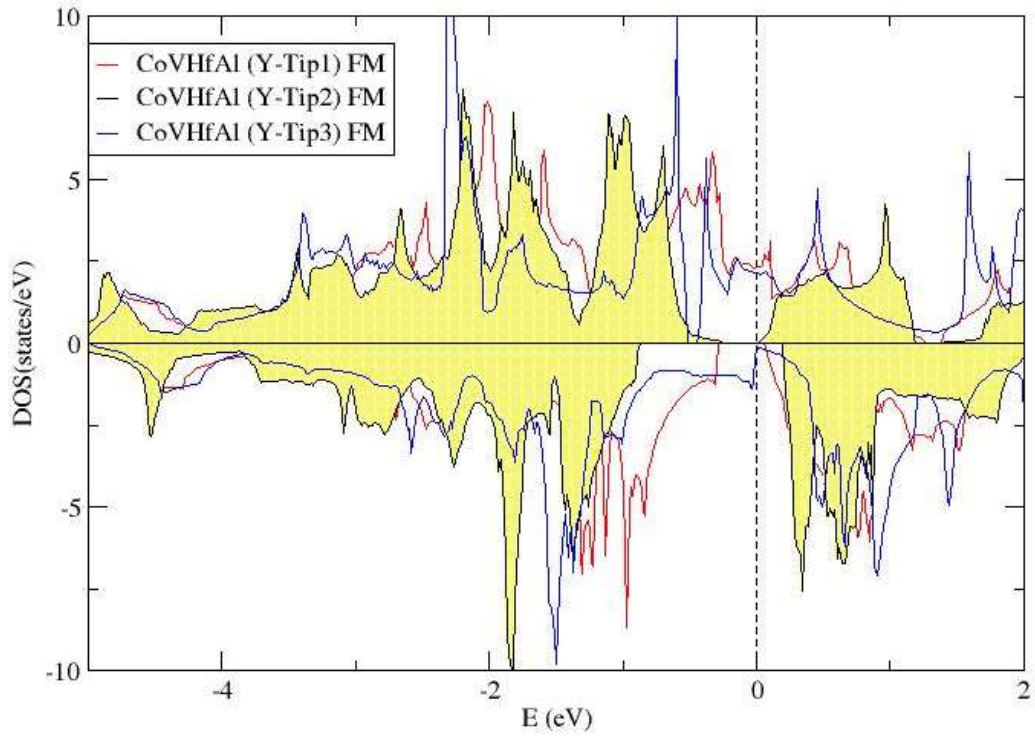
Şekil 7.10'de de görüldüğü gibi CrVZrAl azınlık bandında Fermi enerjisi etrafındaki yasak enerji aralığı hem - hem + yönde genişlemiştir.

Şekil 7.11'de verilen CoVHfAl için kristal yapıda Y-Tip1,2,3 atomik yerleşimlerde hesaplanan toplam durum yoğunluğu grafiğine incelendiğinde CoVTiAl ve CoVZrAl'de olduğu gibi Y-Tip2 konfigürasyonda yukarı-spin (çoğunluk) ve aşağı-spin (azınlık) bandında Fermi enerjisi etrafında yasak enerji aralığı gözlenmektedir.

Her 3 yapıdaki elementlerin toplam ve kısmi durum yoğunluklarına bakıldığında, Heusler yapıların spin filtre özelliği gösterdiği ve durum yoğunluğuna en fazla katkının oktahedral örgü durumunda hibritleşen Co ve V atomlarından geldiği



görülmektedir. Ayrıca p-d hibritleşmesi gösteren Al atomları da bant aralığının oluşumuna katkıda bulunmaktadır [54].



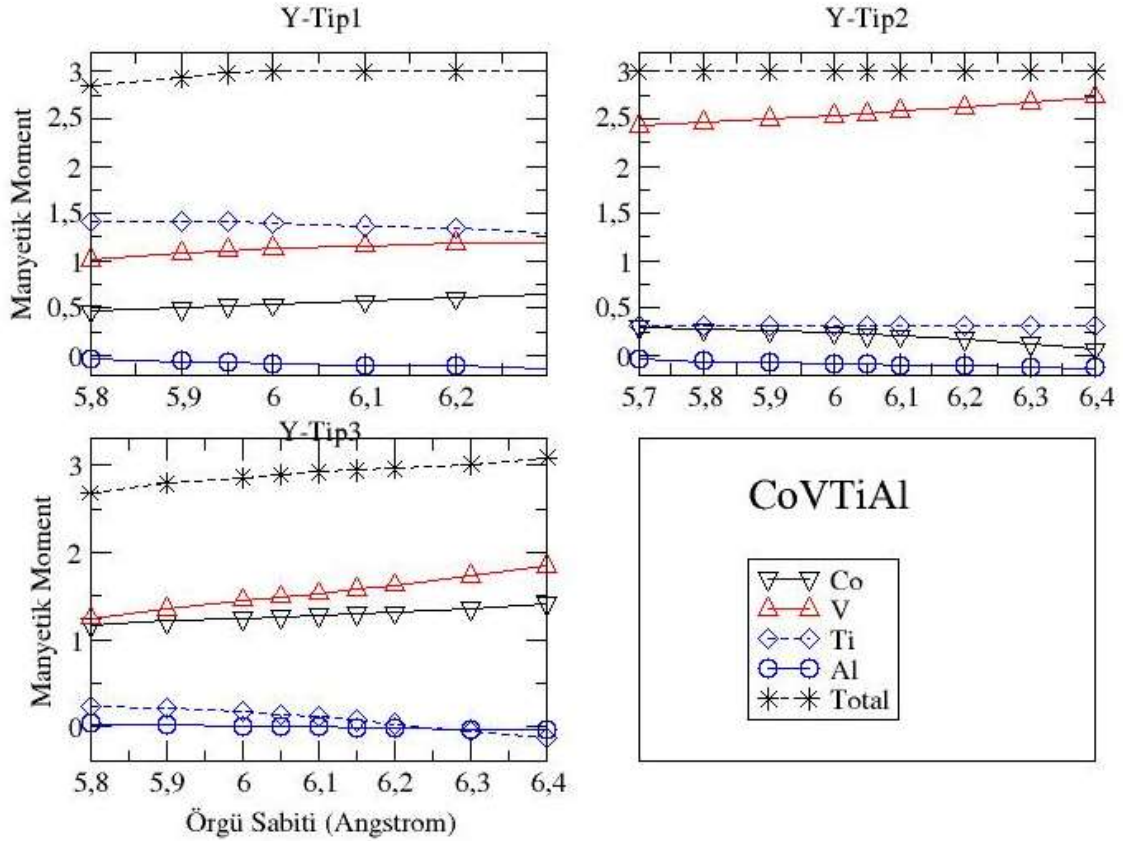
**Şekil 7.11** CoVHfAl için Y-Tip1,2,3 kristal konfigürasyonlarında ferromanyetik hesaplama ile elde edilen Durum Yoğunluğunun (DOS), Enerji (E)ye göre dağılımı

**Tablo 7.6** CoVX(Ti,Zr,Hf)Al'de hesaplanan denge örgü sabiti, atomik manyetik momentler ve toplam manyetik moment ( $\mu_B$ )

Bileşik	Örgü Sabiti	Co	V	Ti,Zr,Hf	Al	Toplam
CoVTiAl	6,04	0,23	2,55	0,32	-0,09	3,00
CoVZrAl	6,26	0,14	2,78	0,16	-0,09	3,00
CoVHfAl	6,23	0,16	2,76	0,17	-0,09	3,00



Her üç Heusler için manyetik moment değerlerini incelediğimizde CoVZrAl ve CoVHfAl deki değerlerin birbirine çok yakın olduğunu görmekteyiz. Bu durumda Zr ve Hf atomlarının elektronegatifliklerinin birbirine çok yakın olmasının etkisi olabileceğini tekrar vurgulamak gerekir.

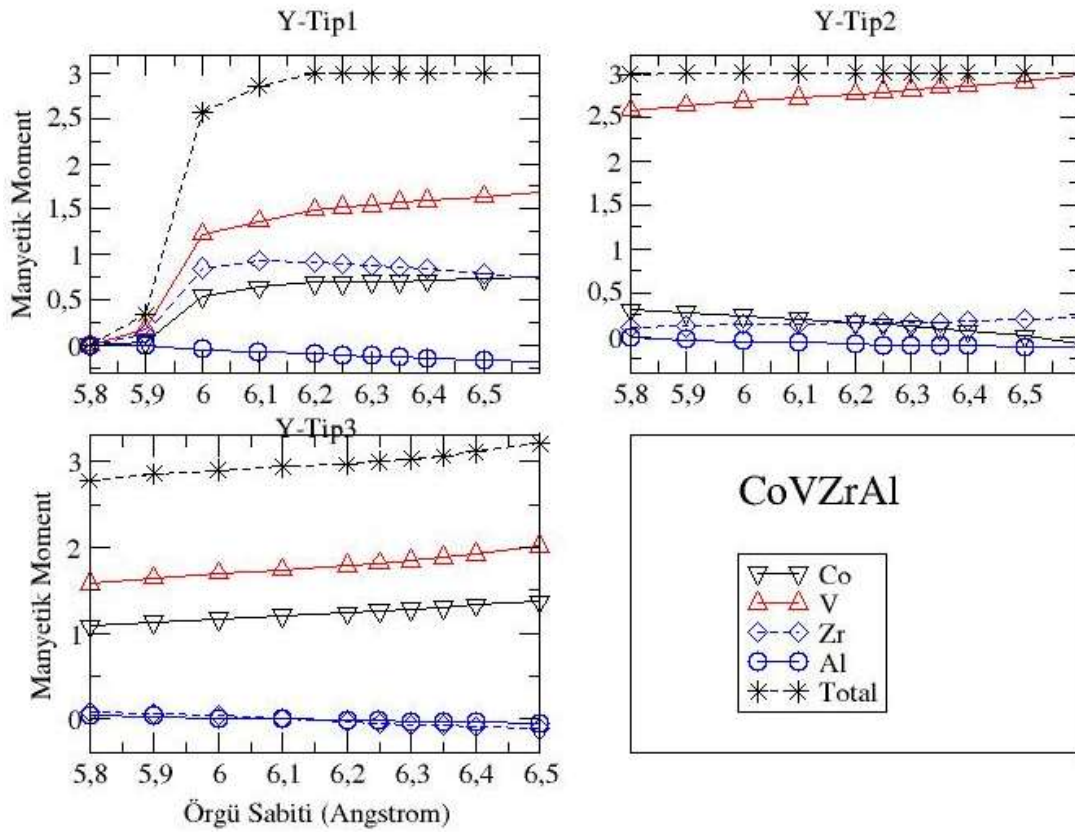


**Şekil 7.12** CoVTiAl Heusler'inde Y-Tip1,2,3 örgü durumlarında toplam ve atomik manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimi

CoVTiAl'de her üç örgü durumunda(Y-Tip1,2,3), hesaplanan manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimini incelersek, örgüdeki simetri pozisyonlarının değişimine bağlı olarak Y-Tip1 dizilişte, Ti atomları en yüksek manyetik momente sahip olurken V atomlarının manyetik moment değeri az bir farkla ayrışır. Örgü sabiti değeri arttıkça bu farkın giderek kapandığı görülmektedir. Co ve V manyetik momentlerinin örgü sabitine göre değişiminde paralellik varken aynı şekilde bir paralellik Ti ve Al atomları manyetik momentlerinin değişimi için geçerlidir.

CoVTiAl'nin ferromanyetik yarı iletken özellik gösterdiği Y-Tip2 örgü durumunda, V atomları  $2\mu_B$  üzerinde bir manyetik moment değeriyle bileşikteki diğer atomların manyetik moment değerlerinden büyük bir farkla ayrıştığı görülmektedir. Örgü sabitinin artışıyla V manyetik momentlerinde hafif eğimli bir artış gözlenirken Y-Tip1 durumundaki paralellik durumu bu kez Ti atomu ile söz konusudur.

Y-Tip3 örgü durumunda Co ve V atomları manyetik moment değerleri birbirine çok yakın değerlerde örgü sabitinin büyümesiyle artış eğilimi göstermektedir. Ti ve Al atomları manyetik momentleri ise, birbirine çok yakın,  $0 \mu_B$  düzeyine yakın değerlerde olmakla birlikte örgü sabitinin büyümesiyle azalmaktadır. Y-Tip3 örgü durumunda manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimlerinde herhangi bir paralellik gözlenmemektedir.



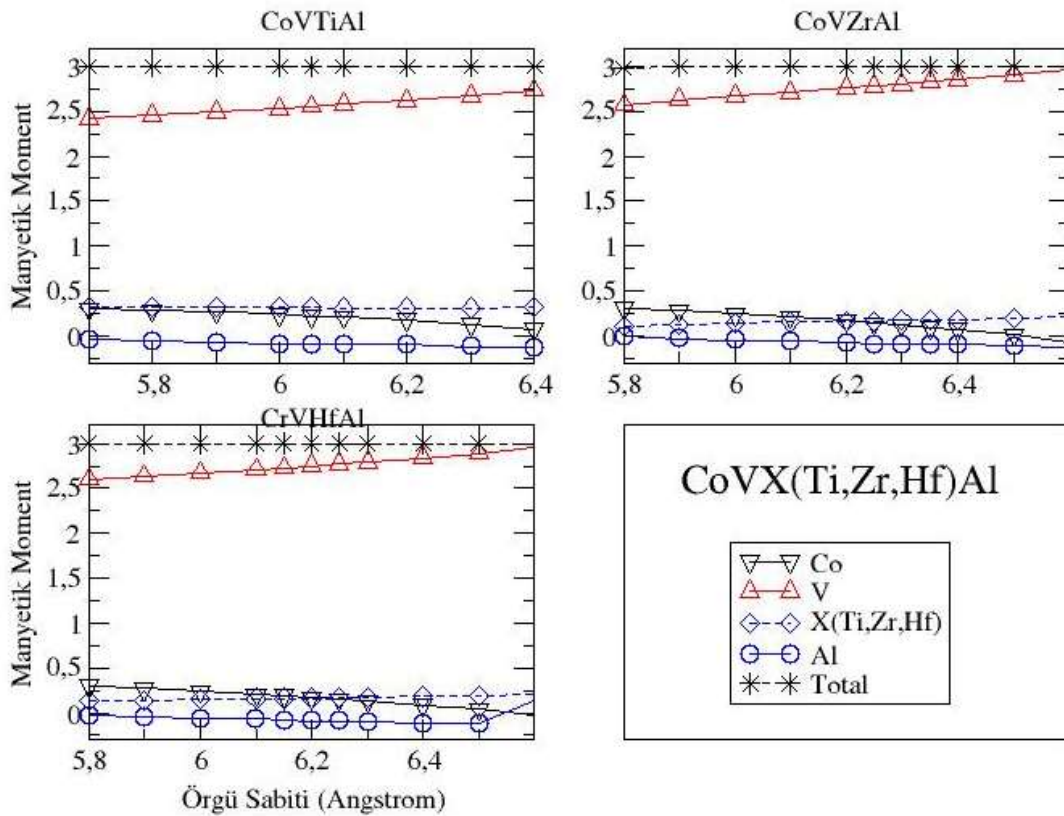
**Şekil 7.13** CoVZrAl Heusler'inde Y-Tip1,2,3 örgü durumlarında toplam ve atomik manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimi.

CoVZrAl Heusler'inde Y-Tip1 yerleşiminde örgü sabitinin  $5,8-6,2\text{\AA}$  olduğu bölgede atomların manyetik moment değerleri  $0 \mu_B$ 'den düzensiz bir şekilde yükselerek bu aralıktan sonra lineer bir hale gelir. Bu aralıkta toplam manyetik moment de  $3 \mu_B$ ' den küçüktür.

Y-Tip2 yerleşimde manyetik momentlerin örgü sabitinin değişimine göre davranışları için CoVTiAl'de bahsedilen özelliklerin aynısı gözlenmektedir.

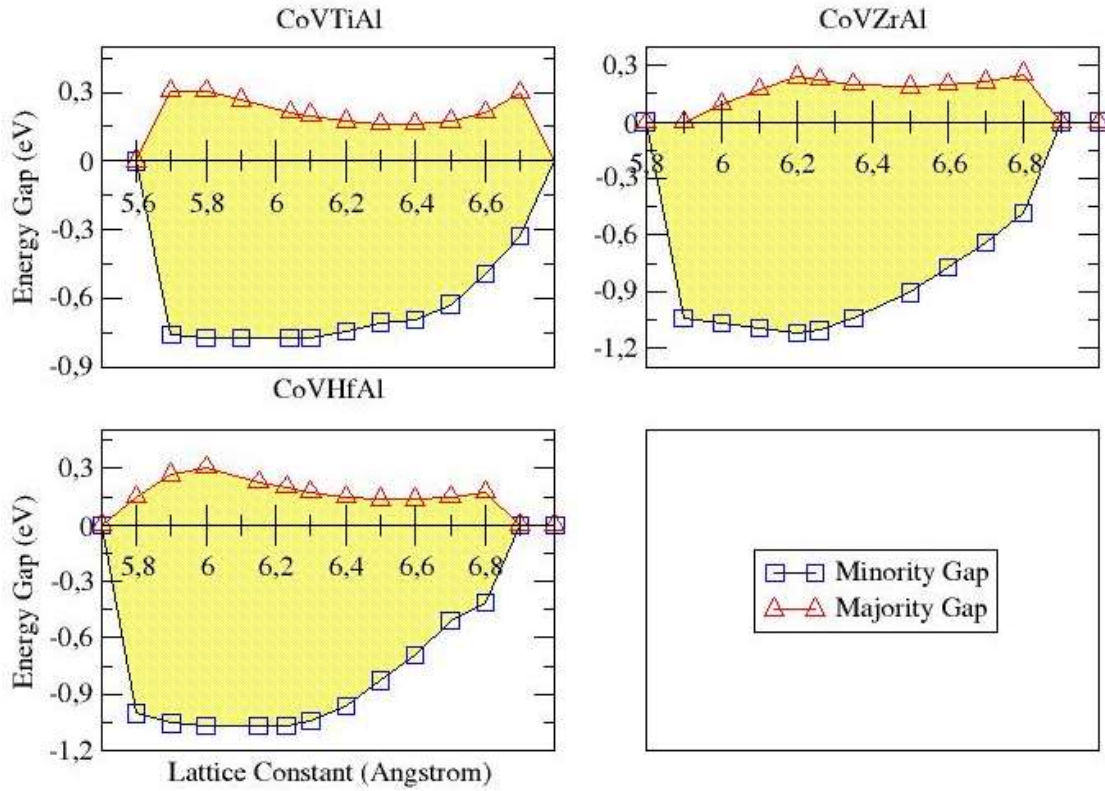
Y-Tip3 yerleşimde CoVTiAl'den farklı olarak örgü sabitinin küçük olduğu değerlerde de Co-V atomları manyetik momentleri arasında yaklaşık  $0,5 \mu_B$ 'lık bir fark gözlemekteyiz ve örgü sabitinin artışıyla her iki atomun manyetik momentleri lineer bir şekilde artmaktadır.

Toplam manyetik moment, sadece Y-Tip2 örgü yerleşiminde taranan bütün örgü sabiti aralığında ( $5,8-6,5\text{\AA}$ ) tam  $3 \mu_B$  değerini korumaktadır.



**Şekil 7.14** CoVX(Ti,Zr,Hf)Al Heusler'lerinde Y-Tip2 örgü durumlarında toplam ve atomik manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimi.

Her üç Heusler yapının Y-Tip2 örgü yerleşimindeki manyetik momentlerinin davranışı Şekil 7.14' de verilmiştir. Toplam manyetik moment, her üç bileşikte de (5,8-6,5A°) tam 3  $\mu_B$  değerini korumaktadır. Her üç bileşik de toplam 21 değerlik elektron ile Slater-Pauling kuralına uyarlar [55] (21-18=3  $\mu_B$ ). Bu durum ferromanyetik yarı iletken özelliğinin varlığının bir diğer ispatıdır.



**Şekil 7.15** CoVX(Ti,Zr,Hf)Al Heusler'lerinde Y-Tip2 örgü durumlarında, Azınlık(Minority) ve Çoğunluk(Majority) spin yönlerinde Fermi enerjisi çevresinde yasak enerji aralığının(Energy Gap) örgü sabitine göre değişimi.

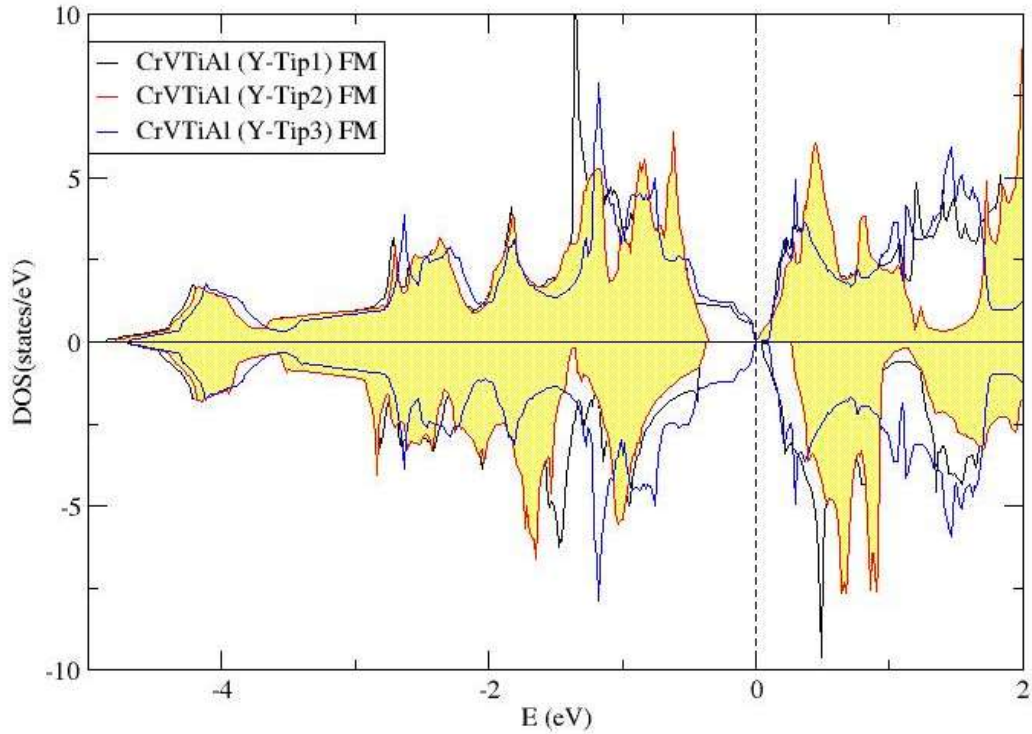
Odak noktamız olan Y-Tip2 örgü durumunda, her iki spin yönünde hesaplanan yasaklı bant aralıklarının örgü sabitine göre değişimi Şekil 7.10'de verilmiştir. Üç Heusler bileşiği de pozitif ve negatif basınç altında yarı iletkenliklerini örgü sabitinin geniş bir aralığında muhafaza etmektedir. Yarı iletkenlik pozitif basınç altında bileşiklerin denge örgü sabitlerinden en fazla yaklaşık 0,3 Angstroma kadar sıkışma durumunda korunabildiği görülmektedir. Negatif basınç durumunda ise yarı iletkenliğin denge örgü sabiti değerinden en fazla yaklaşık 0,6 Angstrom yukarıda korunabildiği görülmektedir. Çoğunluk spin yönünde yasak bant aralığı 0,16-0,35 A° aralığında değişim göstermektedir. Azınlık spin



yönünde ise yasak bant aralığı denge örgü sabiti değerinde maksimum yapma eğiliminde olduğunu vurgulamak yerinde olacaktır. Denge örgü sabitinde hesaplanan azınlık yasak bant aralığının CoVTiAl'de diğer iki Heusler'den 0,3 eV kadar daha dar olduğu görülür.

#### 7.4.2 CrV (Ti,Zr,Hf)Al Heusler Bileşikleri

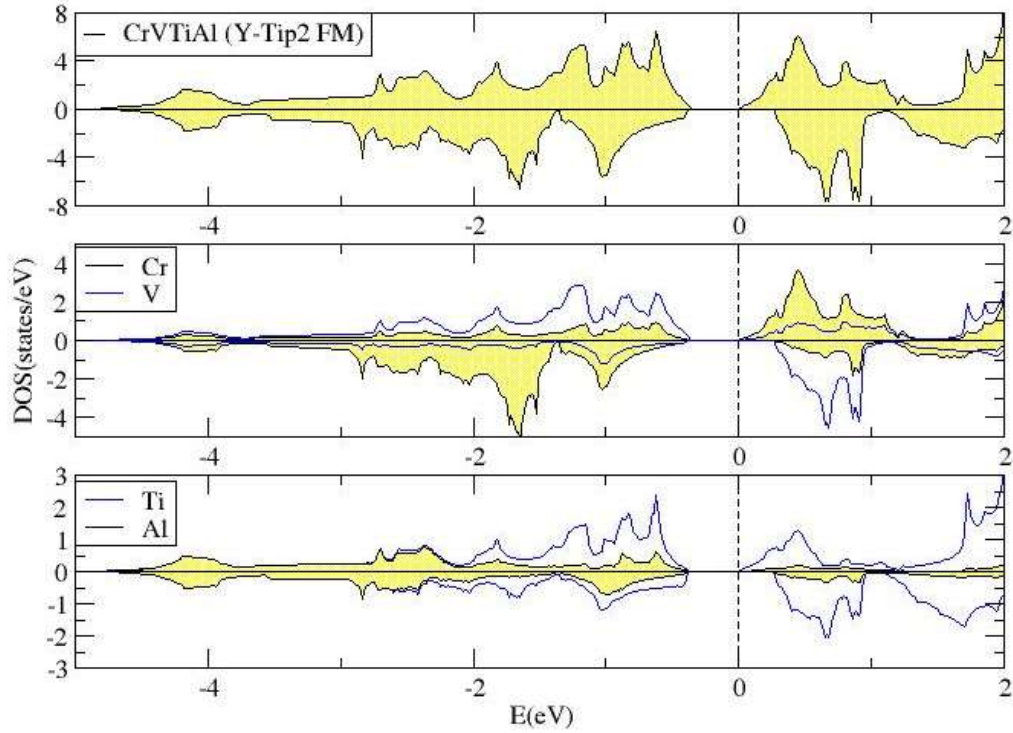
CrVTiAl Heusler alaşımında, her üç Tip konfigürasyon (Y-Tip1, Y-Tip2, Y-Tip3) için denge örgü sabiti değerinde hesaplanan toplam durum yoğunluklarının enerjeye göre dağılım grafiklerine incelendiğinde; Y-Tip2 örgü durumundaki bileşiklerin her iki spin yönünde de Fermi enerjisi etrafında yasak enerji aralığına sahip olduğu görülmektedir.



**Şekil 7.16** CrVTiAl için Y-Tip1,2,3 konfigürasyonlarda ferromanyetik hesaplama ile elde edilen Durum Yoğunluğunun (DOS), Enerji (E)ye göre dağılımı.

Y-Tip1 ve Y-Tip3 yerleşim durumunda yukarı spin kanalında yasak bant ortadan kalkarken aşağı spin kanalında Y-Tip3 kristalinde Fermi enerjisi bölgesinde yasak enerji bandı bulunmaktadır. Bu kafes yerleşiminde(Y-Tip3), CrVTiAl tamamen dengelenmiş spin-boşluksuz (spin-gapless) yarıiletken özellik gösterebileceğini

söyleyebiliriz. Elektronegatiflik kısmında değinildiği gibi her üç kafes yapının ferromanyetik durumda hesaplanan toplam enerjisi birbirine çok yakın olduğundan, bu Heusler'in sentezlenme durumunda her üç yapının manyetik özelliklerini de gösteren karışık/düzensiz fazda olabileceğine değinen bir makaleden bahsedilmiştir [53].



**Şekil 7.17** CrVTiAl Heusler alaşımında, Y-Tip2 atomik yerleşim konfigürasyonunda, bileşiğe ve bileşen atomlara ait durum yoğunluklarının (DOS), enerjiye(E) göre dağılımı.

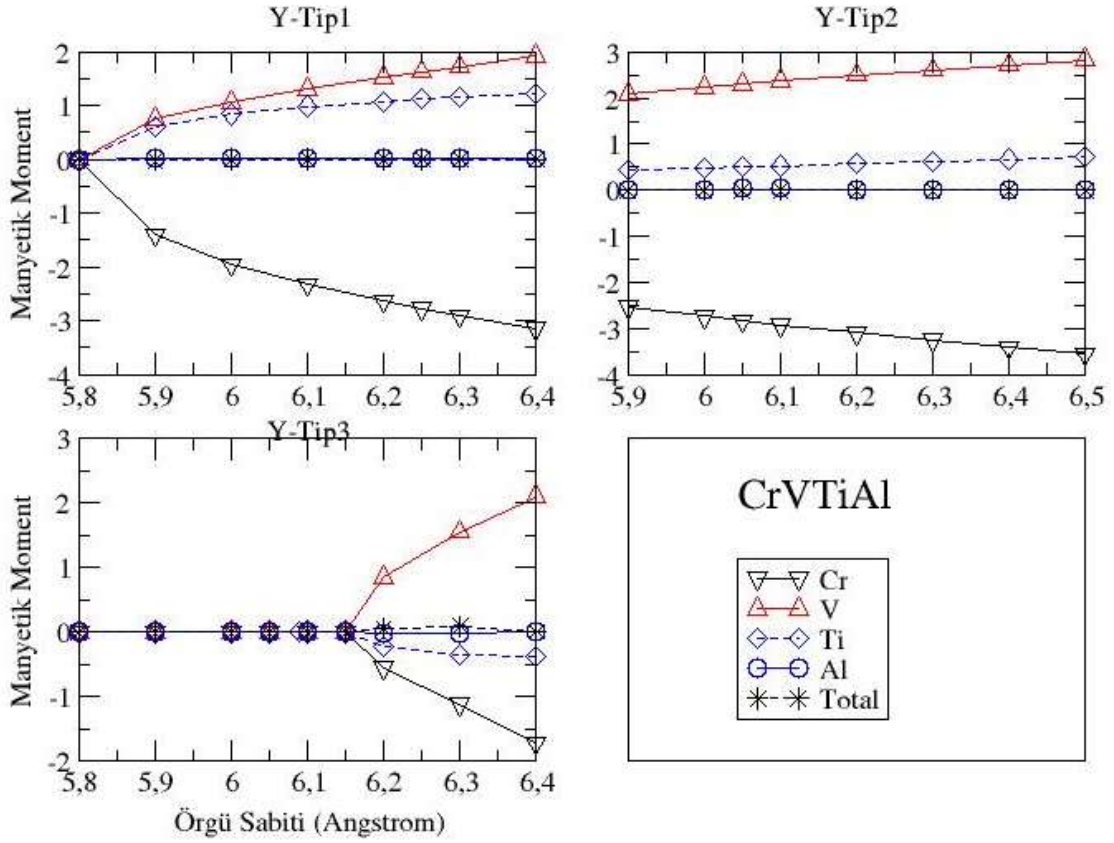
CrVTiAl Heusler'inde, Y-Tip2 kristal yerleşimini için denge örgü sabiti olan 6,20 Angstrom'da hesaplanan toplam durum yoğunluğu ve bileşen atomların kısmi durum yoğunlukları incelendiğinde, toplam durum yoğunluğunda baskın olarak bileşiği oluşturan geçiş metallerinin hibrit orbitallerinin rol oynadığı görülmektedir. Çoğunluk (yukarı spin) bandında Cr-V-Ti atomlarının hibrit dolu orbitalleri Fermi enerji seviyesinin hemen altında toplam durum yoğunluğunda gözlenen tepe oluşumuna katkıda bulunurlar. Spin yukarı kanalında, -0,5-(-1,5) eV seviyesindeki durumlara en çok katkı V ve Ti atomu durumlarından geldiği gözlenmektedir. Bu kanalda, daha derin enerji seviyelerinde (2,5 ve 4 eV) Al atomunun dolu sp-orbitallerinin baskın olarak toplam durum yoğunluğuna

katkıda bulunduğunu gözlemekteyiz. Fermi seviyesi üzerinde iletim bandında Cr ve Ti atomlarının bağ-karşıtı orbitallerine ait durumların baskın olarak toplam durum yoğunluğu dağılımını şekillendirdiği görülür. Aşağı-spin (azınlık) kanalında, Fermi enerji seviyesi altındaki ilk tepe bölgesine Cr, V ve Ti atomlarının her birinin katkısı olması yanında daha derindeki ( $\sim 1,6$  eV) ikinci tepe V atomu orbitallerinin durumlarınca şekillenmektedir. Bu kanalda, Fermi seviyesi üzerindeki iletim bandında, V ve Ti atomlarının bağ-karşıtı orbitallerine ait durumların baskın olarak toplam durum yoğunluğu dağılımını şekillendirdiği görülmektedir.

**Tablo 7.7** CrVTiAl'de hesaplanan denge örgü sabiti, atomik manyetik momentler ve toplam manyetik moment ( $\mu_B$ )

CrVTiAl	Örgü Sabiti	Cr	V	Ti	Al	Toplam
	6,20	-3,10	2,50	0,58	0,02	0,00

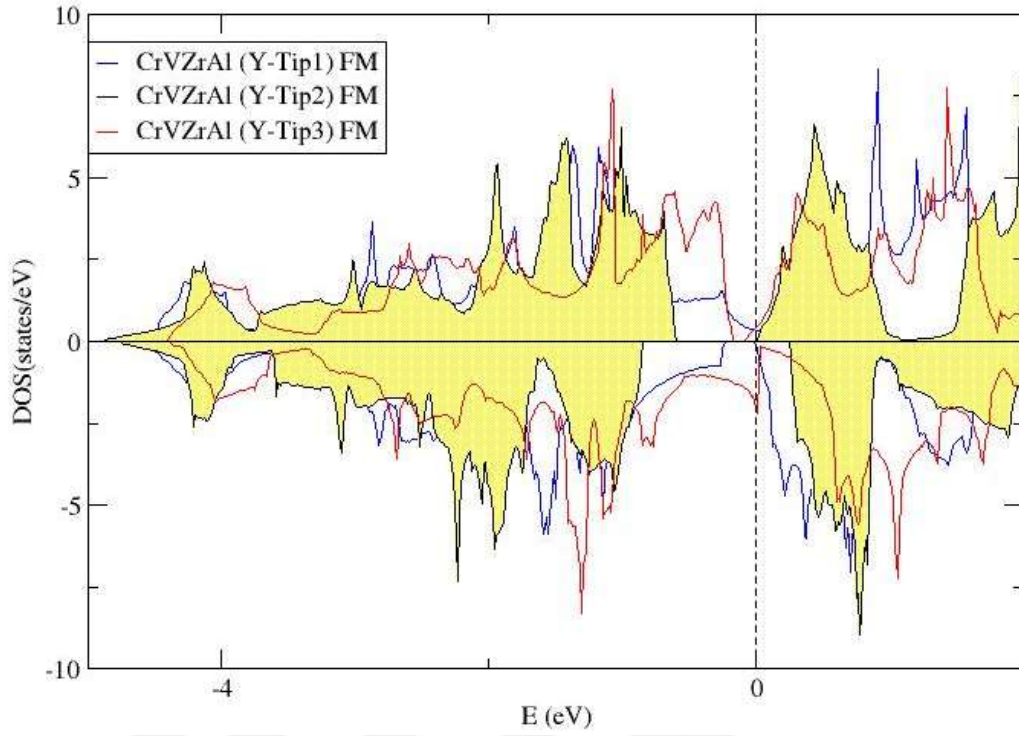
Tablo 7.7'deki hesaplanan manyetik moment değerlerine bakıldığında, Cr atomlarının negatif manyetik moment, pozitif manyetik momente sahip V, Ti ve Al (ihmal edilebilir büyüklükle) atomlarının ferrimanyetik etkileşimiyle dengelenmekte ve bileşiğin toplam manyetik momentini 0'a eşitlenmektedir.



**Şekil 7.18** CrVTiAl Heusler'inde Y-Tip1,2,3 örgü durumlarında toplam ve atomik manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimi

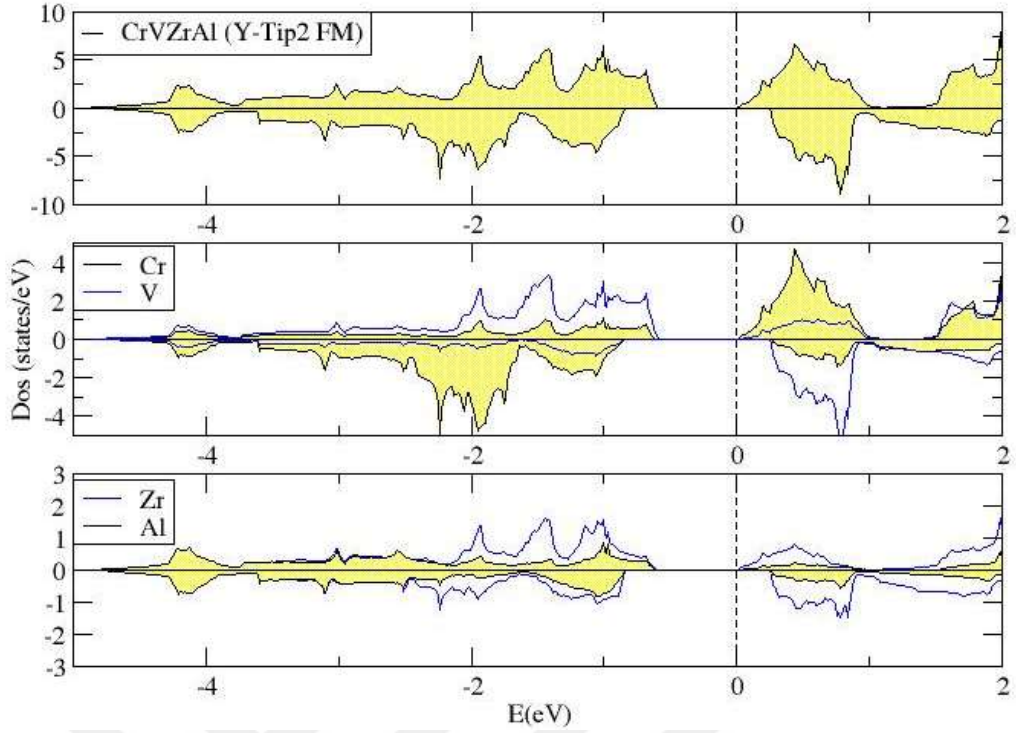
CrVTiAl'de her üç örgü durumunda(Y-Tip1,2,3), hesaplanan manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimini incelersek, her üç diziliş için de hesaplama ile taranan örgü sabiti aralığında bileşiğin toplam sıfır (0) net manyetik moment halinin korunduğu görülür. Y-Tip1 atomik dizilişte, örgü sabitinin artışıyla manyetik momentler arasındaki farkın örgü sabitine göre lineer olmayan bir şekilde arttığı görülmektedir. Dolayısı ile ferrimanyetik etkileşimin büyüklüğü lineer olmayan bir şekilde artmaktadır. Y-Tip2 dizilişte manyetik momentler örgü sabitinin artışıyla lineer bir şekilde artar. Y-Tip3 örgü durumunda denge örgü sabiti olan 6.09 Angström noktasında bileşen atomların manyetik momentleri ve toplam manyetik moment 0 dır, manyetik olmayan(non-magnetic) bir durum söz konusudur. Örgü sabitinin 6,15 Angström'den büyük olduğu bölgede Ti atomları negatif manyetik moment değerlerine kayarken ferrimanyetik etkileşim yine lineer olmayan bir şekilde artar.





**Şekil 7.19** CrVZrAl için Y-Tip1,2,3 konfigürasyonlarda ferromanyetik hesaplama ile elde edilen Durum Yoğunluğunun (DOS), Enerji (E)ye göre dağılımı.

CrVZrAl Heusler alaşımında, her üç tip konfigürasyon (Y-Tip1, Y-Tip2, Y-Tip3) için denge örgü sabiti değerinde hesaplanan toplam durum yoğunluklarının enerjiye göre dağılım grafikleri incelendiğinde; CrVTiAl'de olduğu gibi Y-Tip2 örgü durumundaki bileşiklerin her iki spin yönünde de Fermi enerjisi etrafında yasak enerji aralığına sahip olduğu görülmektedir. Bu durumda, her iki spin yönünde de yasak bant aralığının CrVTiAl'den daha geniş olduğu görülmektedir. Her üç örgü durumunda hesaplanan toplam enerji grafiğini (Şekil:7.19) hatırlamak yerinde olacaktır. Bu Heusler'de CrVTiAl'den farklı olarak Y-Tip2 kristal yapının toplam enerji bakımından diğer iki konfigürasyondan (Y-Tip1, Y-Tip3) belli bir farkla ayrıştığını belirtmek gerekir.



**Şekil 7.20** CrVZrAl Heusler alaşımında, Y-Tip2 atomik yerleşim konfigürasyonunda, bileşiğe ve bileşen atomlara ait durum yoğunluklarının (DOS), enerjiye(E) göre dağılımı.

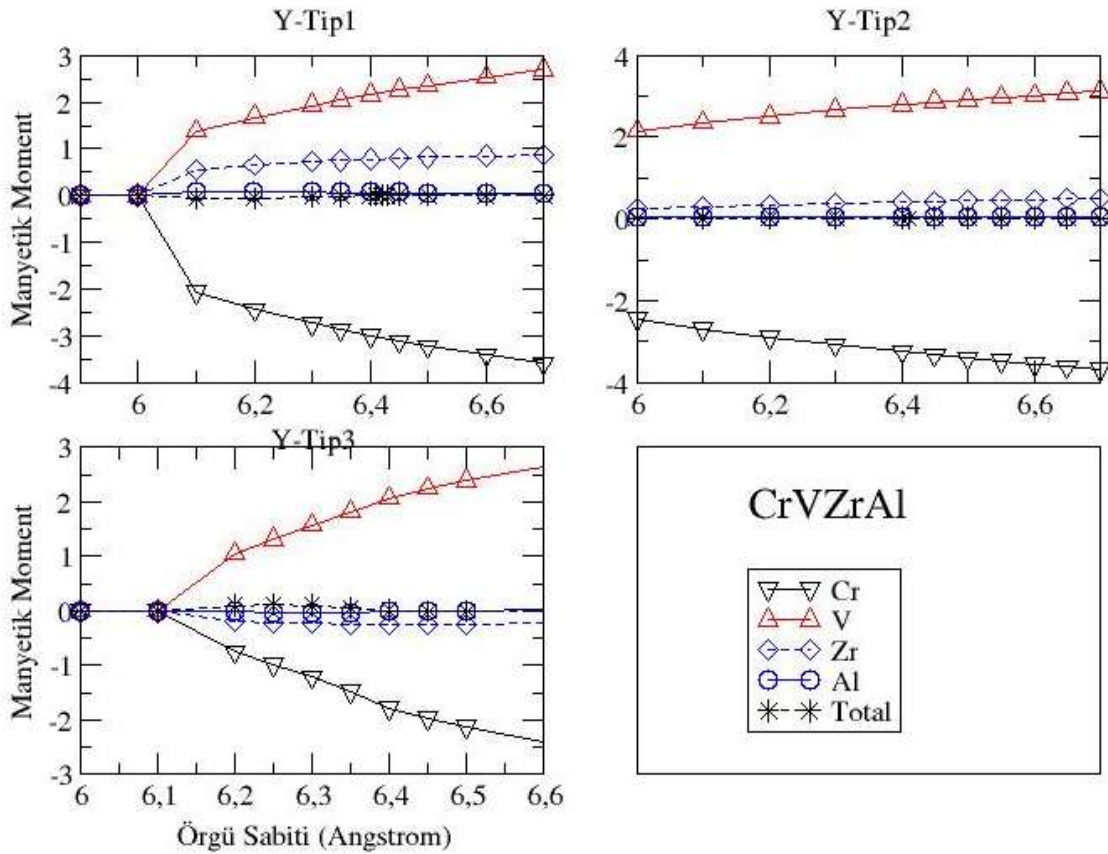
CrVZrAl Heusler'inde, Y-Tip2 kristal yerleşimini için denge örgü sabiti olan 6,41 Angström' da hesaplanan toplam durum yoğunluğu ve bileşen atomların kısmi durum yoğunlukları incelendiğinde; aynı pozisyonlardaki atomlar için toplam durum yoğunluğuna olan katkının her bölgede CrVTiAl' ye benzer olduğu görülür. Fermi enerjisi altında yukarı spin (çoğunluk) kanalındaki durumlar  $\sim 0,2\text{eV}$  daha derine ötelenirken, aşağı-spin (azınlık) kanalındaki durumlar  $\sim 0,4\text{eV}$  kadar daha derine ötelendiği görülmektedir. Dolayısı ile her iki kanalda da yasak bant genişliğinin arttığı görülür.

Zr atomlarının sahip olduğu durumların toplam durum yoğunluğuna katkısının CrVTiAl Heusler'inde aynı örgü pozisyonundaki Ti atomuna göre daha azaldığı fark edilmektedir.

**Tablo 7.8** CrVZrAl'de hesaplanan denge örgü sabiti, atomik manyetik momentler ve toplam manyetik moment ( $\mu_B$ ).

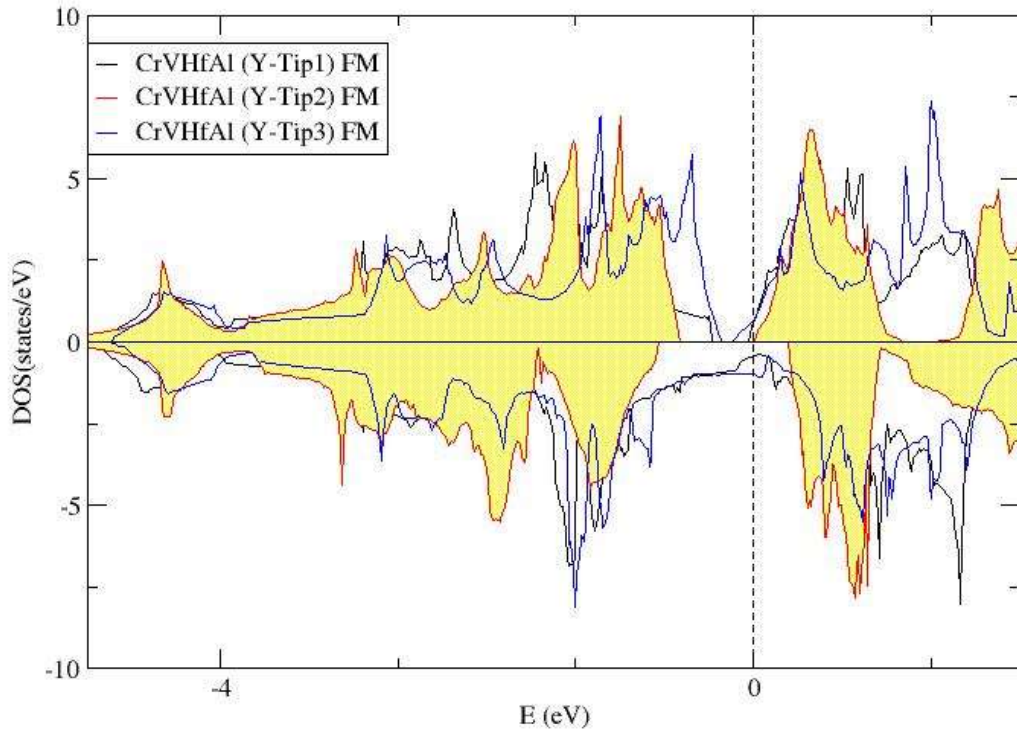
CrVZrAl	Örgü Sabiti	Cr	V	Zr	Al	Toplam
	6,41	-3,27	2,81	0,40	0,06	0,00

Tablo 7.8'da hesaplanan manyetik moment değerleri incelendiğinde, CrVTiAl' ye göre, Cr atomları manyetik momentini azalırken V atomlarının manyetik momentleri artmıştır. Toplam manyetik moment ise atomların ferrimanyetik etkileşimiyle 0'a eşit olur.



**Şekil 7.21** CrVZrAl Heusler'inde Y-Tip1,2,3 örgü durumlarında toplam ve atomik manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimi.

CrVZrAl'de her üç örgü durumunda(Y-Tip1,2,3), hesaplanan manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimini incelersek, her üç diziliş için de hesaplama ile taranan örgü sabiti aralığında bileşiğin toplam sıfır (0) net manyetik moment halinin korunduğu görülür. Y-Tip1 atomik dizilişte, örgü sabitinin 6,1 Angström' den büyük olduğu bölgede, örgü sabitinin artışıyla atomik manyetik momentlerin mutlak büyüklüklerinde düzgün artış gözlenmektedir. Y-Tip2 dizilişte manyetik momentler örgü sabitinin artışıyla lineer bir şekilde artar. Y-Tip3 örgü durumunda ise örgü sabitinin 6,1 Angström' den büyük olduğu bölgede bileşen atomların manyetik momentlerinde lineer olmayan bir artış gözlenmektedir.

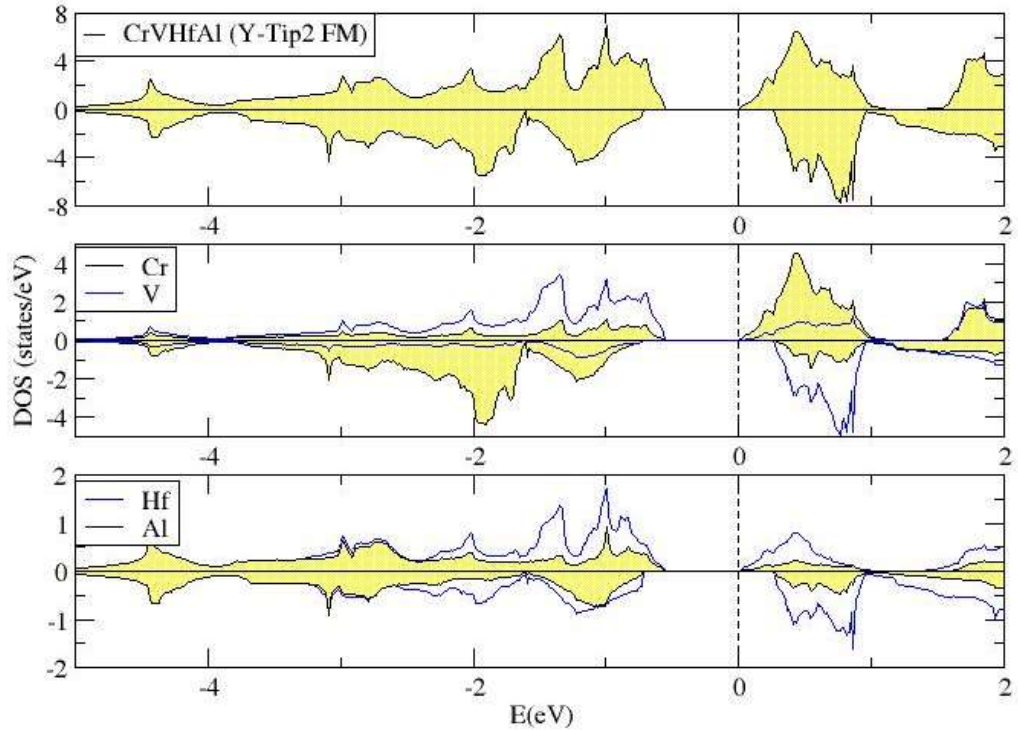


**Şekil 7.22** CrVHfAl için Y-Tip1,2,3 konfigürasyonlarda ferromanyetik hesaplama ile elde edilen Durum Yoğunluğunun (DOS), Enerji (E)ye göre dağılımı.

CrVHfAl Heusler alaşımında, her üç tip konfigürasyon (Y-Tip1, Y-Tip2, Y-Tip3) için denge örgü sabiti değerinde hesaplanan toplam durum yoğunluklarının enerjiye göre dağılım grafiklerine incelendiğinde; Y-Tip2 örgü durumundaki

bileşiklerin her iki spin yönünde de Fermi enerjisi etrafında yasak enerji aralığına sahip olduğu görülmektedir.

Y-Tip1 ve Y-Tip3 yerleşim durumunda aşağı spin (azınlık) ve yukarı spin (çoğunluk) kanalında Fermi enerjisi seviyesinde durumlar bulunduğundan bu kanalda metalik karakter gözlenmektedir.



**Şekil 7.23** CrVHfAl Heusler alaşımında, Y-Tip2 atomik yerleşim konfigürasyonunda, bileşiğe ve bileşen atomlara ait durum yoğunluklarının (DOS), enerjiye(E) göre dağılımı.

CrVHfAl Heusler'inde, Y-Tip2 kristal yerleşimini için denge örgü sabiti olan 6,38 Angström' de hesaplanan toplam durum yoğunluğu ve bileşen atomların kısmi durum yoğunlukları incelendiğinde; bileşeni oluşturan atomların toplam durum yoğunluğu dağılımına etkilerinin CrVZrAl' ye benzerlik gösterdiği görülmektedir.

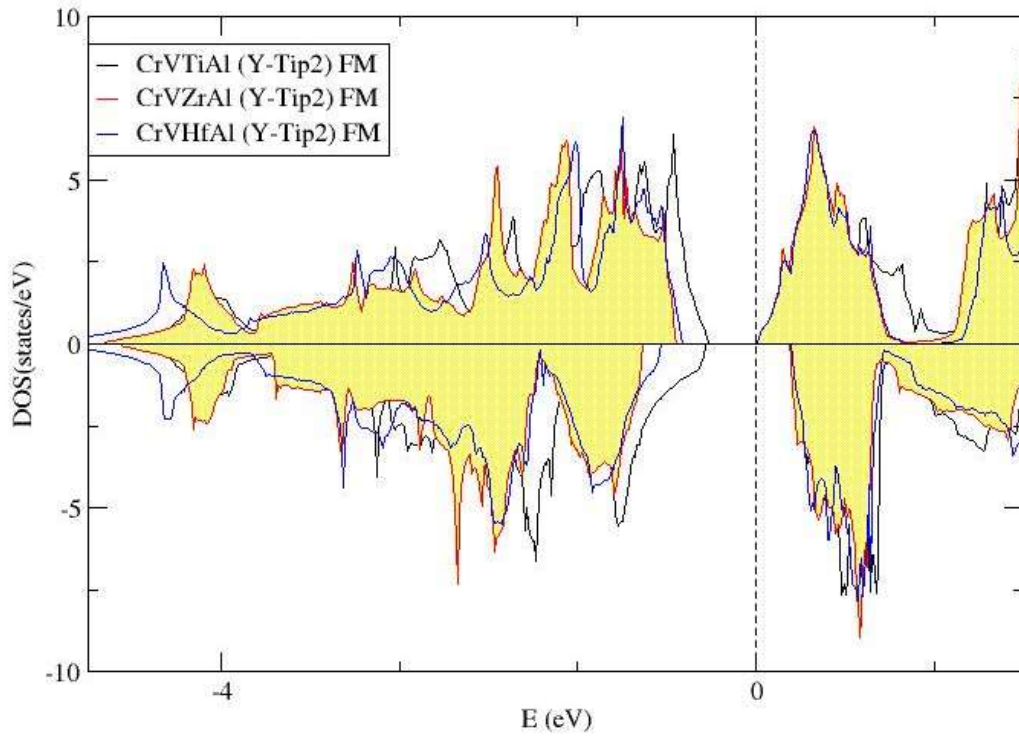
Yukarı-spin (çoğunluk) kanalında yasak bant genişliği hemen hemen aynı genişlikte olurken, aşağı-spin (azınlık) kanalında yasak bant genişliğinin  $\sim 0,1\text{eV}$  kadar daha dar olduğu görülür.



**Tablo 7.9** CrVHfAl'de hesaplanan denge örgü sabiti, atomik manyetik momentler ve toplam manyetik moment ( $\mu_B$ ).

CrVHfAl	Örgü Sabiti	Cr	V	Zr	Al	Toplam
	6,38	-3,21	2,79	0,37	0,06	0,00

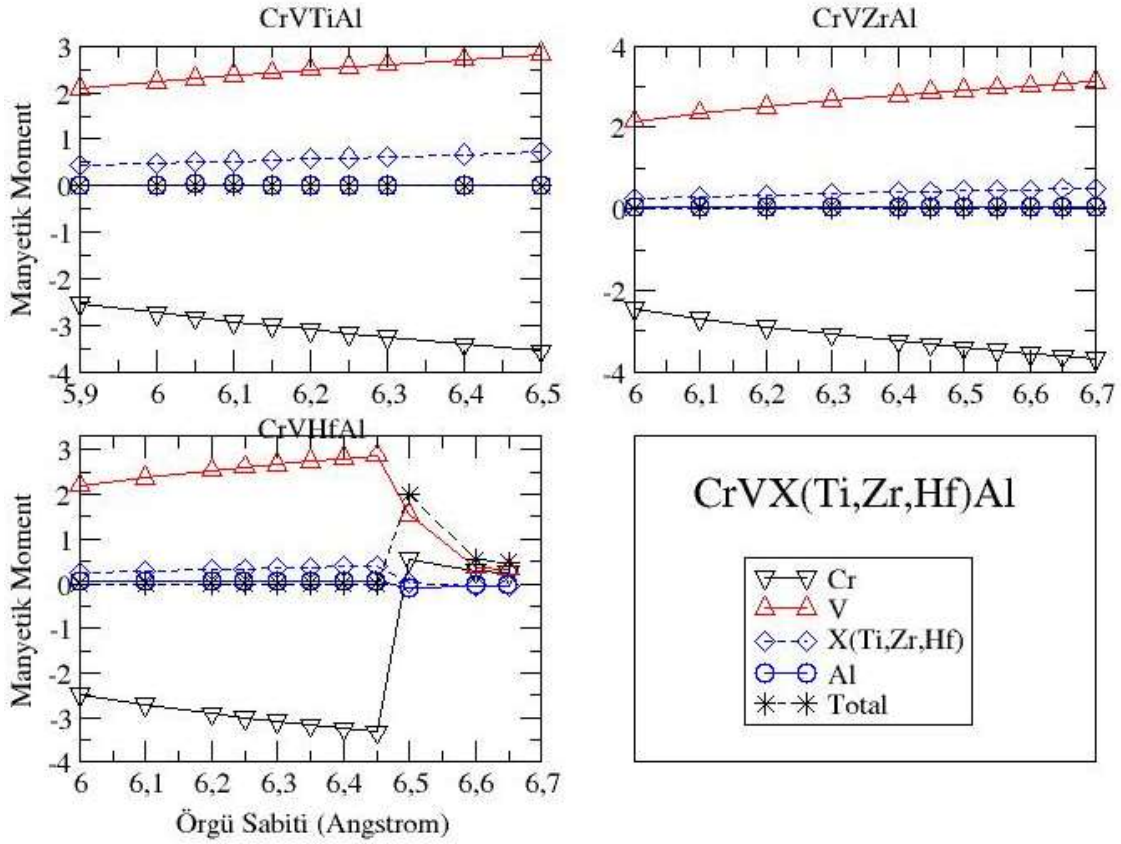
Tablo 7.9'daki manyetik moment değerleri incelendiğinde, bileşen atomların manyetik momentlerinin CrVZrAl'deki değerlere çok yakın olduğu görülür.



**Şekil 7.24** CrVX(Ti,Zr,Hf)Al Heuslerleri için Y-Tip2 Ferromanyetik hesaplamada Durum Yoğunluğunun(DOS) Enerjiye(E) göre dağılımı.

Üzerinde çalışılan her üç Heusler için Y-tip2 dizilişte denge örgü sabitinde hesaplanan durum yoğunluklarına bakıldığında, CrVTiAl' de yasak bant aralığının her iki spin kanalı için de diğer iki bileşikten daha dar olduğu gözlenmektedir. CrVTiAl deneysel olarak sentezlenmiş ve yapılan ölçümlerin sunulan teorik hesaplamalarla tutarlılık gösterdiği gösterilmiştir [56], [53]. CrVZrAl ve CrVHfAl

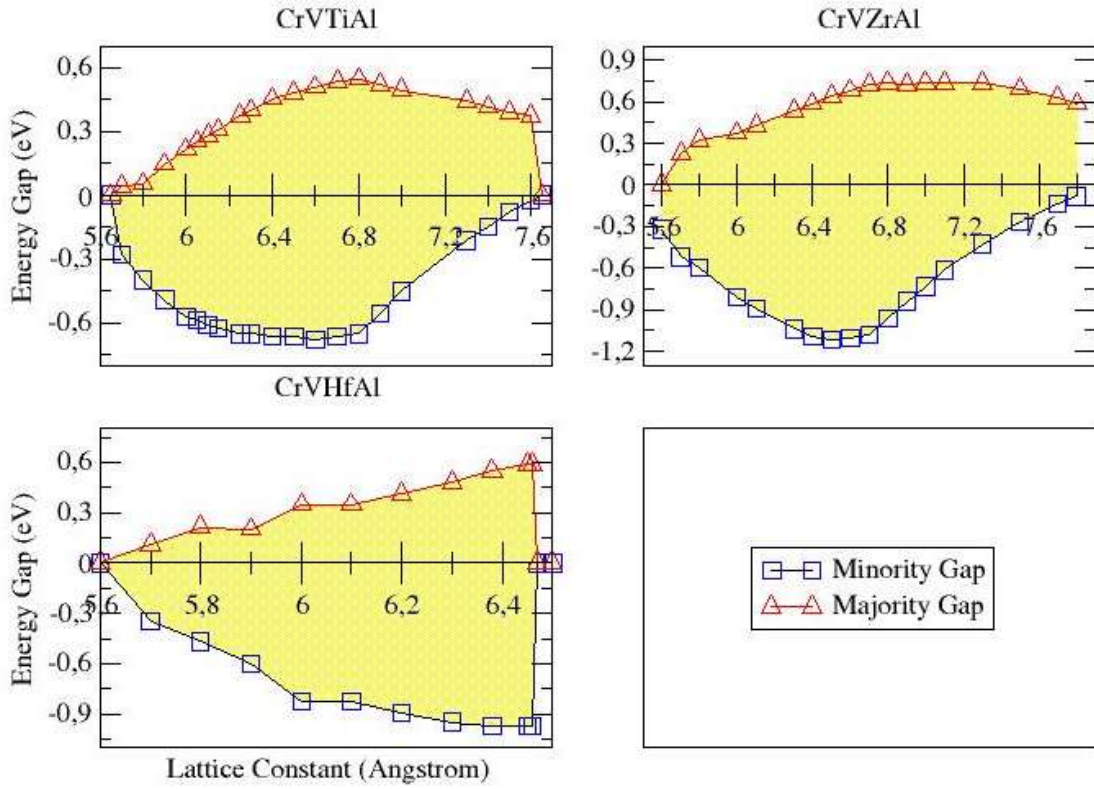
bileşiklerinde her iki spin yönünde de yasak bant genişliği birbirine yakın değerlerdedir.



**Şekil 7.25** CrVX(Ti,Zr,Hf)Al Heusler'lerinde Y-Tip2 örgü durumlarında toplam ve atomik manyetik momentlerin örgü sabitine göre değişimi.

Her üç Heusler yapının Y-Tip2 örgü yerleşimindeki manyetik momentlerinin davranışı Şekil 7.25' de verilmiştir. CrVTiAl ve CrVZrAl (6,0-6,5Å<sup>o</sup>) aralığında toplam manyetik moment 0  $\mu_B$  değerini korurken, bileşen atomların manyetik momentlerinin davranışları birbirine benzerlik göstermektedir. CrVHfAl' de ise örgü sabitinin 6,45Å<sup>o</sup> dan büyük değerlerinde toplam manyetik momentin 0'dan farklı değerlere saptığı ve bileşenlerin manyetik momentlerindeki lineer trendin bozulduğu görülmektedir. Bunun sebebi Hf atomunun görece büyük atomik çapı olabilir. Denge örgü sabitinin 6,38Å<sup>o</sup> olduğu hatırlanırsa CrVHfAl Heusler'inin düzgün basınca karşı mukavemetinin yeterli olmayabileceği sonucuna varılabilir.

Her üç bileşik de toplam 18 değerlik elektron ile Slater-Pauling kuralına uyarlar (18-18=0  $\mu_B$ ) [55]. Bu durum yarı iletken özelliğinin varlığının bir diğer ispatıdır.



**Şekil 7.26** CrVX(Ti,Zr,Hf)Al Heusler'lerinde Y-Tip2 örgü durumlarında, Azınlık(Minority) ve Çoğunluk(Majority) spin yönlerinde Fermi enerjisi çevresinde yasak enerji aralığının(Energy Gap) örgü sabitine göre değişimi.

CrVTiAl, CrVZrAl ve CrVHfAl bileşiklerinin Y-Tip2 örgü durumunda, her iki spin yönünde hesaplanan yasaklı bant aralıklarının örgü sabitine göre değişimi Şekil 7.26'da verilmiştir. CrVTiAl ve CrVZrAl'nin geniş bir örgü sabiti aralığında (6,0-7,5 Å) her iki(azınlık ve çoğunluk) kanalda da yasak enerji bandına sahip olup yarı-iletken özelliğini koruduğu görülmektedir. Bu iki Heusler için yukarı kanalındaki yasak enerji aralığı 6,8 Å değerinde maksimum değere ulaşırken aşağı spin kanalındaki yasak enerji aralığı 6,6 Å değerinde maksimum değeri alır. CrVZrAl'nin yasak bant aralıkları daha önce de bahsedildiği gibi CrVTiAl'ye göre daha geniştir. Bu değerler CrVZrAl Heusler'inin denge örgü sabitine(6,41 Å) daha yakındır.

CrVHfAl örgü sabitinin 6,5 Å dan büyük değerlerinde yarıiletken özelliğini kaybetmektedir. Bu alayım için denge örgü sabitinin 6,38 Å olduğunu hatırlarsak



negatif basınç altında manyetik özelliklerini koruyamayabileceği öngörüsünü yapabiliriz.



CoVX(Ti,Zr,Hf)Al ve CrVX(Ti,Zr,Hf)Al bileşiklerinin yapısal, manyetik ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi üzerine geliştirilmiş FPLO programı kullanılarak incelendi.

İncelenen bileşiklerin kristal yapısı halen teknolojiye kullanılan yarıiletken maddelerle ve metallerle uyumludur. Her altı bileşiğin hesaplanan negatif formasyon enerjisi bileşiklerin pratikte sentezlenebilir olduğunu göstermektedir. Hesaplamalara göre CoVX(Ti,Zr,Hf)Al Heusler bileşiklerinin Y-Tip2 örgü durumunda minimum enerjiye sahip olduğu görüldü. Bu örgü durumunda toplam manyetik moment, her üç bileşikte de (5,8-6,5A°) tam 3  $\mu_B$  değerini korumaktadır ve bileşikler spin-filtre özelliği göstermektedir. CoVZrAl ve CoVHfAl yasak enerji bant aralığının genişliği ve pozitif/negatif düzgün basınca verilen tepki bakımından CoVTiAl'ye göre daha tercih edilebilir olabilecekleri görüldü.

Hesaplamalara göre CrVX(Ti,Zr,Hf)Al Heusler bileşiklerinin Y-Tip2 örgü durumunda minimum enerjiye sahip olduğu görüldü. Taban enerji durumunda tamamen dengelenmiş ferrimanyetik yarı-iletken özelliği sergilediği gösterildi. CrVHfAl ve CrVZrAl'de her iki (yukarı-spin, aşağı-spin) kanalda da yasak enerji aralıklarının daha geniş olduğu bulundu. Ancak pozitif/negatif düzgün basınca mukavemet bakımından CrVZrAl'un daha tercih edilebilir olabilecekleri görüldü. CrVTiAl'nin iki çalışmada deneysel olarak sentezlendiğinden ve yapılan ölçümlerin verilen hesaplamalarla uyumlu olduğu belirtildi [56], [53].

Üç farklı örgü durumunda azalan/artan örgü sabitine göre değişimine bakıldığında, kristal yapıdaki atomların komşuluğunun ve oktahedral/tetrahedral pozisyonlarda olmalarının atomların manyetik momentlerini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür.

Sunulan bu çalışmanın gelecekte yapılacak çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.



- 
- [1] B. Cullity ve C. Graham, *Introduction To Magnetic Materials*, 2. dü., New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [2] J. Stöhr ve H. Siegmann, *Magnetism; From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [3] T. K. Sarkar, R. Mailloux, A. A. Oliner, M. Salazar-Palma ve D. L. Sengupta, *History of Wireless*, John Wiley & Sons, 2006.
- [4] J. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, New York: Cambridge University Press, 2009.
- [5] T. E. o. E. Britannica, «Encyclopaedia Britannica,» Encyclopædia Britannica, inc., 20 5 2019. [Çevrimiçi]. Available: <https://www.britannica.com/biography/William-Gilbert>. [Erişildi: 22 5 2019].
- [6] E. Tretkoff, «APS News,» 7 2008. [Çevrimiçi]. Available: <https://www.aps.org/publications/apsnews/200807/physicshistory.cfm>. [Erişildi: 22 5 2019].
- [7] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. Brodsky ve H. Sowers, «Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers,» *Phys. Rev. Lett.*, cilt 57, no. 19, pp. 2442-2445, 1986.
- [8] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich ve J. Chazelas, «Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices,» *Physical Review Letters*, cilt 61, no. 21, pp. 2472-2475, 1988.
- [9] T. Graf, C. Felser ve S. S. P. Parkin, «Simple rules for the understanding of Heusler compounds,» *Progress in Solid State Chemistry*, no. 39, pp. 1-50, 2011.
- [10] J. Jakuboviks, *Manyetizma ve Manyelik Malzemeler*, Ankara: Nobel Yayıncılık, 2015.
- [11] Spain, E. ve A. Venkatanarayanan, «Review of Physical Principles of Sensing and Types of Sensing Materials,» *Comprehensive Materials Processing*, cilt 13, pp. 5-46, 2014.
- [12] T. Graf, S. S. P. Parkin ve C. Felser, «Heusler Compounds—A Material Class With Exceptional Properties,» *IEEE Transactions on Magnetism*, cilt 47, no. 2, pp. 367-373, 2011.

- [13] I. Zutic, J. Fabian ve S. D. Sarma, «Spintronics: Fundamentals and Applications,» *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, cilt 76, p. 323, 2004.
- [14] B. Balke, «Special Heusler Compounds For Spintronic Applications,» Johannes Gutenberg University, Mainz, 2007.
- [15] W. Thomson, «On the Electro-Dynamic Qualities of Metals:--Effects of Magnetization on the Electric Conductivity of Nickel and of Iron,» *Proceedings of the Royal Society of London*, cilt 8, pp. 546-550, 1856.
- [16] V. K. Joshi, «Spintronics: A contemporary review of emerging electronics devices,» *Engineering Science and Technology, an International Journal*, cilt 19, no. 3, pp. 1503-15013, 2016.
- [17] J. S. Moodera, J. Nassar ve G. Mathon, «Spin-Tunneling In Ferromagnetic Junctions,» *Annual Review of Materials Science*, cilt 29, no. 381, 1999.
- [18] M. Julliere, «Tunneling Between Ferromagnetic Films,» *Physics Letters*, cilt 54A, no. 3, p. 225, 1975.
- [19] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, 2004.
- [20] N. M. Harrison, «An Introduction To Density Functional Theory,» Department of Chemistry, Imperial College of Science Technology , Warrington.
- [21] C. D. Sherrill, «An Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory,» School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, 2000.
- [22] W.Kohn, «Nobel Lecture: Electronic structure of matter{wave functions and density functionals,» *Rev.Mod.Phys.*, cilt 71, p. 1253, 1998.
- [23] W. Kohn ve L. Sham, «Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,» *Phys.Rev.*, cilt 140, p. A1133, 1965.
- [24] J. Kohano ve N. Gidopoulos, %1 içinde *The Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry "Density Functional Theory: Basics, New Trends and Applications*, John Wiley and Sons,, 2003, pp. 532-568.
- [25] A. Becke, *Phys. Rev. A.*, no. 38, pp. 3098-3100, 1988.
- [26] J. Perdew, *Phys. Rev. B*, cilt 33, pp. 8822-8824, 1986.
- [27] C. Lee, W. Yang ve R. Parr, *Phys. Rev. B*, cilt 37, pp. 785-789, 1988.
- [28] J. Perdew ve Y. Wang, *Phys. Rev. B*, cilt 45, pp. 13244-13249, 1992.
- [29] J. Perdew, J. Shevay, S. Vosko, K. Jackson, M. Pederson, D. Singh ve C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, cilt 46, pp. 6671-6687, 1992.
- [30] J. Perdew, K. Burke ve M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, cilt 77, no. 3865-3868, 1996.

- [31] W. Zhang, *Magnetism Structure and Their Interactions (Phd. Thesis)*, Dresden: Technical University of Dresden, 2007.
- [32] H. Eschrig ve K. Koepnik, «Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme.», *Physical Review B*, cilt 59, pp. 1743-1757, 1999.
- [33] A. Bradley ve J. Rodgers, «The crystal structure of the heusler alloys,» *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, no. 144, pp. 340-359, 1934.
- [34] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen ve K. H. J. Buschow, «New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets,» *Phys. Rev. Lett.*, cilt 50, no. 25, p. 2024, 1983.
- [35] J. Kübler, A. Williams ve C. Sommers, «Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys,» *Phys. Rev. B*, cilt 28, p. 1745, 1983.
- [36] J. Coey, M. Venkatesan ve M. Bari, Half-metallic ferromagnets. Lecture notes in physics vol 595., Heidelberg: Springer.
- [37] I. Galanakis, «Theory of Heusler and Full-Heusler compounds,» %1 içinde *Heusler Alloys*, Springer, 2015.
- [38] J. Slater, «The Ferromagnetism of Nickel. II. Temperature Effects,» *Phys.Rev.*, cilt 49, p. 931, 1936.
- [39] L. Pauling, «The Nature of the Interatomic Forces in Metals,» *Phys.Rev.*, cilt 54, no. 11, p. 899, 1938.
- [40] H. C. Kandpal, G. H. Fecher ve C. Felser, «Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, cilt 40, no. 6, 2007.
- [41] V. A. Zamani, «Structure and Properties of Quaternary and Tetragonal Heusler Compounds for Spintronics and Spin Transfer Torque Applications,» Johannes Gutenberg-University, Mainz, 2011.
- [42] D. Jung, H.-J. Koo ve M.-H. Whangbo, «Study of the 18-electron band gap and ferromagnetism in semi-Heusler compounds by non-spin-polarized electronic band structure calculations,» *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, cilt 527, no. 1-3, pp. 113-119, 2000.
- [43] I. Galanakis, «Theory of Heusler and Full-Heusler Compounds,» %1 içinde *Heusler Alloys*, Springer Series in Materials Science, 2016, p. 14.
- [44] S. H. Vosko, L. Wilk ve M. Nusair, «Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,» *Canadian Journal of Physics*, cilt 58, no. 8, pp. 1200-1211, 1980.
- [45] Z. K. Webster PJ, *J Phys Chem Solids*, p. 34:1647, 1973.

- [46] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Chen, C. Chien ve M. Zhang, «Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co<sub>2</sub>MnSi and NiMnSb,» *Phys Rev B*, cilt 68, p. 104330, 2003.
- [47] P. J. Webster ve K. R. A. Ziebeck, «Heusler Alloys,» %1 içinde *Landolt-Bornstein New Series Group III*, cilt 19C, Berlin, Springer, 1988, p. 75.
- [48] K. L. Bainsla, *Journal of Applied Physics*, pp. 116, 203902, 2014.
- [49] V. Alijani, S. Ouardi, G. Fecher, J. Winterlik, S. S. Naghavi, X. Kozina, G. Stryganyuk ve C. Felser, «Electronic, structural, and magnetic properties of the half-metallic ferromagnetic quaternary Heusler compounds CoFeMn Z (Z= Al, Ga, Si, Ge),» *Phys. Rev. B*, cilt 84, p. 224416, 2011.
- [50] J. C. Prof. Richard Bank, «Chemistry Libretexts,» US National Science Foundation, [Çevrimiçi]. Available: [https://chem.libretexts.org/Textbook\\_Maps/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Physical\\_Properties\\_of\\_Matter/Atomic\\_and\\_Molecular\\_Properties/Electronegativity](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Electronegativity). [Erişildi: 29 Ekim 2018].
- [51] «Periodic Table,» Wolfram Research, [Çevrimiçi]. Available: <http://periodictable.com/>. [Erişildi: 29 Ekim 2018].
- [52] A. Kundu, S. Ghosh, R. Banerjee, S. Ghosh ve B. Sanyal, «New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures,» *Nature Scientific Reports*, no. 7, p. 1803, 2017.
- [53] Y. Venkateswara, S. Gupta, S. S. Samatham, M. R. Varma, Enamullah, K. G. Suresh ve A. Alam, «Competing magnetic and spin-gapless semiconducting behavior in fully compensated ferrimagnetic CrVTiAl: Theory and experiment,» *Physical Review B*, cilt 97, p. 054407, 2018.
- [54] I. Galanakis, K. Özdoğan ve E. Şaşıoğlu, «A proposal for an alternative class of spin filter materials: Hybridization-induced high-T ferromagnetic semiconductors CoVXAl (X=Ti, Zr, Hf),» *Applied Physics Letters*, cilt 103, p. 142404, 2013.
- [55] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu ve I. Galanakis, «Slater-Pauling behavior in LiMgPdSn-type multifunctional quaternary Heusler materials: Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors,» *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, cilt 113, p. 193903, 2013.
- [56] G. G. M. Stephen, I. McDonald, B. Lejeune, L. H. Lewis ve D. Heiman, «Synthesis of low-moment CrVTiAl: a potential room temperature spin filter,» *Applied Physics Letters*, cilt 109, p. 242401, 2016.

**İletişim Bilgisi:** zafer.tanriverdi@gmail.com

### **Konferans Bildirileri**

- 1.** Z. Z. Tanrıverdi ve K. Özdoğan, «CrV(Ti, Zr, Hf)Al Dörtlü Heusler alaşımlarının manyetik ve elektronik özellikleri üzerine örgü sabiti ve atomik dizilişin etkileri üzerine bir ilk prensip çalışması, » *International Advance Researches & Engineering Congress 2017*, Korkut Ata Üniversitesi, Osmaniye , Kasım 2017 (Poster)