



T.C.

KIRŞEHİR AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI



Li_2XAl (X = Be, Mg ve Ca) HEUSLER
ALAŞIMLARININ FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEM İLE
İNCELENMESİ

TUBA BULUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KIRŞEHİR

2025



T.C.
KIRSEHIR AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI



**Li_2XAl (X = Be, Mg ve Ca) HEUSLER
ALAŞIMLARININ FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEM İLE
İNCELENMESİ**

TUBA BULUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR

KIRSEHIR

2025

KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŐMASI
ETİK BEYANI

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesini okuduğumu ve anladığımı ve Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

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

bildirir, aksi bir durumda bu konuda hakkımda yapılacak tüm yasal işlemleri ve aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

23/06/2025

Tuba BULUT

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa No

İÇİNDEKİLER DİZİNİ	I
TEŞEKKÜR	III
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TABLolar DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
1.GİRİŞ	1
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
3.MATERYAL VE METOT	5
3.1. Giriş	5
3.2. Heusler Alaşımaları	5
3.3. Çok Cisim Sistemi ve Born Oppenheimer Yaklaşımı	10
3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	12
3.5. Hohenberg-Kohn Teoremi.....	14
3.6. Kohn-Sham Denklemleri	16
3.7. Değiş Tokuş Enerjisi	19
3.7.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı	19
3.7.2. Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı	20
3.8. Pseudopotansiyel Yaklaşımı	21
3.9. Quantum-Espresso Programı	24
3.9.1. Quantum-Espresso Programının Kod Yapısı	26
3.10. Thermo-pw	28
3.11. Elastik Sabit.....	28
3.11.1. Elastik Sabitlerin Hesaplanması	29
3.11.2. Voigt - Ress - Hill Metodu	30
3.11.3. Termal genleşme, Debye sıcaklığıve ısı sığası.....	31
3.12. Termodinamik Fonksiyonlar	33
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Li_2XAl ($X=Be, Mg$ ve Ca) Alaşımalarının Yapısal Özellikleri	35
4.2. Li_2XAl ($X=Be, Mg$ ve Ca) Alaşımalarının Elektronik Özellikleri	36

4.3. Li ₂ XAl (X=Be, Mg ve Ca) Alaşımlarının Mekanik Özellikleri	41
4.4. Li ₂ XAl (X=Be, Mg ve Ca) Alaşımlarının Termodinamik Özellikleri	44
4.5. Li ₂ XAl (X=Be, Mg ve Ca) Alaşımlarının Titreşim Özellikleri.....	48
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR.....	55
EKLER.....	65
EK-1 Kongre Katılım Belgesi	65
ÖZGEÇMİŐ	67

TEŞEKKÜR

Akademik anlamda bana rehberlik eden, bilgi ve deneyimiyle yolumu aydınlatan değerli danıőmanım Doç. Dr. Ahmet İYİĞÖR'e teşekkür ediyorum. Ayrıca bu süreçte emeğini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Prof. Dr. Osman ÖRNEK'e teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, bana güç ve destek veren sevgili eőim Mehmet Fırat BULUT'a sonsuz teşekkür ederim. Beni her zaman gülümseten, motivasyon kaynağım ve en büyük ilhamım olan canım kızım Miray BULUT'a da sevgilerimi sunuyorum. Onun varlığı, bu süreci daha anlamlı ve özel kıldı.

Ayrıca, aileme, dostlarıma ve çevremde bana destek olan herkese teşekkür ederim. Bu yolculuk boyunca yanımda olan herkese minnettirim.

Haziran, 2025

Tuba BULUT

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Li₂XAl (X = Be, Mg ve Ca) HEUSLER ALAŞIMLARININ FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEM İLE İNCELENMESİ

Tuba BULUT

KIRŞEHİR AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

Danışman: Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR
Yıl: 2025 Sayfa: 67
Jüri: Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR
Prof. Dr. Nihat ARIKAN
Prof. Dr. Osman ÖRNEK

Bu tez çalışmasında, tam Heusler yapısında olan Li₂XAl (X = Be, Mg, Ca) alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve fonon özellikleri birinci ilke (ab initio) hesaplamalarla detaylı olarak incelenmiştir. Çalışma, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) temelli olarak Quantum ESPRESSO yazılım paketi kullanılarak yürütülmüştür. İlk olarak, söz konusu alaşımların denge örgü parametreleri ve hacim-enerji ilişkileri üzerinden yapısal kararlılıkları değerlendirilmiştir. Elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu analizleri, tüm alaşımların metalik karakter sergilediğini ortaya koymuştur. Elastik katsayılar kullanılarak mekanik kararlılık kriterleri doğrultusunda alaşımların süneklik, rijitlik ve dayanım özellikleri belirlenmiştir. Termodinamik analizlerde ise Debye sıcaklığı, özgül ısı ve entropi gibi parametreler sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmıştır. Fonon dağılımları incelendiğinde Li₂MgAl ve Li₂CaAl alaşımlarının dinamik olarak kararlı olduğu, ancak Li₂BeAl alaşımında negatif frekansların gözlemlendiği ve bu nedenle kararsız olduğu belirlenmiştir. Elde edilen tüm bu sonuçlar, Li₂XAl alaşımların elektronik ve mekanik performanslarının belirli uygulamalarda kullanılabilirliğini ortaya koyarken, özellikle Li₂MgAl ve Li₂CaAl alaşımlarının enerji depolama, iletkenlik ve spintronik gibi alanlarda ileri teknolojilere entegre edilebilecek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Bu çalışma, literatürde sınırlı sayıda bulunan Li-tabanlı Heusler alaşımlarına dair bilgileri genişleterek gelecekteki teorik ve deneysel araştırmalar için yol gösterici olmayı amaçlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Elektronik bant yapısı, Elastik özellikler, Termodinamik özellikler, Fonon spektrumu

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF Li_2XAl ($\text{X} = \text{Be}, \text{Mg}$ and Ca) HEUSLER ALLOYS BY AB-INITIO METHOD

Tuba BULUT

KIRŞEHİR AHİ EVRAN UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF ADVANCED TECHNOLOGIES

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet İYİGÖR
Year: 2025 Pages: 67
Juries: Assoc. Prof. Dr. Ahmet İYİGÖR
Prof. Dr. Nihat ARIKAN
Prof. Dr. Osman ÖRNEK

In this thesis, the structural, electronic, elastic, thermodynamic, and vibrational properties of Li_2XAl ($\text{X} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$) full-Heusler alloys have been investigated in detail using first-principles calculations based on density functional theory (DFT). The computations were performed using the Quantum ESPRESSO software package. The structural properties were initially evaluated by calculating the equilibrium lattice parameters and analyzing the energy–volume relationship. Electronic band structures and density of states (DOS) analyses revealed that all alloys exhibit metallic behavior. The elastic constants were computed to assess the mechanical stability and to determine the ductility, stiffness, and mechanical robustness of the alloys. Thermodynamic properties, including Debye temperature, specific heat, and entropy, were calculated as functions of temperature using the quasi-harmonic approximation. Phonon dispersion curves demonstrated that while Li_2MgAl and Li_2CaAl are dynamically stable, Li_2BeAl exhibits imaginary frequencies, indicating dynamic instability in its lattice structure. These findings collectively suggest that Li_2XAl alloys possess favorable electronic and mechanical properties for potential use in applications such as energy storage systems, electrical conductivity components, and spintronic devices. In particular, Li_2MgAl and Li_2CaAl stand out as promising candidates for advanced material technologies. This study aims to enhance the understanding of Li-based Heusler alloys, offering valuable insights and theoretical benchmarks for future experimental and computational research in the field.

Keywords: Density functional theory, Electronic band structure, Elastic properties, Thermodynamic properties, Phonon spectrum

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 4.1. Li_2XAl ($X=Be, Mg$ ve Ca) alaşımlarının $Fm-3m$ uzay grubundaki örgü sabitleri (a_0)	36
Tablo 4.2. Li_2XAl ($=Be, Mg$ ve Ca) alaşımlarının elastik sabitleri (C_{ij} ; GPa)	41
Tablo 4.3. Li_2XAl ($X=Be, Mg$ ve Ca) alaşımlarının bulk modülü (B ; GPa), kayma modülü (G ; GPa), young modülü (E ; GPa), B/G oranı, poisson oranı (σ), anizotropi faktörü (A) ve ortalama ses hızı (v_m : m/s)	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 3.1. Heusler bileşiklerinin çeşitli yapılarını göstermektedir	6
Şekil 3.2. Metakirik, yarı iletken, Yarı Metalik Ferromanyetik ve Spin boşluğu olmayan yarı iletken için durum yoğunluğu şeması	7
Şekil 3.3. Pseudopotansiyel kavramının şematik bir gösterimi	21
Şekil 4.1. Li_2XAl ($X= Be, Mg$ ve Ca) Alaşımlarının Yapısal Özellikleri	35
Şekil 4.2. Li_2BeAl Heusler alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant eğrileri	37
Şekil 4.3. Li_2MgAl Heusler alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant eğrileri	38
Şekil 4.4. Li_2CaAl Heusler alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant eğrileri	38
Şekil 4.5. Li_2BeAl Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	40
Şekil 4.6. Li_2MgAl Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	40
Şekil 4.7. Li_2CaAl Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	41
Şekil 4.8. Li_2XAl ($X=Be, Mg$ ve Ca) alaşımlarının titreşim enerjilerinin sıcaklık ile değişimi	44
Şekil 4.9. Li_2XaAl ($X=Be, Mg$ ve Ca) alaşımlarının serbest titreşim enerjilerinin sıcaklık ile değişimi	45
Şekil 4.10. Li_2XaAl ($X=Be, Mg$ ve Ca) alaşımlarının entropilerinin sıcaklık ile değişimi ...	47
Şekil 4.11. Li_2XaAl ($X=Be, Mg$ ve Ca) alaşımlarının ısı sığalarının sıcaklık ile değişimi ...	48
Şekil 4.12. Li_2BeAl alaşımının fonon dispersiyon eğrileri	49
Şekil 4.13. Li_2MgAl alaşımının fonon dispersiyon eğrileri	50
Şekil 4.14. Li_2CaAl alaşımının fonon dispersiyon eğrileri	50

KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
B	: Bulk Modülü
BO	: Born Oppenheimer
CP	: Cauchy Basıncı
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
E	: Young Modülü
G	: Kesme Modülü
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
HFG	: Hızlı Fourier Dönüşümü
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
PBE	: Perdew-Burker-Enzerhof
VRH	: Voigt-Reuss-Hill

1. GİRİŞ

Heusler grubundaki bileşik ve alaşımlar, sahip oldukları çok yönlü ve dikkat çekici fiziksel özellikler nedeniyle günümüzde de araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir. 20. yüzyılın başlarında, ferromanyetik olmayan elementlerin birleşerek düzenli bir kristal yapı içinde ferromanyetik özellik göstermesiyle Cu_2MnAl alaşımı keşfedilmiş ve bu alaşım, ilk Heusler tipi bileşik olarak tanımlanmıştır (Heusler, 1903). Daha sonra, 1928 yılında Potter, Cu-Mn-Al sistemini incelemiş ve X-ışını ölçümleri sonucunda bu sistemdeki tüm bileşenlerin yüzey merkezli kübik (fcc) süper örgü yapısı üzerinde düzenli bir şekilde konumlandığını ortaya koymuştur (Potter, 1928). 1934 yılında ise Bradley ve Rodgers, normal olmayan saçılma ve X-ışını tekniklerini kullanarak Cu-Mn-Al sistemini daha ayrıntılı şekilde incelemiş ve yapısal düzene dair önemli bilgiler elde etmiştir (Bradley ve Rodgers, 1934). Aynı yıl, Heusler tarafından yapılan X-ışını çalışmaları, Cu_2MnAl alaşımında Mn atomlarının kristal yapı içerisindeki düzenini doğrulamıştır (Heusler, 1934). Bu çalışmalar neticesinde, Heusler alaşımlarının yapısal temelinin, CsCl tipi kristal yapıya sahip B2 bileşiklerinin XY ve XZ bileşenlerinin düzenli birleşiminden oluştuğu anlaşılmıştır.

Heusler alaşımlarına olan ilgi, zamanla farklı yapısal türlerin keşfiyle daha da artmıştır. İlk olarak tanımlanan Cu_2MnAl alaşımı, “tam Heusler” olarak adlandırılmış ve bu alaşımlar, Fm-3m uzay grubunda X_2YZ kimyasal formülüne sahip olacak şekilde kristalleşmektedir. Daha sonraki araştırmalarda, X atomlarından birinin eksik olduğu ve F-43m uzay grubunda kristalleşen XYZ kimyasal formülüne sahip “yarı Heusler” alaşımları keşfedilmiştir. Bunların dışında, yine F-43m uzay grubunda kristalleşen ancak tam Heusler alaşımındaki X ve Y atomlarının örgü içindeki konumlarının farklılaştığı “ters Heusler” yapıları da tanımlanmıştır. Ayrıca, farklı türde X atomları içeren ve $\text{XX}'\text{YZ}$ kimyasal formülüyle gösterilen “dörtlü Heusler” alaşımları da literatüre b

Heusler ailesi, optik (Engen ve ark., 1983), magnetokalorik (Krenke ve ark., 2005), yapısal (Kainuma ve ark., 2006) ve kendine özgü Curie sıcaklıkları (Wurmehl ve ark., 2007) gibi çeşitli özellikler sergilemekte olup, bu özellikler onları manyetik tünel eklemleri, spintronik ve termoelektrik uygulamalar için uygun hale getirmektedir (Wang ve ark., 2010; Al ve ark., 2018). Bunlara ek olarak, Heusler alaşımları yüksek spin polarizasyonları sayesinde spintronik cihazların performansını artırmak adına büyük önem taşımaktadır. Özellikle spin filtresi ve spin vanası gibi uygulamalarda bu tür manyetik malzemeler kritik rol oynamaktadır (Inomata ve ark., 2008). Spintronik kavramı, 1988 yılında Fert ve Grünberg’in büyük manyetodirenci (GMR) keşfetmesiyle

ortaya çıkmış ve zamanla gelişmiştir. Geleneksel elektronik aygıtlar yalnızca yük taşıyıcılarının (elektron veya boşluk) taşınımına dayanırken, spintronik aygıtlar elektronun spin özelliğini de kullanarak daha verimli sistemler sunmayı hedeflemektedir. Spinin bir serbestlik derecesi olarak kullanılmasının; enerji tüketimini azaltma, veri işleme hızını artırma ve kalıcı bellek gibi teknolojik kazanımlar sağladığı bilinmektedir (Wolf ve ark., 2001). Bu bağlamda, yarı-metalik ferromanyetik malzemeler, yüksek spin polarizasyonları nedeniyle araştırmalarda ön plana çıkmaktadır. Bu malzemelerde Fermi seviyesi civarında bir spin kanalı iletkenken, diğerinin yarıiletken veya yalıtkan olması, onları etkili spin kaynakları haline getirmektedir (Inomata ve ark., 2008). Ayrıca, bazı Heusler alaşımlarının manyetik şekil hafıza etkisi gösterebilmesi de dikkat çekici bir başka özelliğidir. Özellikle Ni_2MnGa bileşiğinin keşfiyle birlikte Ni-Mn bazlı sistemler bu alanda öne çıkmıştır (Ullakko ve ark., 1996). Heusler alaşımlarının manyetik özelliklerine dair önemli katkılar ise $MnNiSb$ alaşımının yarı-metalik ferromanyetik karakterini ortaya koyan de Groot ve arkadaşları (Groot ve ark., 1983) ile Co_2MnSn alaşımını inceleyen Kübler ve arkadaşlarının (Kübler ve ark., 1983) çalışmalarıdır. Buna ek olarak, Co-bazlı Heusler alaşımlarında yarı-metalik benzeri davranışlar Plogmann ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Plogmann ve ark., 1999). Bu alaşımların yüksek Curie sıcaklıkları ve farklı manyetik moment değerleri de onları spintronik uygulamalar için cazip kılmaktadır (Block ve ark., 2003).

Bu tez çalışmasında, Li_2XAl ($X = Be, Mg$ ve Ca) bileşimli tam Heusler alaşımları, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kapsamında Quantum ESPRESSO programı kullanılarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Yapılan hesaplamalarda bu bileşiklerin yapısal kararlılıkları, elektronik bant yapıları, elastik (mekanik) özellikleri, termodinamik davranışları ve fonon (titreşim) özellikleri ayrıntılı olarak analiz edilmiştir. Metalik karakter sergileyen bu alaşımlar, özellikle elektronik iletkenlik, mekanik dayanım ve termal kararlılık gibi özelliklerin ön planda olduğu uygulamalar için potansiyel göstermektedir. Bu çalışmanın temel amacı, literatürde sınırlı yer bulan bu yeni nesil Heusler alaşımlarının temel fiziksel özelliklerini ortaya koyarak, gelecekteki teorik ve deneysel araştırmalar için bir referans noktası oluşturmaktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Üçlü Heusler bileşiklerinin çeşitli teknolojik alanlardaki kullanım potansiyeli, özellikle Li içeren yarı-Heusler yapılarının dikkat çekmesine neden olmuştur. Bu tür bileşikler, son yıllarda termoelektrik cihazlardan spintronik uygulamalara ve optoelektronik sistemlere kadar pek çok alanda araştırılmaktadır (Kalarasse ve ark., 2011). Kalarasse ve ark (2011), Li_3Sb , Li_3Bi , Li_2NaSb ve Li_2NaBi bileşiklerinin elastik ve elektronik özelliklerini teorik yöntemlerle incelemiştir. Doğan ve Gülebağlan (2021) ise, Li_2AlGa ve Li_2AlIn alaşımlarının örgü dinamikleri ve elektronik yapılarını detaylı olarak araştırmıştır. Benzer şekilde, Mesbah ve ark. (2021) tarafından Li_2CaC ve Li_2SrC tam Heusler bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve optik özellikleri kuramsal olarak değerlendirilmiştir. Yarı-Heusler tipi $LiSrN$, $LiSrP$ ve $LiSrAs$ bileşiklerinin elektriksel ve termoelektrik özelliklerine dair sonuçlar ise Benazouzi ve ark. (2019) tarafından sunulmuştur. Joshi ve ark. (2019) $MCoSb$ ($M = Ti, Zr, Hf$) formülüne sahip yarı-Heusler alaşımlarının optik ve elastik özelliklerine ilişkin teorik incelemeler gerçekleştirmiştir. Mahmoudi ve ark. (2024) tarafından Li_2BeAl ve Li_2BeGa Heusler alaşımlarının ters Heusler fazında (F-43m uzay grubunda) kristal yapısı, kararlılığı ve taşıma (iletim) özelliklerini teorik olarak incelemişler ve termodinamik ve dinamik açıdan kararlı olduklarını raporlamışlardır. $LiRuAs$ yarı Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve termal özellikleri Albayrak (2024) tarafından DFT yöntemiyle hesaplanarak malzemenin metalik, sünek ve mekanik olarak kararlı bir yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, Albayrak (2023) tarafından yapılan bir başka çalışmada $LiMn_2Ga$ tam Heusler alaşımının yapısal, elektronik, manyetik ve elastik özellikleri DFT yöntemiyle incelenmiş ve alaşımın metalik, manyetik ve mekanik olarak kararlı bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir.

Heusler alaşımları üzerine yapılan kapsamlı araştırmalar, spin-gapless yarı iletkenler, spintronik uygulamalar, süperiletkenlik ve manyetik alanla indüklenen şekil hafızası etkisi gibi çeşitli uygulamalar için mükemmel manyetik özellikler sergilemeleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Son zamanlarda, X_2MgAl ($X=Sc, Ti$ ve Y) gibi yeni Heusler alaşımlarının mekanik, elektronik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri ilk prensip hesaplamaları kullanılarak araştırılmıştır (Arıkan ve ark., 2022). Bu bağlamda, elinizdeki çalışma Li_2XAl ($X = Be, Mg$ ve Ca) alaşımlarının benzer kapsamlı özelliklerini yoğunluk fonksiyonel teorisi ile inceleyerek bu alandaki bilgi birikimine katkıda bulunmayı amaçlamaktadır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Giriş

Günümüzde, Heusler alaşımları çok yönlü fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle malzeme bilimi ve nanoteknoloji alanlarında önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Bu alaşımlar, genellikle üç farklı bileşen içeren ve belirli bir kristal yapıya sahip olan metaller olup, özellikle manyetik, elektriksel ve termal özellikleriyle dikkat çekmektedir. Li_2XAl ($X = Be, Mg, Ca$) sistemi, Li'nin yüksek elektrokimyasal potansiyeli ile X bileşeninin farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki etkileşimlerin incelenmesi açısından büyük bir potansiyele sahiptir.

Bu çalışmanın temel amacı, Li_2XAl alaşımlarının ($X = Be, Mg, Ca$) fiziksel özelliklerini ab-initio hesaplama yöntemleri ile derinlemesine analiz etmektir. Ab-initio yöntemler, atomik düzeyde yapı ve enerji hesaplamalarına olanak tanıyarak, deneysel verilerle desteklenen teorik bir çerçeveye sunar. Bu yöntemler, malzemelerin elektronik yapısını, bant yapısını, manyetik özelliklerini ve mekanik davranışlarını ortaya koymakta önemli bir rol oynamaktadır.

Literatürde, Heusler alaşımlarının çeşitli uygulamaları, özellikle enerji depolama ve dönüştürme sistemleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu bağlamda, Li_2XAl ($X = Be, Mg, Ca$) alaşımlarının farklı bileşenlerinin fiziksel özellikler üzerindeki etkilerini incelemek, potansiyel uygulamalar açısından kritik bir öneme sahiptir. Çalışma, hem temel bilimsel bilgi birikimine katkıda bulunmayı hem de enerji ile ilgili teknolojilerin geliştirilmesine yönelik yenilikçi stratejiler sunmayı amaçlamaktadır.

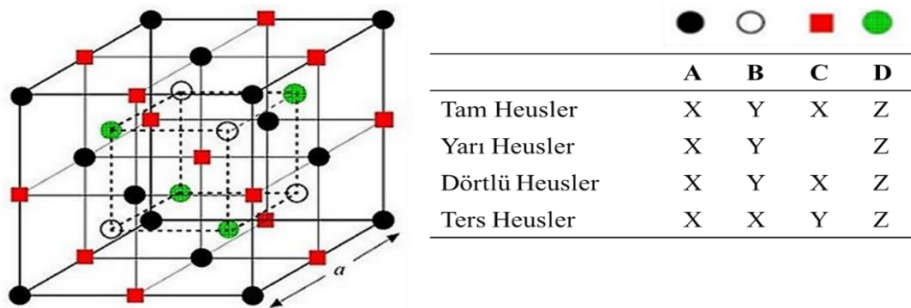
Sonuç olarak, bu tez, Li_2XAl ($X = Be, Mg, Ca$) alaşımlarının fiziksel özelliklerinin anlaşılmasına yönelik önemli bir adım olarak değerlendirilmektedir ve malzeme bilimi alanındaki mevcut bilgi birikimini zenginleştirmeyi hedeflemektedir.

3.2 Heusler Alaşımları

Heusler yapısına sahip malzemeler, 1904'te keşfedilmelerinden bu yana malzeme bilimi ve spintronik dünyasında yoğun bir araştırma ilgisinin odağında yer almaktadır (Heusler, 1904). Olağanüstü yüksek Curie sıcaklıkları (Kroth ve ark., 2006; Bainsla ve ark., 2015) ile yüksek spin polarizasyonu (Bainsla ve ark., 2014; Bhat ve Gupta, 2018), bu bileşikler yalnızca akademik merakın değil, aynı zamanda ileri teknolojik uygulamaların da merkezine taşımaktadır. Bu özellikler sayesinde Heusler bileşikler, manyetik tünel bağlantılarından spin enjektörlerine kadar pek çok kritik alanda yenilikçi çözümler sunmaktadır (Dong ve ark., 2005; Sakuraba ve ark., 2006). Üstelik bu

malzemeler, enerji verimliliğini artırma potansiyeline sahip termoelektrik özellikleriyle, sürdürülebilir enerji teknolojileri açısından da umut vadeden bir araştırma konusu olarak öne çıkmaktadır (Fu ve ark., 2015; Hamad, 2016).

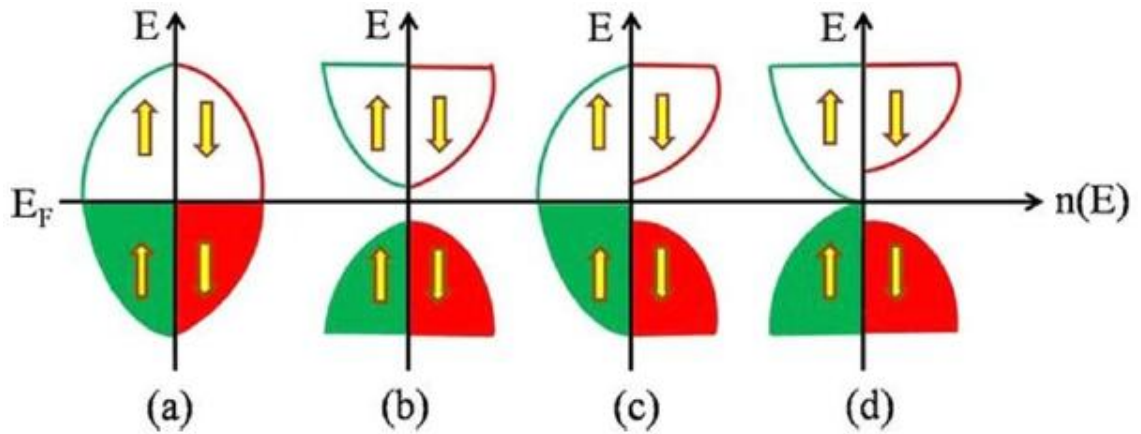
Tam Heusler bileşiklerinin kimyasal yapısı X_2YZ olup, burada X ve Y geçiş metalleri veya nadir toprak metal metallere; Z ise birincil grup elementidir. Y geçiş metali atomunun değerlik elektronları X geçiş metali atomunun değerlik elektronlarından daha azdır. Y geçiş metali atomunun değerlik elektronları X geçiş metali atomunun değerlik elektronlarından daha azdır. Bunlar, dört iç içe geçmiş yüz merkezli kübik alt örgüden oluşan $Fm\bar{3}m$ uzay grubuyla $L2_1$ yapısında kristalleşirler (Heusler, 1934). Bu yapı Şekil. 2’de gösterilmektedir. Ters tam Heusler bileşikleri, tam Heusler bileşikleriyle aynı kimyasal formüle (X_2YZ) sahip olmasına rağmen, burada X atomunun değerlik elektron sayısı Y atomundan daha azdır. Bu bileşiklerin prototipi, X-X-Y-Z atom dizilimine sahip bir XA veya X_a yapısında kristalleşen Hg_2TiCu 'dur (Özdoğan ve Galanakis, 2009). Bununla birlikte, yarı Heusler bileşiklerinin kimyasal formülü XYZ olup, dört alt örgüden biri boştur. Bu bileşik kategorisi $F\bar{4}3m$ uzay grubuna ve $C1_b$ kristal yapısına sahiptir (Drews ve ark., 1986). Kimyasal formülü $XX'YZ$ olan dördüncül Heusler bileşiği, tam Heusler bileşiğindeki X geçiş metal atomlarından birinin bir diğeriyle (X') değiştirilmesiyle oluşturulur. Y atomu, X' den daha az değerlik elektronuna sahiptir ve ikincisinin de X' ten daha az değerlik elektronuna sahiptir. Dördüncül Heusler bileşiği yapısı Y tipi kristal yapıya sahip olup $F\bar{4}3m$ uzay grubunda bulunur (Jeitschko, 1970). Heusler bileşikleri, geçiş metal atomlarının kısmen doldurulmuş d durumlarının bir sonucu olarak yeni manyetik özellikler sergiler. $Co_2Fe_{1-x}Mn_xZ$ gibi psödotermer bileşiklerle karşılaştırıldığında, dördüncül Heusler bileşikleri daha düşük bir düzensizlik saçılma direncinin bir sonucu olarak daha düşük güç dağılımı gösterir (Alijani ve ark., 2011).



Şekil 3.1. Heusler bileşiklerinin çeşitli yapılarını göstermektedir (Galanakis ve ark., 2014).

Uygulanan basınç, Heusler bileşiklerinin elektronik yapısı üzerinde bir etkiye sahiptir. Örgü sabitindeki küçük bir değişiklik, Fermi seviyesinin boşluğun ortasına kayması sonucunda yarı metalik bir davranıştan metalik bir davranışa geçişe veya neredeyse yarı metalik yapıların yarı metalikliğinde bir iyileşmeye neden olabilir (Gao ve ark., 2013; Enamullah ve ark., 2016).

Bir bileşiğin elektronik ve manyetik özellikleri yapısal konfigürasyonuna bağlıdır, çünkü elektronik ve manyetik özellikleri atomik düzene bağlı olarak farklıdır (Alijani ve ark., 2011). Çeşitli Heusler bileşikleri için durum yoğunluğunun şemaları Şekil 2'de gösterilmiştir. Birkaç Heusler bileşiğinin bant yapısının metallerin ve yarı iletkenlerin bant yapısından farklı olduğu keşfedildi. Özellikle, bir spin kanalının bant yapısı metal benzeri davranış sergilerken, diğer spin kanalı yarı iletken davranış sergiler (Dai ve ark., 2009; Gao ve ark. 2013). Yarı metalik ferromanyetik, bu davranışı tanımlamak için kullanılan terimdir. Bu bileşikler, bir spin kanalındaki boşluğa ek olarak Fermi seviyesi boyunca diğer spin kanalında sıfır bant boşluğu ile karakterize edilen spin boşluğu olmayan yarı iletkenler olabilir (Sootsman ve ark., 2009). Heusler bileşikleri, spin boşluğu olmayan özellikleri ve yarı metaliklikleri nedeniyle spintronik cihazlar için avantajlı adaylardı (Bainsla ve ark., 2015).



Şekil 3.2. (a) Metalik, (b) Yarı İletken, (c) Yarı Metalik Ferromanyetik ve (d) Spin boşluğu olmayan yarı iletken için durum yoğunluğunun şemalarıdır (Bainsla ve ark., 2015).

Yüksek spin polarizasyonu, yarı metalik ferromanyetizmanın bir sonucudur. Fermi enerjisinde, spin polarizasyonu elektronik özellikleri karakterize etmek için kullanılabilir. Spin polarizasyonu (P) için ifade aşağıdaki gibidir (Graf ve ark., 2010):

$$P = \frac{\rho_{up}(E_F) - \rho_{dn}(E_F)}{\rho_{up}(E_F) + \rho_{dn}(E_F)} \times 100\% \quad (3.1)$$

Burada $\rho_{up}(E_F)$ ve $\rho_{dn}(E_F)$ sırasıyla E_F 'deki durumların spin-yukarı ve spin-aşağı yoğunluklarıdır. Tam bir yarı-metallik, spin-yukarı/spin-aşağı kanallarındaki durumların sıfır yoğunluğuna karşılık gelen $P = \%100$ ile gösterilir. Slater-Pauling kuralı, toplam spin manyetik momenti ile değerlik elektronlarının konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösterir. Heusler bileşiklerinin, bileşiğin toplam spin manyetik momentini tahmin etmek için kullanılan bu kurala (Luo ve ark., 2011; Özdoğan ve ark., 2013; Skafthouros ve ark., 2013) uyduğu yaygın olarak bilinmektedir. Slater-Pauling kuralı aşağıdaki şekilde gösterilir:

$$M_{tot} = (Z_{tot} - 2N_{\downarrow})\mu_B \quad (3.2)$$

Toplam manyetik moment M_{tot} ile gösterilirken, toplam değerlik elektronlarının ve spin-aşağı değerlik elektronlarının sayısı sırasıyla Z_{tot} ve N_{\downarrow} ile gösterilir. Boyutsuz değer ölçüsü, malzemelerin termoelektrik verimliliğini ölçmek için kullanılabilir:

$$ZT = S^2\sigma T / (\kappa_l + \kappa_e) \quad (3.3)$$

Burada S Seebeck katsayısını, σ elektrik iletkenliğini ve κ_l ve κ_e sırasıyla örgü ve elektronik termal iletkenlikleri temsil eder (Mahan, 1989). Termoelektrik malzemelerin dönüşüm etkinliği yüksek bir ZT değeri ile artar. Eşitlik.3.3 de, ZT 'nin değerinde kısıtlama olmadığını gösterir. Seebeck katsayısını veya elektrik iletkenliğini artırarak ya da örgü termal iletkenliğini azaltarak ZT değerini yükseltmek mümkündür. Bununla birlikte, elektriksel iletkenlik arttıkça elektronik termal iletkenlik de artar. Sonuç olarak, en etkili termoelektrik malzemelerin ZT değeri yaklaşık 1'dir. Elektronik yapının termoelektrik özelliklerde belirleyici bir faktör olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir. Malzemenin Seebeck katsayısı, etkin kütle azalması veya taşıyıcı konsantrasyonunun azalması sonucu aşağıdaki denklemlerle gösterildiği gibi artar:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3eh^2} m^* \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (3.4)$$

Burada k_B , e , h , m^* ve n sırasıyla Boltzmann sabiti, elektronik yük, Planck sabiti, etkin kütle ve taşıyıcı konsantrasyonunu temsil etmektedir. Buna ek olarak, elektrik iletkenliği aşağıdaki eşitliğe uygun olarak küçük bir bant aralığı ve yüksek hareketlilik (μ) ile artırılır (Mahan, 1989):

$$\sigma = ne\mu \quad (3.5)$$

Malzemelerin termogücünü (Seebeck katsayısı), geliştirilen voltajın 1 K sıcaklık farkına oranı ($\Delta V/\Delta K$) olarak tanımlamak mümkündür; bu da içsel bir özelliktir. Metallerin Seebeck katsayısı son derece düşüktür ve metallerin çoğunluğu $10 \mu V K^{-1}$ 'den daha düşük bir değer sergiler (Moore ve Graves, 1973). Ayrıca, elektriksel-ısı iletkenlik oranı sıcaklıktan bağımsız olarak sabit kalır. Metallerdeki düşük ZT değerleri yukarıda belirtilen iki özelliğin bir sonucudur. Bununla birlikte, yarı iletkenler metallerden daha yüksek bir güç faktörü sergiler (Goldsmid ve Douglas, 1954), bu nedenle tercih edilen termoelektrik malzemedir (Goldsmid ve Douglas, 1954; Liu ve ark. 2018). Negatif (pozitif) Seebeck katsayısı “n tipi” (p tipi) terimiyle gösterilir. Çeşitli taşıyıcı tipleri için Seebeck katsayısının ifade edilmesinin formülü aşağıdaki gibidir (Tritt ve Subramanian, 2006):

$$S \approx \frac{(S_n\sigma_n + S_p\sigma_p)}{(\sigma_n + \sigma_p)} \quad (3.6)$$

Burada n (p), yük taşıyıcılarının elektronlar veya delikler olduğu n tipi (p tipi) malzemeleri belirtir. Boltzmann denklemindeki yük taşıyıcısı saçılma gevşeme süresini, kusur, fonon ve taşıyıcı saçılmasını kapsayan karmaşık saçılma mekanizması nedeniyle tahmin etmek zordur (Raad, 2019). Sonuç olarak, sabit gevşeme süresi yaklaşımı, malzemelerin çoğunun taşıma özelliklerini değerlendirmek için kullanılan güvenilir bir yöntemdir (Scheidemantel ve ark., 2003).

Başarı ölçütü şu şekilde ifade edilebilir:

$$ZT = (S^2\sigma T/K_e) * (K_e/(K_L + K_e)) \quad (3.7)$$

Burada $ZT_e = (S^2 \sigma T / K_e)$, ZT değerinin üst sınırıdır ve gevşeme süresinden bağımsız olarak hesaplanır. K_e değeri yüksek sıcaklıklarda K_L 'den büyüktür ve $(K_e / (K_L + K_e))$ yaklaşık 1 oranıyla sonuçlanır. (Haleoot; 2019). Sonuç olarak, ZT_e yüksek sıcaklıklarda ZT değerinin güvenilir bir yaklaşımıdır (Kangsabanik ve ark., 2017). Bununla birlikte, K_L değeri baskındır ve K_e değeri düşük sıcaklıklarda düşüktür (Haleoot, 2019).

Heusler bileşiklerinin yüksek Curie sıcaklıkları ve dar bant aralıkları, onları termoelektrik malzeme pazarında uygulanabilir bir rakip haline getirmiştir. Yüksek Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenliklerinden de anlaşılacağı üzere, termoelektrik güç faktörleri de yüksektir (Wurmehl ve ark., 2006; Chen ve Ren, 2013; Fu ve ark., 2015; Kundu ve ark., 2017). Bazı Heusler bileşiklerinin ZT değerleri, en gelişmiş termoelektrik malzemelerin değerlerine benzerdir (Fu ve ark., 2015; Pei ve ark. 2011).

3.3. Çok Cisim Sistemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çekirdek ve elektronlardan oluşan çok cisimli yoğun madde sisteminin Hamiltonyeni şu şekilde ifade edilir:

$$H_{tot} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{R_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} \quad (3.8)$$

I ve J indisleri çekirdek üzerinde çalışır, i ve j ise elektronlar üzerinde çalışır. Sırasıyla çekirdeklerin konumları ve kütleleri R_I ve M_I dir. R_i ve m_e elektronlar, Z_I ile gösterilen ise atom numarasıdır. Birinci terim çekirdeğin kinetik enerjisini, ikinci terim ise elektronun kinetik enerjisini temsil eder, üçüncü terim çekirdek Coulomb etkileşimiyle ilişkili potansiyel enerjiyi temsil etmektedir, elektron- elektron Coulomb etkileşiminin enerjisi dördüncü terimi oluşturur, son terim ise çekirdek- elektron Coulomb etkileşiminin potansiyel enerjisini oluşturur. Sistemin zamandan bağımsız Schrödinger denklemi şu şekilde ifade edilir:

$$H_{tot} \Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = E \Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) \quad (3.9)$$

Burada sistemin toplam dalga fonksiyonu $\Psi(\{R_I\}, \{r_i\})$ ile ifade edilir. Genel olarak sistem hakkında her şey biliniyorsa, kapsamlı Schrödinger denklemi çözülebilir. Ancak bunu pratikte çözmek mümkün değildir. Born ve Oppenheimer 1927'de Born-

Oppenheimer (BO) yaklaşımını geliştirdiler. Çekirdekler elektronlardan önemli ölçüde daha ağır olduğundan (bir elektronun kütesinin yaklaşık 1836 katı), elektronlardan çok daha yavaş hareket ederler. Sonuç olarak çekirdeklerin ve elektronların hareketi arasında ayırım yapabiliriz. Elektron hareketi göz önüne alındığında çekirdek konumlarının sabit olduğunu varsaymak doğru olur, dolayısıyla tam dalga fonksiyonu şu şekilde ifade edilebilir:

$$\Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = \theta(\{R_I\}) \phi(\{r_i\}; \{R_I\}) \quad (3.10)$$

Eş. 3.10'de $\theta(\{R_I\})$ çekirdekleri ve $\phi(\{r_i\}; \{R_I\})$ elektronları karakterize eder. Eş. 3.9'da BO yaklaşımı kullanılarak iki bağımsız Schrödinger denklemine ayrılabilir:

$$H_e \phi(\{r_i\}; \{R_I\}) = V(\{R_I\}) \phi(\{r_i\}; \{R_I\}) \quad (3.11)$$

$$H_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} \quad (3.12)$$

ve;

$$\left[- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 + V(\{R_I\}) \right] \theta(\{R_I\}) = E' \theta(\{R_I\}) \quad (3.13)$$

Eşitlik 3.11'de çekirdek konumları sabit olan elektronik problemin denklemdir. $V(\{R_I\})$ enerjisinin özdeğeri çekirdeklerinin konumlarına bağlıdır. $V(\{R_I\})$ Eş. (3.11) çözüldükten sonra bilinir ve Eş.3.13 uygulanır. Çekirdeğin hareketi elde edilmiştir ancak herhangi bir elektronik serbestlik derecesi yoktur. Eş.3.13'da bazen bir Newton denklemi değiştirilir, bu da ∇V kuvvetlerinin çekirdeği klasik bir şekilde hareket ettirmek için kullanıldığı anlamına gelir. Born-Oppenheimer yaklaşımını kullanarak çekirdeklerin ve elektronların hareketini ayırt etmek çok önemlidir. Bu noktada elektronların çekirdekler tarafından oluşturulan statik bir dış potansiyel $V_{ext}(r)$ içinde hareket ettiğini düşünebiliriz, ki bu Yoğunluk fonksiyonel teorisinin başlangıç noktasıdır (Born ve ark., 1954). Bohn ve Huang, Born-Oppenheimer yaklaşımını elektronik Hamiltonyende daha fazla nonadyabatik etkiyi hesaba katmak için Born-Huang yaklaşımı olarak genişletilmiştir (Yin, 2009).

3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, çeşitli cisim problemlerinde temel durum özelliklerinin belirlenmesinde oldukça etkili bir yaklaşımdır. (Boroskop ve Siegbahn, 2011). Çok cisim probleminin tek cisim problemine indirgenmesi ilk olarak Thomas ve Fermi tarafından önerildi. Bir elektronun yoğunluğunu $\rho(\vec{r})$ şu şekilde ifade ettiler (Sergeev ve ark, 2015):

$$E_{tot}[\rho(\vec{r})] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho(\vec{r})^5 d^3\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (3.14)$$

E_{tot} sistemin toplam enerjisidir. Elektron yoğunluğu toplam elektron sayısına (N) göre normalize edilir:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N \quad (3.15)$$

Hohenberg ve Kohn daha sonra yoğunluk fonksiyonel teorisinin temellerini oluşturdu ve burada çok cisim probleminin temel durum özelliklerinin elektronik yoğunlukla tanımlandığını kanıtladılar. Sistemin temel durum yoğunluğundaki, enerji fonksiyonel seviyesi daha düşüktür (Sholl ve Steckel, 2022). Dalga fonksiyonu ve enerji gibi sistemin özellikleri yoğunluk kullanılarak belirlenebilir. 3N değişkenli dalga fonksiyonuyla uğraşmak yerine, üç uzamsal değişkeni kullanarak elektron yoğunluğunu hesaplamak boyutluluğu azaltacaktır. Hohenberg ve Kohn'a göre toplam enerji fonksiyoneli Eş. 3.16'daki gibidir:

$$E_{tot}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{eN}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.16)$$

Burada F_{HK} Hohenberg ve Kohn fonksiyoneli.

$$F_{HK} = [F_{HK}[\rho(\vec{r})]] = T[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.10)$$

F_{HK} değeri, elektron-elektron potansiyeli $V[\rho(\vec{r})]$ ve tam kinetik enerji $T[\rho(\vec{r})]$ 'nin toplamına eşittir. T_0 etkileşime girmeyen parçacıkların kinetik enerjisini temsil eder.

V_H Hartree potansiyel enerjisidir ve d korelasyon enerjisi V_{XC} , değişim ve korelasyon potansiyellerinin (V_x, V_c) toplamıdır. Hartree- Fock çözümünde değişim potansiyeli mevcutken Hartree çözümünde mevcut değildir:

$$V_x = E_{HF} - E_H \quad (3.17)$$

Korelasyon potansiyeli tam toplam enerjiye dahildir ancak Hartree- Fock çözümünün toplam enerjisine dahil değildir.

$$V_C = E_{exact} - E_{HF} \quad (3.18)$$

Daha sonra genel enerji fonksiyonu şu şekilde ifade edilebilir:

$$E_{tot}[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + V_H[n(\vec{r})] + V_{XC}[n(\vec{r})] + V_{eN}[n(\vec{r})] \quad (3.19)$$

Değişim korelasyon enerjisinin fonksiyonel formu tanımlanmadığından hesaplanamamaktadır. Sonuç olarak elektron yoğunluğu, Kohn ve Sham tarafından önerildiği gibi her dalga fonksiyonunun tek bir elektrona karşılık geldiği bir dalga fonksiyonu olarak tanımlanabilir. (Shul'man ve Posvyanskii, 2014). Böylece, Kohn-Sham orbitallerinin işgal edilmiş durumlarının toplamının (ψ_i) temel elektron yoğunluğu olarak tanımlanır:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occu} \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (3.20)$$

Dolayısıyla, bu denklem tek elektronlu temel durum dalga fonksiyonları için bir çözüm olarak kabul edilir.

$$(T + V_{eff})\psi_i = E_i\psi_i \quad (3.21)$$

$$V_{eff} = V_{eN} + V_H + V_{XC} \quad (3.22)$$

$$V_{eN} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1} \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \quad (3.23)$$

$$V_H = \frac{1}{4\pi e_0} \int \frac{n(\vec{r}_j) e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (3.24)$$

$$V_H = \frac{\delta V_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.25)$$

Böylelikle toplam temel durum enerjisi şu şekilde olabilir:

$$E_{tot} = (R_1, \dots, R_n) = \sum E_i - \frac{1}{2} E_H[n_0(\vec{r})] + E_{XC}[n_0(\vec{r})] - \int V_{XC} \rho_0 d\vec{r} + V_{NN}(R_1, \dots, R_n) \quad (3.26)$$

Kohn ve Sham'ın öne sürdüğü iddia, yoğunluk fonksiyonel teorisini kısmi bir yöntem haline getiriyor ve temel durum yoğunluğunun analiz edilmesine yardımcı oluyor.

3.5. Hohenberg- Kohn Teoremi

Thomas ve Fermi'nin dahili elektronik enerji fonksiyonelleri $F[n]$ 'yi geliştirme ve uygulamaya yönelik ilk çabaları ve aynı doğrultudaki genişletmelerin tümü 'makul' yaklaşımlara dayanıyordu. Hohenberg ve Kohn'un (Hohenberg ve Kohn, 1964) kullandığı yaklaşım daha titiz teorilere dayanıyordu.

Teorem 1: Birinci Hohenberg-Kohn teoremine göre, bir $v_{ext}(r)$ sisteminin dış potansiyeli, temel durum elektron yoğunluğu $n(r)$ tarafından isteğe bağlı bir toplamsal sabite kadar (sadece mutlak enerji ölçeğini oluşturan) belirlenir.

İki yerel potansiyel $v_{ext}(r)$ ve $v_{ext}'(r)$ 'nin, $v_{ext}(r) \neq v_{ext}'(r) + \text{const}$ eklemeli sabitinden daha farklı olduğunu ve aynı temel durum yoğunluğuna, $n(r)$, yol açtığını varsayalım. $\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}$ ve $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}'$ temel durum dalga fonksiyonları, $v_{ext}(r)$ ve $v_{ext}'(r)$ 'in farklı Hamiltonyenlerine ait olduğu açıktır. Rayleigh -Ritz varyasyon ilkesini uygulayarak ve $n(r)$ yoğunluğunun hem Ψ hem de Ψ' için eşdeğerliğini dikkate alarak, aşağıdaki eşitsizliği çıkarabiliriz:

$$E_0 < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi' | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi' \rangle = E_0 + \int n(r) [v_{ext}'(r) - v_{ext}(r)] d_r \quad (3.27)$$

Burada E_0 ve E_0' , H ve H' 'nin temel durum enerjilerini belirtir. Aynı şekilde şunu da elde edebiliriz:

$$E_{0'}, < \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi' | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi' \rangle = E_0 - \int n(r) [v_{ext}(r) - v_{ext'}(r)] dr \quad (3.28)$$

Eşitlik (3.27) ve (3.28)'yi topladığımızda aşağıdaki denklemi elde ederiz:

$$E_0 + E_{0'} < E_{0'} + E_0 \quad (3.29)$$

bu açıkça bir çelişkidir. Sonuç olarak, dejenere temel durumu olmayan sistemler için, toplamsal bir sabitten daha fazla farklılık gösteren ve aynı temel durum yoğunluğuna sahip iki yerel potansiyel olamaz. Böylece, temel durum yoğunluğu $n(r)$ potansiyeli $v_{ext}(r)$ 'yi belirler, bu da Hamiltonyen'i ve dolayısıyla çok cisim problemiyle ilgili her şeyi belirler. Teorik olarak her şey dış potansiyelden hesaplanabildiğinden bu sistemin tüm temel durum özelliklerinin de bu şekilde belirlendiği anlamına gelir. Örneğin, temel durum yoğunluğu $\Psi_0[n]$, temel durum dalga fonksiyonunun Ψ_0 bir fonksiyoneli olarak görülebilir, dolayısıyla bu, sistemin bir temel durum özelliğidir. Toplam enerji fonksiyoneli $E_e[n]$ 'nin ve bir iç elektronik enerji fonksiyonelinin varlığı aşağıdaki gibidir:

$$E_e[n] = \langle \Psi_0[n] | \hat{H}_e | \Psi_0[n] \rangle = \langle \Psi_0[n] | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V} | \Psi_0[n] \rangle = F_{HK}[n] + V[v, n] \quad (3.30)$$

$$F_{HK}[n] = F[\Psi_0[n]] = T[n] + W[n] \quad (3.31)$$

$F_{HK}[n]$ bu durumda sadece $n(r)$ 'ye bağlı ve herhangi bir dış potansiyel $v(r)$ 'den bağımsızdır. Dolayısıyla $F_{HK}[n]$, $n(r)$ 'nin evrensel bir fonksiyonelidir.

$$E_0 = \min_n \left\{ F[n] + \int n(r) v_{ext}(r) dr \right\} \quad (3.32)$$

Tam temel durum yoğunluğu $n_0(r)$ minimuma ulaşır. Bunu $E_0[n_0] \leq E_e[n]$ şeklinde ifade edebiliriz. İspat doğrudan birinci teoremin sonucudur. Ψ 'nın farklı temel durum yoğunluğu $n_0(r)$ ile ilişkili temel durum dalga fonksiyonu olduğunu varsayarsak, temel durum enerjisini aşağıdaki gibi tanımlamayabiliriz:

$$E_0 = E_0[n_0] = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle \quad (3.33)$$

Ψ 'dan keyfi bir değişim gösteren ve elektron yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$ olan başka bir Ψ' dalga fonksiyonu mevcutsa aşağıdakileri elde edebiliriz:

$$E_0 = E_e[n_0] = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H}_e | \Psi' \rangle = E_e[n'] \quad (3.34)$$

Sonuç olarak temel durum yoğunluğu, enerjiyi en aza indiren doğru yoğunluktur. Bu nedenle, çok elektronlu problem, üç boyutlu $n(\mathbf{r})$ miktarına ilişkin basit bir minimizasyon problemi gibi görünen bir şekilde yeniden formüle edilmiştir. Ancak $F_{HK}[n]$ ' nin fonksiyonel formu bilinmemektedir, bu da pratik uygulamalar için önemli bir engel teşkil etmektedir. Çok elektron probleminde karşılaşılan karmaşıklıkların çoğunluğu evrensel fonksiyonel $F_{HK}[n]$ ' nin hesaplanmasıyla ilgilidir (Ademola, 2019).

3.6. Kohn-Sham Denklemleri

Kohn-Sham yaklaşımının kullanılması (Kohn ve Sham, 1965), Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi hesaplamalarının tek bir kişisel bilgisayarda uygulanmasına olanak tanır ve Hohenberg-Kohn teoremlerinin pratik uygulamaya yerleştirilmesini sağlar. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisindeki elektriksel yapıyı hesaplamak için en çok kullanılan araç haline gelmesinin nedenlerinden biri de budur. Kohn- Sham yönteminin büyük başarısı nedeniyle Kohn, 1998 Nobel Kimya Ödülü'ne layık görüldü.

Kohn-Sham yöntemi, iki sistemin aynı temel durum yoğunluğuna sahip olduğunu varsayar ve orijinal çok cisimli sistemi, yardımcı bağımsız parçacık sistemiyle değiştirir. Elektronlar etkili bir Kohn-Sham tek parçacık potansiyeli $V_{KS}(\mathbf{r})$ içinde hareket ederek, gerçek potansiyele sahip orijinal etkileşimli sistemi varsayımsal, etkileşimsiz bir sistem üzerine eşler. Yardımcı bağımsız parçacık sistemi için yardımcı Hamiltonyen:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (3.35)$$

Atomik birimlerde $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$. N bağımsız elektronlu bir sistemin temel durumunu belirlemek için N tek elektronlu Schrödinger denklemlerinin çözülmesi gerekir.

$$\left(\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r) \right) \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (3.36)$$

N yörüngesinin her birinde $\Psi_i(r)$ en düşük ϵ_i özdeğerlerine sahip bir elektron vardır. Yardımcı sistemin yoğunluğunu oluşturan bileşenler şunlardır:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (3.37)$$

koruma şartına bağlıdır:

$$\int n(r) d_r = N \quad (3.38)$$

Etkileşmeyen parçacıklar için bağımsız parçacık kinetik enerjisi $T_s[n(r)]$ şu şekilde belirlenir:

$$T_s[n(r)] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(r) \nabla^2 \Psi_i(r) d_r \quad (3.39)$$

Daha sonra $F[n(r)]$ evrensel fonksiyoneli şu şekilde yeniden formüle edildi:

$$F[n(r)] = T_s[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{XC}[n(r)] \quad (3.40)$$

$E_H[n(r)]$ olarak gösterilen, elektronların klasik elektrostatik (Hartree) enerjisi;

$$E_H[n(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d_r d_{r'} \quad (3.41)$$

$E_{XC}[n(r)]$, tam ve etkileşime girmeyen kinetik enerjiler arasındaki farkı ve ayrıca değişim enerjisinin bir bileşeni olduğu elektron - elektron etkileşimlerine klasik olmayan katkıyı içeren XC enerjisini belirtir. N elektron sayısı korunduğu için, çok elektronlu bir sistemin temel durum enerjisi, fonksiyonel $E[n(r)] = F[n(r)] + \int n(r) V_{ext}(r) d_r$ enerjisini en aza indirerek elde edilebilir,

$$\delta \left\{ F[n(r)] + \int n(r) V_{ext}(r) dr - \mu \left(\int n(r) dr - N \right) \right\} = 0 \quad (3.42)$$

Ve elde edilen denklem şu şekildedir:

$$\mu = \frac{\delta F[n(r)]}{\delta n(r)} + V_{ext}(r) = \frac{\delta T_s[n(r)]}{\delta n(r)} + V_{KS}(r) \quad (3.43)$$

μ sembolü kimyasal potansiyeli belirtir.

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_H[n(r)]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (3.44)$$

Kohn-Sham tek parçacık potansiyeli ile ilişkili Hartree potansiyeli $V_H(r)$ ' dir.

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H[n(r)]}{\delta n(r)} = \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' \quad (3.45)$$

ve XC potansiyeli $V_{XC}(r)$

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (3.46)$$

İyi bilinen Kohn-Sham denklemleri (Eş. 3.36, Eş. 3.37 ve Eş. 3.43'den) eşitliklerinden oluşur. $V_{KS}(r)$ ' nin XC potansiyeli yoluyla yoğunluğa bağlı olması nedeniyle bu denklemlerin kendi içinde tutarlı bir şekilde çözülmesi gerekir. Kohn-Sham teorisinde, Thomas- Fermi yaklaşımındaki tek denklemin aksine (Eş.3.36) 'un çözülmesi gerekmektedir. Bununla birlikte, Kohn-Sham yönteminin bir avantajı, bir sistemin karmaşıklığı, N'nin büyümesi nedeniyle problemin daha da karmaşık hale gelmemesidir; yalnızca devam etmesi gereken tek parçacıklı denklemlerinin sayıları artacaktır. Prensipite kesin olmasına rağmen, Kohn-Sham teorisi, bilinmeyen XC enerji fonksiyoneli $E_{XC}[n(r)]$ nedeniyle pratikte yaklaşıktır. $E_{XC}[n(r)]$ ' nin şu şekilde ifade edilebilecek örtülü bir tanımı vardır:

$$E_{XC}[n(r)] = T[n(r)] - T_s[n(r)] + E_{int}[n(r)] - E_H[n(r)] \quad (3.47)$$

Burada $T[n(r)]$ ve $E_{int}[n(r)]$ sırasıyla etkileşim halindeki sistemin tam kinetik ve elektron-elektron etkileşim enerjileridir. Gerçekçi bir yoğun madde sisteminin kabul edilebilir bir tanımını sağlamak için, doğru bir XC enerji fonksiyonel $E_{XC}[n(r)]$ veya potansiyel $V_{XC}(r)$ gereklidir. Yerel yoğunluk yaklaşımı ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı, XC potansiyeli için en yaygın kullanılan yaklaşımlardır. Eş.3.36 ile gösterilen Kohn-Sham enerji özdeğerleri, orijinal durumundaki çok cisimli sisteme ait değildir ve bu nedenle fiziksel anlamı yoktur. Bunlar, etkileşen çok cisimli sistemin tek elektronlu uyarılma enerjileri olarak yorumlanamaz; yani, etkileşen çok cisimli sisteme eklenecek veya çıkarılacak enerjiler değildir, çünkü etkileşen sistemin toplam enerjisi, Eş.3.36' daki işgal edilmiş durumların tüm özdeğerlerinin toplamı değildir, yani, $E_{tot} \neq \sum_i^{occ} \epsilon_i$. Sonlu bir sistemdeki maksimum özdeğer, iyonizasyon enerjisinin negatifidir (-I), çünkü bu, bağlı sistemin kesin olduğu düşünülen asimptotik uzun menzilli yoğunluğunu belirler. Kohn-Sham teorisi başka herhangi bir özdeğerin her zaman doğru olduğunu söylemez. Bununla birlikte, Kohn -Sham teorisinde özdeğerlerin iyi tanımlanmış bir anlamı vardır ve fiziksel olarak anlamlı nicelikler oluşturmak için kullanılırlar. Yaygın olarak Slater - Janak teoremi olarak bilinen matematiksel bir anlamları vardır(Yin, 2009). Özdeğer, durum işgaline göre toplam enerjinin türevidir, yani:

$$\epsilon_i = \frac{dE_{total}}{dn_i} = \int \frac{dE_{total}dn(r)}{dn(r)dn_i} dr \quad (3.48)$$

3.7. Değiş Tokuş Enerjisi

3.7.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımında (Perdew ve Zunger, 1981 ; Ceperley ve Alder, 1980 ; Perdew ve Wang, 1992), $E_{XC}[n(r)]$ değeri, yoğunluğu $n(r)$ olan homojen bir elektron gazındaki bir elektronun değişim-korelasyon enerjisiyle yaklaşık olarak hesaplanır. Yani;

$$E_{XC}^{LDA}[n(r)] = \int E_{XC}(n(r))n(r)dr \quad (3.49)$$

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) fonksiyonu, çok sayıda sistem temel durum özellikleri çok iyi bir şekilde yeniden oluşturulur. Örneğin, yerel yoğunluk yaklaşımı, grup 4d ve 5d geçiş metallerinin kütle özelliklerini doğru bir şekilde tanımlar. Bununla

birlikte, yerel yoğunluk yaklaşımının yetersiz kaldığı durumlar da vardır. Örneğin yerel yoğunluk yaklaşımı demirin manyetik yapısını yanlış tahmin eder (Wang ve ark.1985; Leung ve ark.1991). Yerel yoğunluk yaklaşımı aynı zamanda yarı iletken malzemelerin bant aralığı hakkında da hatalı tahminlerde bulunur (Rinke ve ark. 2005; Grüning ve ark. 2006).

3.7.2. Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı

Uzun bir süre boyunca yerel yoğunluk yaklaşımı, elektronik yapı hesaplamalarında tercih edilen yöntem olarak kabul edildi. LDA'yı iyileştirmeye yönelik bir teknik, elektron gazının heterojenliğini hesaba katması gereken değişim- korelasyon fonksiyonuna yük yoğunluğu gradyanını dahil etmektir. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı, XC potansiyelinin hem yük yoğunluğunun (belirli bir konumdaki) hem de yük yoğunluğunun birinci derece gradyanının (aynı bölgedeki) bir fonksiyonu olduğu yöntemdir (Perdew ve ark.1992; Perdew ve ark.1996; Hammer ve ark. 1999).

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n \nabla n) \quad (3.50)$$

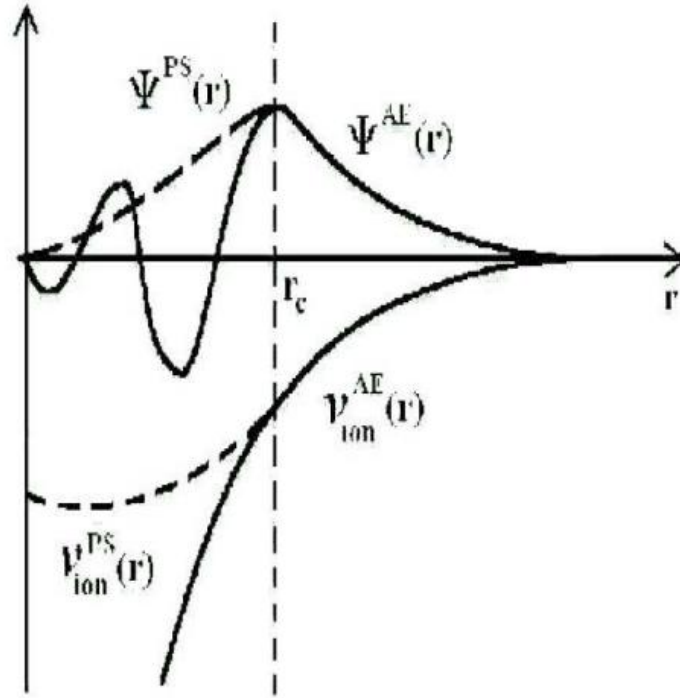
$E_{XC}^{GGA}[n]$ bir elektron gazının parçacık başına değişim korelasyon enerjisidir. Özellikle küçük moleküller için Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımıyla daha iyi toplam enerjiler elde edilir, ancak hesaplama açısından Yerel Yoğunluk Yaklaşımından daha fazla zaman alır. Genel olarak Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı, Yerel Yoğunluk Yaklaşımına göre aşağıdaki avantajlara sahiptir (Ozoliņš, ve Körling, 1993; Bultmark ve ark., 2008):

- Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı, hafif atomların, moleküllerin ve kümelerin temel durum özelliklerini geliştirir.
- Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı, üç boyutlu geçiş metallerinin manyetik özelliklerini doğru bir şekilde tahmin eder.

Yerel Yoğunluk Yaklaşımından daha iyi görünmesine rağmen Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımının birtakım dezavantajları vardır. (Manyali, 2012). Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı yöntemleri hidrojen bağımlı doğru şekilde ele alamaz. Genleşme ve bağların yumuşaması bu eksikliği göstermektedir (Proynov ve ark., 1995).

3.8. Pseudopotansiyel Yaklaşımı

Maddedeki elektronlar kabaca iki türe ayrılır: Kapalı iç atom kabuklarında yüksek oranda yoğunlaşan çekirdek elektronları ve çekirdeğin dışına uzanan değerlik elektronlarıdır. Çekirdek elektronlarının tamamı hesaplamaya dahil edilirse, değerlik ve çekirdek elektronları arasındaki ortogonaliteyi koruyan çekirdek bölgelerdeki salınımlar nedeniyle önemli sayıda temel fonksiyon gerekli olacaktır. Sonuç olarak, tüm elektron hesaplamaları, pratik olmayan çok büyük bir hesaplama maliyetine neden olur. Öte yandan, çekirdek elektronların elektronik yapısının çeşitli kimyasal ortamlarda çoğunlukla sabit kaldığı ve genel olarak minimum öneme sahip olduğu anlaşılabilir. Çekirdek elektronlarla ilgili zorluklar, pseudopotansiyel yaklaşım kullanılarak çözülebilir. Bu yöntemde, çekirdek alandaki iyonik potansiyel $V_{ion}(r)$, daha zayıf bir pseudopotansiyel $V_{ion}^{PS}(r)$ ile değiştirilir. Bu;



Şekil 3.3. Pseudopotansiyel kavramının şematik bir gösterimi

Düz çizgiler tüm elektron dalgafonksiyonunu, $\Psi^{AE}(r)$ iyonik potansiyelini, $V_{ion}^{AE}(r)$ iyonunu ile gösterilen kesik çizgiler pseudopotansiyeli, $\Psi^{PS}(r)$ tarafında karşılık gelen sözde dalgafonksiyonunu, $V_{ion}^{PS}(r)$ ile gösterir. Tüm nicelikler atom çekirdeğinden uzaklığın bir (r) fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Kesme yarıçapı r_c , ötesinde tüm elektronların ve sözde niceliklerin özdeş hale geldiği noktayı işaret eder.

Sözde dalga fonksiyonları $\Psi^{PS}(r)$ ve tüm elektron dalga fonksiyonları $\Psi^{EA}(r)$, seçilen bir kesme yarıçapı r_c dışında aynıdır ve bu nedenle aynı saçılma özelliklerini gösterir. Ancak $\Psi^{PS}(r)$, r_c içindeki salınımlara neden olan düğüm yapısından yoksundur. Pseudopotansiyel kavramının şematik gösterimi Şekil 3'de gösterilmektedir. r_c seçimi çok önemlidir. Genel olarak, daha büyük bir r_c , daha yumuşak bir pseudopotansiyel üretir ancak aynı zamanda daha az aktarılabildir. r_c 'nin nasıl seçileceği sorusunun net bir cevabı yoktur. Pratikte, herhangi bir açısal momentum için r_c , dalga fonksiyonunun en dıştaki düğümünden daha büyük olmalıdır. Genellikle, bir açısal momentum diğerlerinden daha serttir ve buna odaklanılmalı ve r_c 'si olabildiğince dışarıya doğru itilmelidir. Ayrıca farklı açısal momentumlar için r_c 'nin çok farklı olmamasına özen gösterilmelidir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarında kullanılan pseudopotansiyellerin çoğunluğu, radyal Schrödinger denkleminin kendi kendine tutarlı bir şekilde çözülmesiyle tüm elektron atomik hesaplamalarından elde edilir:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_l^{AE}(r) = \varepsilon_l \psi_l^{AE}(r) \quad (3.51)$$

Hartree ve değişim-korelasyon potansiyelleri sırasıyla $V_H(r)$ ve $V_{XC}(r)$ ile temsil edilirken $\psi_l^{AE}(r)$ ise 1 açısal momentum bileşenine sahip tüm elektron atomik dalga fonksiyonudur. Pseudopotansiyel daha sonra genel olarak aşağıdaki dört genel kriterin yerine getirilmesiyle hesaplanır:

- Değerlik sözde dalga fonksiyonu $\psi_l^{PS}(r)$ belirli bir kesme yarıçapı r_c dışında $\psi_l^{AE}(r)$ ile aynı olmalıdır.
- Her iki dalga fonksiyonu için r_c 'nin içerdiği yük aynı olmalıdır.

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{AE}(r)|^2 dr = 1 \quad (3.52)$$

Bu genellikle norm korunumu olarak bilinir.

- $\psi_l^{PS}(r)$ hiçbir düğüme sahip olmamalı ve birinci ve ikinci türevleri de dahil olmak üzere r_c 'de sürekli olmalıdır.
- Son olarak, tüm elektronların ve pseudopotansiyelin değerlik özdeğerleri eşdeğer olmalıdır.

Pseudopotansiyel tek bir şekilde oluşturulmaz; yukarıda belirtilen koşullar, psödo-dalga kapasitelerinin oluşması sırasında önemli miktarda serbestlik sağlar. Bu nedenle, psödo-potansiyelleri oluşturmak için çok sayıda farklı yöntem kullanılmaktadır. Belirli bir sözde dalga fonksiyonu oluşturulduktan sonra, iyonik sözde potansiyel, radyal Kohn-Sham denklemlerinin Eş. 3.51'in ters çevrilmesiyle belirlenir (Hamann ve ark., 1979; Bachelet ve ark., 1982);

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = \varepsilon_l - V_H^{PS}(r) - V_{XC}^{PS}(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\psi_l^{PS}(r)} \frac{d^2\psi_l^{PS}(r)}{dr^2} \quad (3.53)$$

Burada $V_H^{PS}(r)$ ve $V_{XC}^{PS}(r)$, sözde dalga fonksiyonlarından hesaplanır. Bu yöntemin bir sonucu olarak, her bir açıl momentum bileşeni l için ayrı bir psödotansiyel oluşturulmasıdır. Yarı-yerel formda, psödotansiyel operatörü $V^{PS}(r)$ şu şekilde ifade edilebilir:

$$V_{ion}^{PS}(r) = V_{loc}^{PS}(r) + \sum_l \delta V_l^{PS}(r) \hat{P}_l \quad (3.54)$$

Burada $V_{loc}^{PS}(r)$ yerel bir potansiyeldir ve \hat{P}_l yarı yerel $\delta V_l^{PS}(r)$ parçasının l . açıl momentum bileşenini yansıtır.

$$\delta V_l^{PS}(r) = V_{ion}^{PS}(r) - V_{loc}^{PS}(r) \quad (3.55)$$

Kleinman ve Bylander (Kleinman ve Bylander, 1982), yerel olmamanın açıl momentum bileşeniyle sınırlı olmaması ve aynı zamanda radyal bileşenin ayrı bir yerel olmayan forma dönüştürülmesi durumunda daha iyi verim elde edilebileceğini keşfettiler. Kleinman -Bylander tekniği yarı -yerel formu tamamen yerel olmayan $\delta V_{KB}^{PS}(r)$ formuna dönüştürür:

$$\delta V_{KB}^{PS}(r) = \sum_l \frac{|\delta V_l^{PS}(r) \varphi_l^0(r) \rangle \langle \varphi_l^0(r) \varphi_l^{PS}(r)|}{\langle \varphi_l^0(r) | \varphi_l^{PS}(r) | \varphi_l^0(r) \rangle} \quad (3.56)$$

Burada $\varphi_i^0(r)$, $\delta V_i^{PS}(r)$ ile hesaplanan atomik sözde dalga fonksiyonlarıdır. Kleinman -Bylander formu, sözde potansiyel hesaplamasında hesaplama kaynaklarını önemli ölçüde azaltır (Yi, 2009).

3.9. Quantum-Espresso Programı

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde düzlem dalga baz kümelerini ve sözde potansiyelleri kullanarak çok sayıda metal, yarı metal ve yalıtkanların kristal yapısını hesaplayan programdır. Program Baroni ve arkadaşları tarafından oluşturulmuştur (Borani ve ark., 1987; Uğur, 2004; Soyalp, 2006). Quantum-Espresso, temel durum enerjisinin ve tek elektron (K-S) orbitallerinin hesaplanmasında, ayrıca temel durum için Born-Oppenheimer yüzeyinde atomik kuvvetlerin, gerilimlerin, yapısal kararlılığın ve moleküler dinamik araştırmalarının hesaplanmasında kullanılır (Uğur, 2004; Soyalp, 2006). Bu program aşağıdaki alanlarda oldukça başarılı sonuçlar üretmektedir:

- Kararsız hücre moleküler dinamikleri çalışmaları,
- Herhangi bir genel dalga vektöründe fonon frekansı ve özvektör hesaplamaları,
- Metallerde elektron-fonon katsayısı hesaplamaları,
- Gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabiti hesaplamaları
- Üçüncü dereceden harmonik olmayan fonon ömrü hesaplamalarıdır (Uğur, 2004; Soyalp, 2006).

Ek olarak, bu program, Bravais örgü ve grup simetrisi belirtilen periyodik bir kristalin elektronik bant yapısını, yük yoğunluğunu ve temel durum toplam enerjisini hesaplar. Bunu hem klasik (Hamann-SchlüterChiang) hem de Ultrasoft (Vanderbilt) pseudopotansiyellerini kullanarak yapar. Bu program, periyodik örgü merkezleri ve diğer değerlik elektronları tarafından üretilen potansiyeldeki bir değerlik elektronu için K-S denklemlerini kendi kendine tutarlılıktan çözer. Özdeğer problemi, K-S denklemlerinin sınırlı orbitallere sahip bir düzlem dalga temel setine genişletilmesiyle basitleştirilir ve bu da iteratif teknik kullanılarak çözülür (Uğur, 2004; Soyalp, 2006). Quantum-Espresso, katının toplam enerjisini, yük yoğunluğunu ve nokta grubu simetrisini hesaplamak için gereken işlem miktarını en aza indirir. Yapısal (örgü sabitleri, hacim modülü ve elastik sabitler) ve dinamik (fonon frekansları) özellikler, yapısal faz geçişleri ve katı üzerindeki basınç etkileri bu miktarların hesaplanması yoluyla tanımlanabilir (Uğur, 2004; Soyalp, 2006). Hesaplamalarda, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı kullanılarak deneysel bir parametreye ihtiyaç duyulmadan değişim enerjisi tanımlanır. Bu yöntemin sonuçları

metalik ve kovalent sistemler için oldukça elverişlidir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisindeki formülasyonunda, dış potansiyelin $V_{dış}(\vec{r})$ olduğu K-S denklemleriyle etkileşime giren bir elektronik sistemin toplam enerjisi aşağıdaki gibidir:

$$E_{tot} = -\frac{1}{2}\sum_i \int \psi_i^*(\vec{r})\nabla^2 \psi_i(\vec{r})d\vec{r} + \int n(\vec{r})V_{dış}(r)d\vec{r} + \frac{1}{2}\int \frac{n(\vec{r})\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r})\varepsilon_{dt-e}(n(\vec{r}))d\vec{r} \quad (3.57)$$

$n(\vec{r})$ olarak gösterilen elektronik yük yoğunluğudur. ε_{dt-e} olarak bilinen değişim korelasyon enerjisi, Yerel Yoğunluk Yaklaşımındaki yoğunluğun bir fonksiyonudur. Bu formülde, K-S denklemleri $\psi_i(\vec{r})$ ile çarpılır.

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2}\int \frac{n(\vec{r}')n(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r})\left(\varepsilon_{dt-e}(n(\vec{r})) - \mu(n(\vec{r}))\right) d\vec{r} \quad (3.58)$$

Bir elektron için Schrödinger denklemi, $\psi_i(\vec{r})$ için K-S denklemleriyle aynıdır. Bu durumda, dış potansiyel, diğer tüm denklemlerin çözümlerinin öz uyum (SC) ifadesine bağlıdır. Bu denklemlerin çözümlerini belirlemek için iterasyon kullanılır. İterasyon keyfi olarak seçilen bir iç potansiyel $V_{gir}^0(\vec{r})$ ile başlar ve sonraki prosedür uygulanır (Uğur, 2004; Soyaloğlu, 2006).

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{gir}^{(n)}(\vec{r})\right]\psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{(n)}\psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \quad (3.59)$$

$$n^n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i^{(n)}(\vec{r})|^2 \quad (3.60)$$

$$V_{çik}^n(\vec{r}) = V_{dış}(\vec{r}) + \int \frac{n^{(n)}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{dış}(n^{(n)}(\vec{r})) \quad (3.61)$$

Bu çözümlerden yeni bir başlangıç potansiyeli V_{gir} üretilir. V_{SCF} ifadesi, potansiyel $V_{gir}=V_{çik}$ a eşdeğer olan öz-tutarlılık potansiyelini yaklaşık olarak belirlemek için kullanılır. En basit iterasyon $V_{gir}^{n+1} = V_{çik}^n$ eşit olduğu zamandır. Bu nedenle, sorun öngörülemez hale gelir ve kendi içinde tutarlı olmayan bir çözüm elde edilir. Giriş ve çıkış potansiyellerinin birleştirilmesi en iyi sonuçları verir:

$$V_{gir}^{n+1} = (1 - \beta)V_{gir}^{+(n)} + \beta V_{çik}^n \quad (3.62)$$

Bu bağlamda β , 0 ile 1 arasında bir sayısal değerdir. Küçük sistemler için, bu parametrenin yüksek bir değerde (yaklaşık 0,7) tutulması önerilir. Bununla birlikte, yakınsamanın zor olduğu durumlarda, daha düşük bir değer seçilebilir (Baroni ve ark., 1987; Uğur, 2004).

3.9.1. Quantum-Espresso Programının Kod Yapısı

K-S denklemleri, hücre başına n elektrona sahip N hücreden oluşan periyodik bir sistem için öz-uyum (SC) döngüsünün her yinelemesinde sabit bir potansiyelde çözümlenir. Bu sorun, sonlu bir baz kümesinde bir özdeğer problemine dönüştürülebilir. Quantum-Espresso kodlarının bir parçası olarak periyodik bir kristali tarif eder:

n_{typ} : Kristal yapıdaki çeşitli tiplerdeki atomların sayısı,

nat : Birim hücredeki atomların sayısı,

Ω : Birim hücrenin hacmi

\vec{R} : Örgü vektörü

Bir değerlik yükü $Z_{\mu(s)}$ ve PP ile karakterize edilir (Uğur, 2004; Soyalp, 2006).

Bloch teoremi, elektronik durumların Brillouin bölgesi içindeki k -vektörlerine göre sınıflandırılmasını sağlar. n_{pw} : düzlem dalgaların sayısını ifade eder. Kesme kinetik enerjisi (E_{cut}) ve kullanılan düzlem dalgalar (PW)'ler arasındaki ilişki $\frac{1}{2}|k + G|^2 \leq E_c$ şeklindedir. Dalga fonksiyonunun büyüklüğü burada E_{cut} ile sınırlandırılmıştır. K-S denkleminin çözümü, verilen bir k için n_{pw} boyutlu özdeğer denkleminin çözümüne eşdeğerdir. n_{pw} , k 'nin bir fonksiyonudur, çünkü E_{cut} k 'de otonom olarak belirlenir (Uğur, 2004; Soyalp, 2006). Yük yoğunluğu n r , değeri belirlemek için her yinelemede çeşitli noktalarda toplanır. Özel noktalar tekniği bu yöntemin adıdır. Başlangıç Brillouin bölgesindeki tüm bölgelerin yük yoğunlukları, aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi anti-simetrik.

$$n(\vec{r}) = \sum_{k \in IBZ} \sum_v \omega_{\vec{k}} |\psi_v(\vec{r}; \vec{k})|^2 \quad (3.63)$$

Bu durumda Brillouin bölgesi, içindeki noktaların toplam sayısına eşittir ve $\omega_{\vec{k}}$ şeklinde yazılır. Simetrileştirme işleminin gerçekleştirilmesiyle;

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{N_S} \sum_{m=1}^{N_S} n((s^m)^{-1}\vec{r} - f^m) \quad (3.64)$$

elde edilir. Kristalin örgü grubunun N_S simetrik operatörleri ($s^m | f^{m\uparrow}$) ile gösterilir. Yük yoğunluğunu belirlemenin etkili bir yöntemi hızlı fourier dönüşümünü (HFG) kullanmaktır. Buradaki işlemi yapmak için \vec{G} uzayında;

$$\vec{G}_{m_1 m_2 m_3} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (3.65)$$

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

$$m_1 = -\frac{N_1}{2}, \dots, \frac{N_1}{2}, \quad m_2 = -\frac{N_2}{2}, \dots, \frac{N_2}{2}, \quad m_3 = -\frac{N_3}{3}, \dots, \frac{N_3}{3} \quad (3.66)$$

şeklindedir. Gerçek uzayda bir örgü noktasının şekli birim hücrenin boyutu;

$$\sigma_{m_1 m_2 m_3} = \frac{m_1 - 1}{N_1} \vec{a}_1 + \frac{m_2 - 1}{N_2} \vec{a}_2 + \frac{m_3 - 1}{N_3} \vec{a}_3 \quad (3.67)$$

belirlenir.

$$m_1 = 1, \dots, N_1; \quad m_2 = 1, \dots, N_2; \quad m_3 = 1, \dots, N_3 \quad (3.68)$$

şeklindedir. Gerçek uzay ile ters uzay arasında bir ilişki N_1, N_2 ve N_3 tam sayıları ile kurulur. \vec{G} uzayında $f(m_1, m_2, m_3) = f(\vec{G}_{m_1 m_2 m_3})$ noktaları üzerinde belirli bir fonksiyon şeklinde tanımlanır. Bu fonksiyonu elde etmek için 3 boyutlu Fourier geçişleri (3D-HFG);

$$f(m_1 m_2 m_3) = \sum_{\ell_1} \sum_{\ell_2} \sum_{\ell_3} f(\ell_1, \ell_2, \ell_3) e^{i2\ell_1 m_1 / N_1} e^{i2\ell_2 m_2 / N_2} e^{i2\ell_3 m_3 / N_3} \quad (3.69)$$

kullanılabilir. Bu Fourier geçişleri kullanılarak ters uzaydaki $\psi_v(m_1, m_2, m_3, \vec{k})$ örgülerindeki $\psi(k)$ K-S orbitallerinde yük yoğunluğu hesaplanır. (İyigör, 2011) Bir HFG

daha sonra bir Fourier dönüşümünün uygulanmasıyla düzlemsel uzaya dönüştürür. Bu şekilde, toplam yük ve dalga fonksiyonunun karesi hesaplanır (Uğur, 2004; Soyalp, 2006).

Quantum-Espresso programı herhangi bir dosyadan giriş değerlerini okuyarak ek parametreler hesaplar. Bu parametreler düz ve ters örgüler, \vec{k} vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan parametrelerden oluşur. Hartree değişim potansiyeli, düşük bir kesme enerjisindeki Hamiltonian'dan türetilir. Bu süreç, varsayılan herhangi bir ilk dalga fonksiyonunu üretir. Bu ön hazırlık, potansiyel en aza indirilene kadar öz-uyum döngüsünün tekrarlanmasıyla takip edilir. Her yinelemede, toplam enerji hesaplanır. C-bantları, köşegenleştirmek için yinelemeli olarak *cgter* işlemi kullanır. Bu işlemden sonra, $H\psi$ 'yi hesaplamak için h-psi işlemi çağrılır. Öz durum potansiyeli, K-S dalga fonksiyonları ve bunların öz değerleri, daha ileri analiz için bir son işlem adımı olarak diske yazılır (Uğur, 2004; Soyalp, 2006).

3.10. Thermo_pw

Thermo_pw, malzeme özelliklerinin paralel ve/veya otonom hesaplanmasını kolaylaştırmak için temel motor olarak Quantum ESPRESSO (QE) rutinlerini kullanan bir Fortran sürücüsüdür. En sık karşılaşılan görevler için Quantum ESPRESSO iş akışının alternatif bir organizasyonunu sunar ve mümkün olduğunda asenkron görüntü paralelleştirmesini kullanır. Ek olarak, kod, kullanıcı tarafından sağlanan girdi bilgilerinin miktarını azaltmak için tasarlanmış bir ön işleme araçları koleksiyonunun yanı sıra deneyle doğrudan karşılaştırılabilir grafikler oluşturmak için tasarlanmış bir son işleme araçları koleksiyonu içerir (Dal Corso, 2014).

3.11. Elastik Sabit

Birim hücrenin deformasyonu, bir kristalin elastik sabitlerini belirlemek için Bravais örgü vektörleri $R' = (a', b', c')$ tarafından üretilir. Bu, bozulmamış $R = (a, b, c)$ nin bir gerilim matrisi ile değiştirilmesiyle elde edilir (Materials Design Kullanım Kılavuzu, 2012).

$$R' = R \begin{pmatrix} 1 + e_{xx} & \frac{1}{2}e_{xy} & \frac{1}{2}e_{xz} \\ \frac{1}{2}e_{yx} & 1 + e_{yy} & \frac{1}{2}e_{yz} \\ \frac{1}{2}e_{zx} & \frac{1}{2}e_{zy} & 1 + e_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.70)$$

Deformasyon sonucunda kristalin toplam enerjisi değişir. Birim hacim başına, bu enerji;

$$U = \frac{E_{tot} - E_0}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (3.71)$$

olarak yazılabilir. Gerilmemiş örgünün toplam enerjisi E_0 , hacmi V_0 ve elastik sabitler matrisi C_{ij} 'dir (Materials Design Kullanım Kılavuzu, 2012).

i ve j 1'den 6'ya kadar uygulandığında $\{xx, yy, zz, yz, xz, xy\}$ şeklinde toplam 36 elastik sabit üretilir. Ancak elastik sabitlerin sayısı kristalin simetrisine bağlı olarak 21 adet ile sınırlıdır. Bunlar aşağıdaki gibidir: Triklirik için 21, monoklinik için 13, ortorombik için 9, tetragonal ve rhombohedral için 6 veya 7, hekzagonal için 5 ve kübik için 3 adettir (Materials Design Kullanım Kılavuzu, 2012).

3.11.1. Elastik sabitlerinin hesaplanması

Kübik sistemler için sadece üç bağımsız elastik sabit vardır: C_{11} , C_{12} ve C_{44} . Burada Eşitlik 3.2'deki matris elemanları $e_{xx} = e$ değerine sahipse ve diğer tüm elemanlar sıfır olursa, enerji değişimi $U = C_{11} \frac{e^2}{2}$ ile temsil edilir. Bu, bağımsız değişken C_{11} 'in tanımlanmasını sağlar. $U = C_{44} \frac{e^2}{2}$ bağımsız kararlılığa sahip C_{44} belirlenmesi için; $e_{yz} = e_{zy} = \frac{e}{2}$ alınıp diğerleri sıfır olarak alınırsa belirlenir. Kübik yapı için bulk modülü, $U = \frac{Be^2}{2}$ gerilim alanı ile düzgün sıkıştırma altında $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = e$ ile belirlenir. Gerilime alanı $e_{zz} = e$; $e_{xx} = e_{yy} = -\frac{e}{2}$ ile $U = 3C' \frac{e^2}{2}$ şeklinde ifade edilen kayma modülünü hesaplamak için kullanılabilir. Sonuç olarak, sonraki iki eşitlik kullanılarak C_{12} belirlenir.

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{12}) \quad (3.72)$$

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (3.73)$$

Her iki denklemin kullanılması, hesaplamının kesinliğini doğrulamak için farklı bir yöntem sunar. Simetrinin genel tanımı, toplam enerjinin hesaplanması ve elastik sabitlerin belirlenmesi Le Page ve Saxe'nin (Le Page ve Saxe, 2001; Le Page ve Saxe, 2002) çalışmalarından yararlanılmaktadır.

3.11.2. Voigt-Reuss-Hill metot

Bir polikristal boyunca homojen gerilme altında ortalama polikristal modülleri, gerçek etkin elastik modüllerin üst ve alt sınırları olan Voigt ve Reuss sınır değerleridir (Wu ve ark., 2007). Mekanik olarak kararlı malzemelerin bulk ve kayma modüllerini belirlemek için aşağıdaki eşitlikler kullanıldı: Voigt ve Reuss sınır değerleri bu denklemlerde sırasıyla V ve R alt simgeleriyle gösterilir (Voigt, 1928; Reuß, 1929).

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + C_{12}}{3} \quad (3.74)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (3.75)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12})4C_{44}} \quad (3.76)$$

Polikristalin elastik modüllerinin hesaplanmasında Voigt ve Reuss sınır değerlerinin aritmetik ortalaması sıklıkla kullanılır. Polikristal bulk modülü ve izotropik kesme modülleri, Voigt-Reuss-Hill (VRH) (Hill, 1952) yaklaşımı kullanılarak; Young modülü, Poisson oranı, ortamdaki ses hızları ve Debye sıcaklığı dahil olmak üzere polikristallerin diğer elastik özelliklerini hesaplamak için kullanılabilir. Bu tezde, VRH yaklaşımı, aşağıdaki eşitlikler kullanılarak polikristal elastik modüllerini hesaplamak için kullanılmıştır.

Bir malzemenin basınç altında hacim değişimine karşı direnci, bulk modülü (B) ile ölçülür. Bu, katı malzemelerin sertliğini belirten kritik bir parametredir (Nye, 1985).

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (3.77)$$

Kesme modülü (Shear, G), malzemenin yatay kuvvetlere karşı direncini veya kesme kuvvetleri altındaki esnekliğini yansıtan bir ölçümdür. Sonuç olarak, kesme modülü, izotropik bulk modülünden daha doğru bir sertlik gösterir.

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (3.78)$$

Bir malzemenin uygulanan bir kuvvete tepki olarak elastik deformasyonu *Young modülü (E)* ile ölçülür. Malzeme ne kadar sertse, Young modülü değeri o kadar büyüktür.

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (3.79)$$

Poisson oranı (σ), bir malzemedeki enine deformasyonun boyuna deformasyona oranıdır. Ayrıca kovalent bağlanma derecesinin bir ölçüsü olarak da işlev görür (Pugh, 1954). Poisson oranı kovalent malzemeler için yaklaşık 0,1 ve iyonik malzemeler için yaklaşık 0,25'tir. Merkezi kuvvetler için en düşük ve en yüksek sınır değerleri sırasıyla 0,25 ve 0,5'tir.

$$\sigma = \frac{1}{2} \left[\frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G} \right] \quad (3.80)$$

Aşağıdaki eşitlikler (Materials Design Kullanım Kılavuzu, 2012; Özışık, 2011), katı malzemenin enine (V_l), boyuna (V_t) ve ortalama (V_m) ses hızlarını belirlemek için kullanılır.

$$v_1 = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}}, \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3.81)$$

3.11.3. Termal genleşme, Debye sıcaklığı ve ısı sığası

Sıcaklık, elastik sabitlerin ab initio hesaplamalarında sifıra sınırlandırılmıştır. Harmonik bir örgünün ortalama örgü parametrelerinin ve elastik sabitlerinin sıcaklıktan

etkilenmediği yaygın olarak kabul edilmektedir. Tersine, termal genişleme katsayısının hesaplanması, anharmonik davranışta sıfır sıcaklıktaki elastik sabitlerden biraz daha zordur. Sonuç olarak, 1928'de Grüneisen manuel hesaplamaya alternatif bir yöntem önerdi (Grüneisen, 1926). Yine de günümüzde DFT'nin kullanımıyla Grüneisen'in araştırmasını uygulamak mümkündür.

Grüneisen teorisini tam olarak uygulamak için, fonon frekanslarının türevlerini fonon spektrumu ve malzemenin hücre parametrelerine göre değerlendirmek gerekir. Bununla birlikte, daha düşük bir teori seviyesinde olan Grüneisen-Debye yaklaşımı, elastik sabitler kullanılarak termal genişleme katsayısının hesaplanmasını sağlar. Kübik metaller için gereken tek şey Grüneisen sabiti γ_G 'nin eklenmesidir. γ_G parametresi için uygun bir yaklaşımla (Mayer ve ark., 2003) aşağıdaki eşitlik 3.82 elde edilir:

$$E(V) = \frac{BV_0}{\frac{5}{6} - \gamma_G} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{5}{6} - \gamma_G} \left(\ln \frac{V}{V_0} - \frac{5}{6} - \gamma_G\right) + E_\infty \quad (3.82)$$

Bununla birlikte, bu eşitliğin hesaplanması yüksek düzeyde hassasiyet ve özen gerektirir. Elastik sabitlerin yardımıyla eşitlik 3.75' den elde edilen ses hızı v_m , γ_G elde edildikten sonra Debye sıcaklığını hesaplamak için gereklidir. Debye sıcaklığı θ_D ; eşitlik 3.14'deki gibi ifade edilir:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 q}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (3.83)$$

Bu bağlamda, Plank ve Boltzmann sabitleri sırasıyla V_0 hacim \hbar ve k_B ile gösterilir ve q birim hücredeki atom sayısıdır. Aşağıdaki eşitlik, özgül ısı sığası sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanabilir (Mayer ve ark., 2003).

$$C_{V(T)} = 9qk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} X^4 \frac{\exp X}{(\exp X - 1)^2} dx \quad (3.84)$$

Ek olarak, lineer genişleme katsayısı α_L , aşağıdaki eşitlikle bulunabilir (Ashcroft ve Mermin, 1976 - Materials Design Kullanım Kılavuzu, 2012).

$$a_L(T) = \frac{1}{3} \gamma_G \frac{C_V(T)}{BV_0} \quad (3.85)$$

3.12. Termodinamik Fonksiyonlar

Ab initio fonon hesaplamaları $T = 0$ K ile sınırlı olduğundan, kristallerin termodinamik özellikleri fononların yardımıyla kapsamlı bir şekilde araştırılabilir (Özışık, 2012).

Termodinamik fonksiyonlar, fononların durum yoğunluğu yöntemini kullanarak iç enerji, serbest enerji, entropi, ısı kapasitesi ve termal yer değiştirmelerini hesaplamak için kullanılabilir. Belirli atomların ve polarizasyon yönlerinin her bir termodinamik fonksiyona katkıları, durumların kısmi fonon yoğunluğu kullanılarak hesaplanabilir. Fononların akustik modlarının termodinamik fonksiyonlar üzerinde etkisi vardır. Düşük ve yüksek sıcaklık limitlerinin düzenlenmesi tavsiye edilir. Bu denklemlerin kısa bir tartışması bu bölümde verilecektir (Materials Design Kullanım Kılavuzu, 2012).

Her bir ilkel birim hücre için, harmonik yaklaşımda fononları kullanarak sıcaklığa bağlı iç enerji (Eşitlik 3.86), serbest enerji (Eşitlik 3.87), entropi (Eşitlik 3.88) ve ısı kapasitesi (Eşitlik 3.89) ifadelerini hesaplamak için aşağıdaki eşitlikler (Parlinski, 2008; Materials Design Kullanım Kılavuzu, 2012) kullanılabilir.

$$E = \frac{1}{2} r \int_0^{\infty} g(w) (\hbar w) \cot h \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) dw \quad (3.86)$$

$$F = r k_B T \int_0^{\infty} g(w) \ln \left[2 \sinh \frac{\hbar w}{2k_B T} \right] dw \quad (3.87)$$

$$S = r k_B \int_0^{\infty} g(w) \left\{ \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) \left[\cot h \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \left(\frac{-\hbar w}{k_B T} \right) \right] \right\} dw \quad (3.88)$$

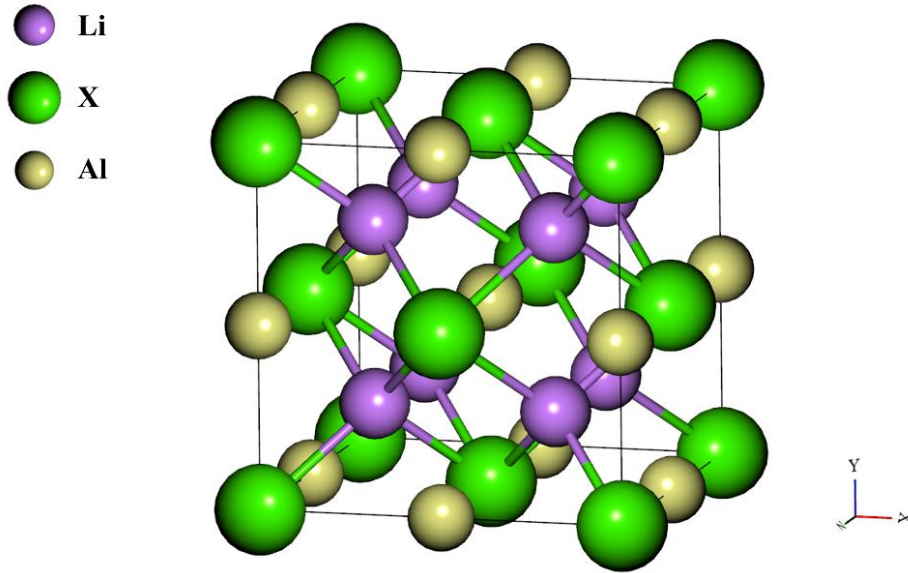
$$C_v = r k_B \int_0^{\infty} g(w) \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right)^2 \frac{\exp \left(\frac{\hbar w}{k_B T} \right)}{\left[\exp \left(\frac{\hbar w}{k_B T} \right) - 1 \right]^2} dw \quad (3.89)$$

Burada eşitliklerde; r birim hücrenin serbestlik derecesi, \hbar Planck sabiti, T sıcaklık ve k_B Boltzmann sabiti olarak kullanılmıştır (İyigör, 2016).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında yapılan tüm hesaplamalar Quantum Espresso paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Giannozzi ve ark., 2009; Giannozzi ve ark., 2017). Elektron değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini tanımlamak için Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) çerçevesinde Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli tercih edilmiştir (Perdew ve ark., 1996). Düzlem dalga tabanlı hesaplamalarda, kesme enerjisi alt sınırı 40 Ry, üst sınırı ise 400 Ry olarak belirlenmiştir. Toplam enerji hesaplamalarında 10^{-8} eV hassasiyetine kadar yakınsama sağlanmıştır. Elektronik yapı hesaplamalarında, Methfessel-Paxton smearing yöntemi kullanılmış ve smearing parametresi 0.01 Ry olarak seçilmiştir (Methfessel ve Paxton, 1989). Brillouin bölgesinin entegrasyonu için Monkhorst-Pack yöntemi kullanılarak $12 \times 12 \times 12$ k-noktası ağı oluşturulmuştur (Monkhorst ve Pack, 1976). Titreşim özelliklerinin belirlenmesinde, sekiz farklı dinamik matris için $4 \times 4 \times 4$ q-noktası ağı seçilmiştir. Ayrıca, elastik ve termodinamik özellikleri hesaplamak için Quantum Espresso paket programı içerisinde yer alan thermo_pw modülü kullanılmıştır (Dal Corso, 2016).

4.1. Li_2XAl (X=Be, Mg ve Ca) Alaşımlarının Yapısal Özellikleri



Şekil 4.1. Li_2XAl (X=Be, Mg ve Ca) alaşımlarının Fm-3m uzay grubundaki kristal yapısı

Fm-3m uzay grubunda kristalleşen Li_2XAl (X = Be, Mg ve Ca) alaşımlarında atomların Wyckoff pozisyonları ve kristal koordinatları şu şekildedir: X atomu 4a (0, 0,

0), Li atomu 8b (0.25, 0.25, 0.25) ve Al atomu 4c (0.50, 0.50, 0.50) konumlarında yer almaktadır. Bu yapı, Şekil 1’de gösterilmektedir. Bu alaşımların yapısal özellikler kapsamında yapılan hesaplamalarında oluşturulan kristal yapıları için denge durumundaki toplam enerjinin minimum olduğu örgü sabiti değeri hesaplandı ve Tablo 1’de verildi. Hesaplanan örgü sabitleri (a_0), literatürdeki farklı çalışmalarla karşılaştırılmış ve genel olarak iyi bir uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Li_2BeAl için elde edilen $a_0 = 5.932 \text{ \AA}$ değeri, QE-PBE-HSE (5.950 \AA) ve OQMD-VASP (5.870 \AA) verileriyle büyük ölçüde uyumludur. Benzer şekilde, Li_2MgAl için hesaplanan $a_0 = 6.511 \text{ \AA}$, OQMD-VASP (6.419 \AA) sonucu ile yaklaşık %1,4’lük küçük bir fark göstermektedir. Li_2CaAl alaşımı için bulunan $a_0 = 6.945 \text{ \AA}$ değeri, MP-VASP (6.970 \AA) ve OQMD-VASP (6.864 \AA) değerleri ile yüksek derecede tutarlıdır. Farklı yöntemlerin kullanılması, uygulanan değişik DFT fonksiyonelleri ve hesaplama parametreleri nedeniyle küçük farklılıklar beklenen bir durumdur. Ancak, genel olarak hesaplanan örgü sabitlerinin literatürdeki verilerle büyük ölçüde uyumlu olduğu ve çalışmanın güvenilir sonuçlar sunduğu söylenebilir.

Tablo 4.1. Li_2XAl (X=Be, Mg ve Ca) alaşımlarının Fm-3m uzay grubundaki örgü sabitleri (a_0).

Alaşımlar	Referanslar	a_0 (\AA)
Li_2BeAl	Bu Çalışma	5.932
	QE-PBE-HSE ¹ (F-43m)	5.950
	OQMD-VASP ²	5.870
Li_2MgAl	Bu Çalışma	6.511
	OQMD-VASP ²	6.419
Li_2CaAl	Bu Çalışma	6.945
	MP-VASP ³	6.970
	OQMD-VASP ²	6.864

¹ Mahmoudi ve ark., 2024

² Saal ve ark., 2013; Kirilin ve ark., 2015

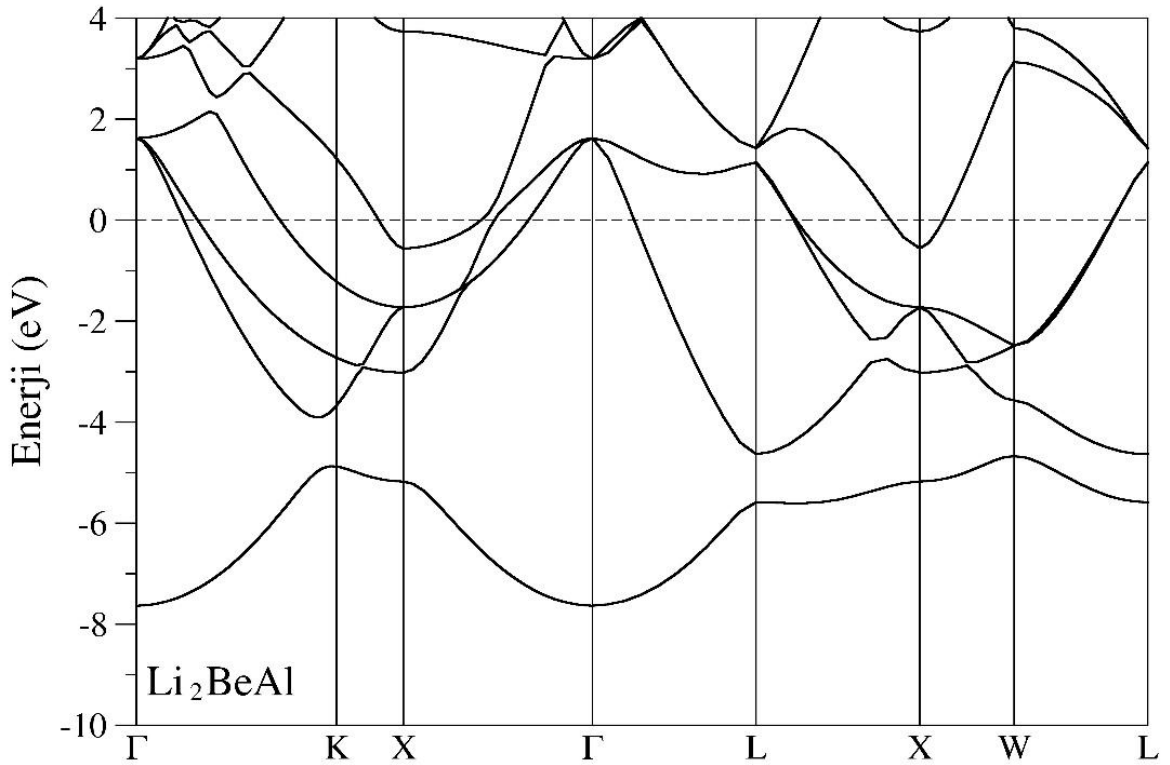
³ Jain ve ark., 2013; Materials Project. (2025).

4.2. Li_2XAl (X=Be, Mg ve Ca) Alaşımlarının Elektronik Özellikleri

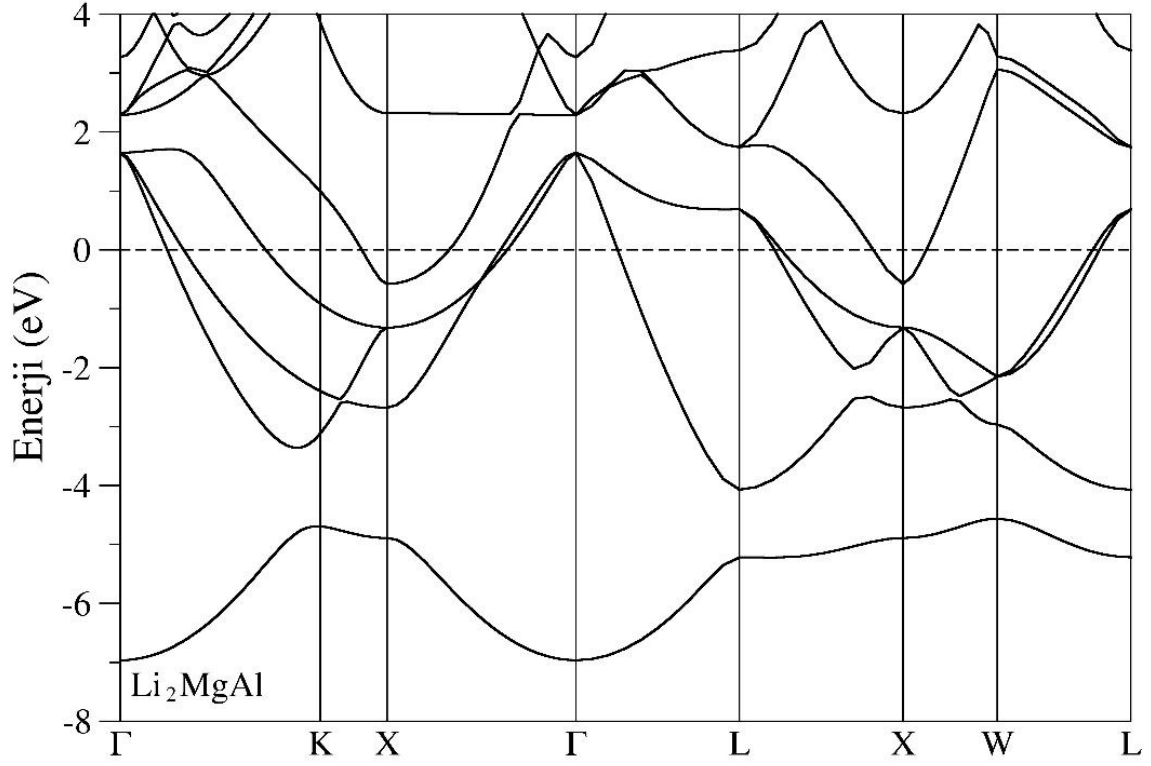
Li_2XAl (X = Be, Mg, Ca) alaşımlarının elektronik özellikleri, bant yapısı ve toplam/kısmi durum yoğunluğu (DOS) hesaplamaları ışığında incelenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda her üç alaşımın da metalik karakter gösterdiği tespit edilmiştir. Elektronik bant yapıları (Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4), Fermi seviyesini kesen bantların varlığını ortaya koyarak bu malzemelerin elektriksel iletkenliklerinin yüksek olduğuna işaret etmektedir. Bant yapılarında gözlenen önemli bant eğimleri, elektron hareketliliğinin yüksek olduğuna ve bu malzemelerin iyi birer iletken olduklarına işaret etmektedir. Düşük eğimli veya düzleşen bantlar görülmediği için, elektronların etkin

kütlelerinin düşük olduğu ve iletim yeteneklerinin güçlü olduğu söylenebilir. Durum yoğunluğu hesaplamaları (Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7) da bu bulguları desteklemektedir; Fermi seviyesinde belirgin bir durum yoğunluğu gözlemlenmesi, iletim bantlarının dolu olduğunu ve elektron taşıyıcı yoğunluğunun yüksek olduğunu göstermektedir.

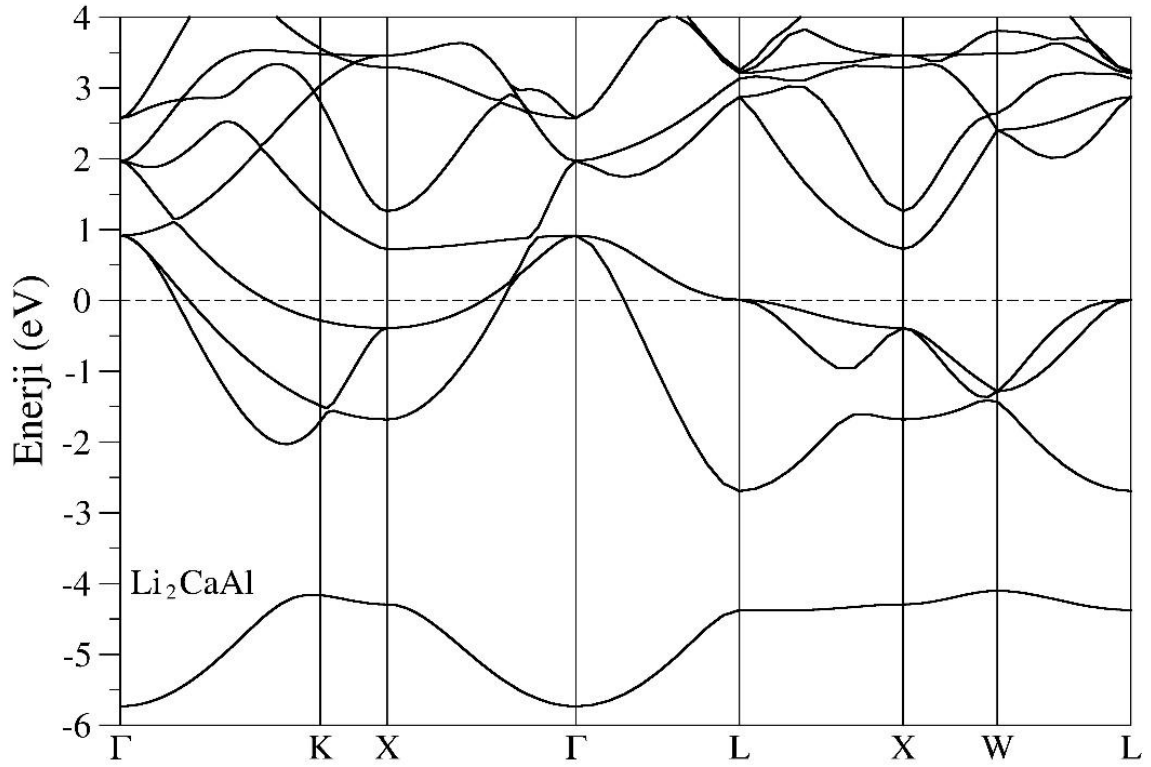
Ayrıca, hesaplamalar bu alaşımların toplam manyetik momentlerinin sıfır olduğunu göstermiştir, bu da bu yapıların manyetik olmayan malzemeler olarak sınıflandırılmasını sağlamaktadır.



Şekil 4.2. Li₂BeAl Heusler alaşımlarının yüksek simetri yönelimleri boyunca elektronik bant eğrileri.



Şekil 4.3. Li₂MgAl Heusler alaşımının yüksek simetri yönelimleri boyunca elektronik bant eğrileri.



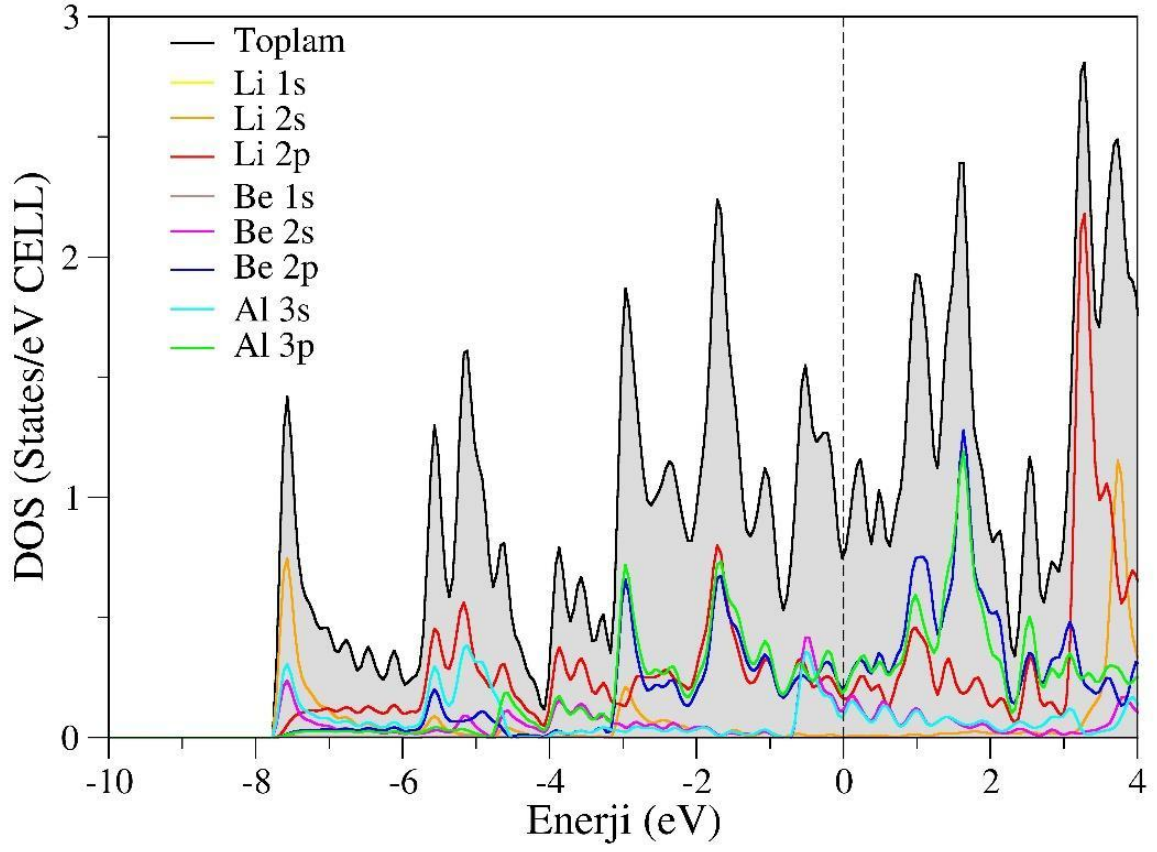
Şekil 4.4. Li₂CaAl Heusler alaşımının yüksek simetri yönelimleri boyunca elektronik bant eğrileri.

Kısmi durum yoğunluğu analizlerine (Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7) göre, Al ve X (Be, Mg, Ca) atomlarının elektronik bant yapısına önemli katkılar sunduğu belirlenmiştir. Li atomlarının katkısı göreceli olarak daha az olup, temel olarak Al ve X atomlarının orbitalleri iletim bantlarında etkin rol oynamaktadır. X atomunun (Be, Mg, Ca) s-orbitalleri daha düşük enerjilerde yer almakta olup, Be ve Mg için p-orbitali Ca için d-orbitali Fermi seviyesi civarında daha büyük bir katkı sunmaktadır. Al atomlarının s ve p-orbitalleri bant yapısına önemli katkılar sağlarken, p-orbitalleri iletim bantlarının belirli bölgelerinde yoğunluk oluşturmaktadır. Bu veriler, iletimde belirli atomik orbitallerin baskın rol oynadığını ve malzemelerin elektronik yapılarının detaylı olarak incelenmesinin, uygulama alanlarının belirlenmesi açısından kritik olduğunu göstermektedir.

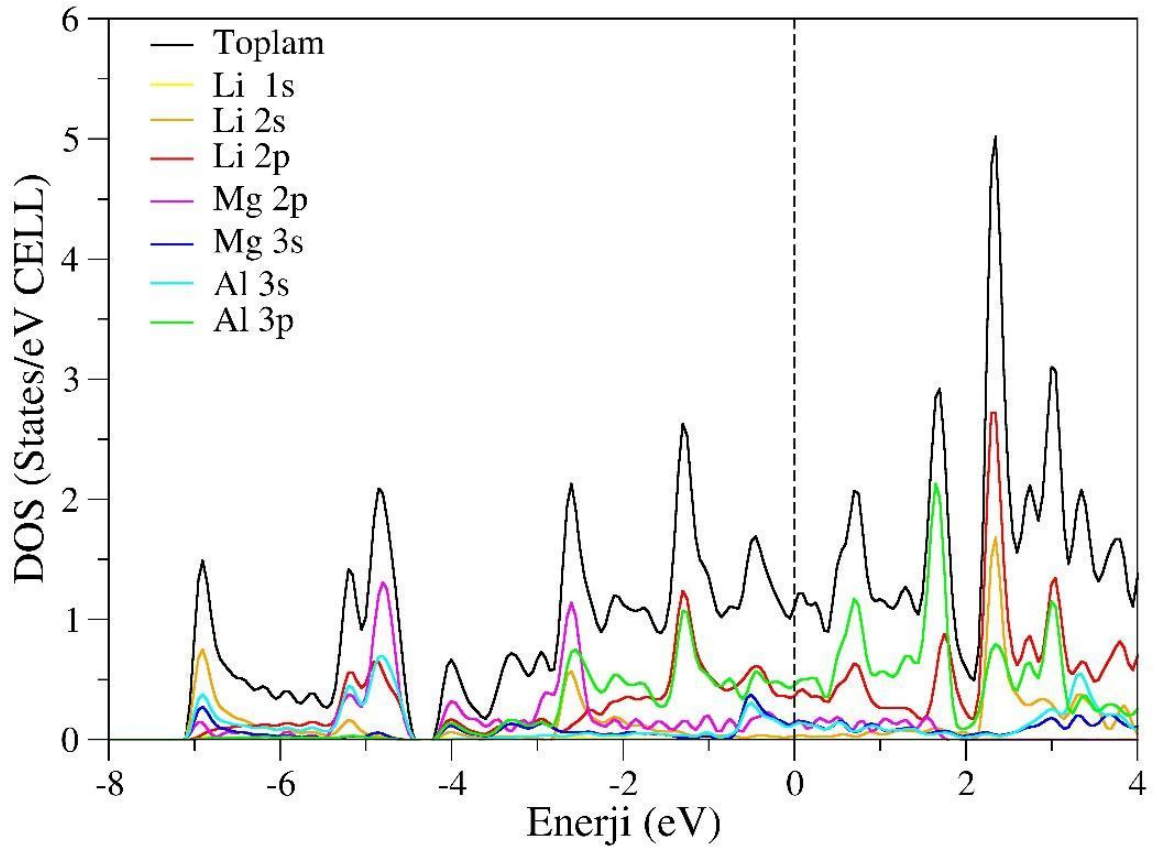
Bu çalışmanın bulguları, Li_2XAl ($X=Be, Mg, Ca$) alaşımlarının yüksek iletkenlik gösteren malzemeler olarak potansiyel uygulamaları olabileceğini göstermektedir. Metalik karakterleri nedeniyle bu alaşımlar, termoelektrik cihazlar, batarya elektrotları ve elektronik bileşenlerde iletken malzeme olarak değerlendirilebilir. Elektronik bant yapılarında gözlemlenen yüksek eğimli bantlar ve Fermi seviyesinde bulunan yoğunluk, bu malzemelerin yüksek elektron hareketliliğine sahip olduğunu ve düşük elektrik direncine sahip potansiyel adaylar olduğunu göstermektedir.

Li_2XAl ($X=Be, Mg, Ca$) alaşımlarının metalik doğası ve yüksek iletkenlikleri, çeşitli endüstriyel ve teknolojik uygulamalar için potansiyel taşımaktadır. Bu alaşımların aşağıdaki alanlarda kullanımı uygun olabilir:

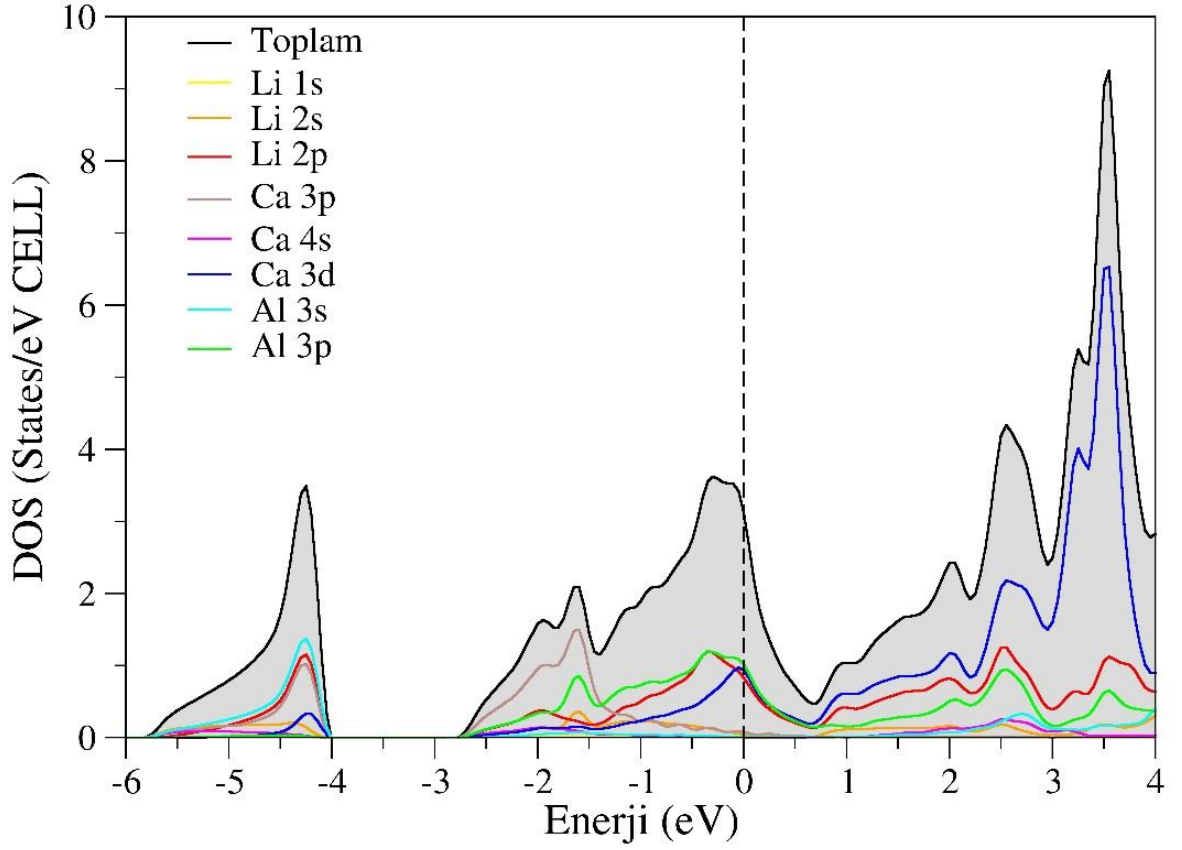
- *Elektronik ve Yüksek Performanslı Malzemeler:* Yüksek elektrik iletkenliği sayesinde entegre devrelerde, mikro elektronik bileşenlerde ve yüksek hassasiyetli sensörlerde kullanılabilir.
- *Batarya Teknolojileri:* Lityum içeriği nedeniyle, bu alaşımlar lityum-iyon bataryaların anot veya katot malzemeleri olarak değerlendirilebilir.
- *Termoelektrik Cihazlar:* Yüksek elektriksel iletkenliği ve muhtemel uygun termoelektrik özellikleri ile termoelektrik jeneratörler ve soğutma sistemlerinde kullanılabilir.
- *Havacılık ve Uzay Sanayi:* Hafif ve dayanıklı yapıları sayesinde, havacılık ve uzay sanayisinde yapısal malzemeler olarak potansiyel taşıyabilir.
- *Enerji Depolama ve Dönüşüm Teknolojileri:* Yenilenebilir enerji sistemlerinde iletken malzeme olarak kullanım potansiyeli bulunmaktadır.



Şekil 4.5. Li_2BeAl Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4.6. Li_2MgAl Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4.7. Li_2CaAl Heusler alaşımlarının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.

4.3. Li_2XAl (X=Be, Mg ve Ca) Alaşımlarının Mekanik Özellikleri

Mekanik özellikler, bir malzemenin yapısal dayanıklılığı ve uygulama potansiyeli açısından kritik bir rol oynar. Bu nedenle, Li_2XAl (X=Be, Mg, Ca) alaşımlarının elastik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Hesaplanan elastik sabitler (C_{11} , C_{12} , C_{44}) Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Li_2XAl (X=Be, Mg ve Ca) alaşımlarının elastik sabitleri (C_{ij} ; GPa).

Alaşımlar	Referanslar	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Li_2BeAl	Bu Çalışma	50.14	43.80	73.37
Li_2MgAl	Bu Çalışma	47.04	28.01	48.85
Li_2CaAl	Bu Çalışma	42.48	24.27	22.34

Elastik sabitlerin pozitif değerler alması, bu alaşımların mekanik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Born kararlılık kriterlerine (Born ve ark., 1955) göre, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$ ve $C_{11} - C_{12} > 0$ koşullarını sağlamaları, bu alaşımların elastik olarak kararlı olduklarını doğrulamaktadır.

Elastik sabitler arasındaki farklılıklar, alaşımların atomik yapısı ve bağlanma kuvvetleriyle ilişkilendirilebilir. C_{11} değeri, malzemenin tek eksenli gerilmeye karşı dayanıklılığını belirler ve en yüksek değere sahip olan Li_2BeAl (50.14 GPa), diğer iki

alaşıma göre daha sert bir yapı sergilemektedir. C_{12} değeri, izotropik gerilmeye karşı malzemenin verdiği tepkiyi ifade eder ve en düşük değer Li_2CaAl için hesaplanmıştır (24.27 GPa), bu da onun daha yumuşak bir yapıda olduğunu göstermektedir.

C_{44} kayma modülüyle ilişkilidir ve malzemenin kayma gerilmelerine karşı direncini gösterir. En yüksek C_{44} değerine sahip olan Li_2BeAl (73.37 GPa), kayma dayanımının da en yüksek olduğu alaşımdır. Buna karşın, Li_2CaAl en düşük kayma dayanımına sahiptir (22.34 GPa), bu da onu daha kolay deformasyona uğrayabilen bir malzeme yapmaktadır. Bu değerler genel olarak incelendiğinde, Li_2BeAl 'in en sert ve rijit malzeme olduğu, Li_2CaAl 'in ise en esnek ve mekanik dayanımı en düşük alaşım olduğu görülmektedir.

Tablo 4.3. Li_2XAl (X=Be, Mg ve Ca) alaşımlarının bulk modülü (B ; GPa), kayma modülü (G ; GPa), young modülü (E ; GPa), B/G oranı, poisson oranı (σ), anizotropi faktörü (A) ve ortalama ses hızı (v_m : m/s).

Alaşımlar	Referanslar	B	G	E	B/G	σ	A	v_m
Li_2BeAl	Bu Çalışma	45.91	26.37	61.72	1.74	0.17	5.79	3641
Li_2MgAl	Bu Çalışma	34.35	25.77	61.03	1.33	0.18	1.28	4211
Li_2CaAl	Bu Çalışma	30.34	15.58	39.88	1.95	0.28	0.61	3422

Hesaplanan bulk modülü (B), kayma modülü (G) ve Young modülü (E) değerleri Tablo 4.3'te sunulmuştur. Bulk modülü, bir malzemenin hacimsel sıkıştırmaya karşı direncini ifade ederken, kayma modülü malzemenin kesme gerilmelerine karşı gösterdiği direnci belirtmektedir. Bu parametreler malzemelerin mekanik özelliklerini ve uygulamalardaki davranışlarını anlamamızda kritik öneme sahiptir. Elde edilen değerler incelendiğinde, Li_2BeAl alaşımının en yüksek bulk modülüne ($B = 45.91$ GPa) sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, Li_2BeAl 'in sıkıştırma gerilmelerine karşı diğer alaşımlardan daha dayanıklı olduğunu ve daha sert bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Böylece, Li_2BeAl hacimsel olarak deformasyona karşı diğer alaşımlara göre daha dirençli bir malzeme olarak öne çıkmaktadır. Buna karşılık, Li_2CaAl alaşımının bulk modülü ($B = 30.34$ GPa) en düşük değere sahiptir; bu da daha yumuşak ve elastik bir yapı sergilediğini işaret etmektedir. Bu bulgu, Li_2CaAl 'in yüksek esneklik gerektiren uygulamalarda avantaj sağlayabileceğini göstermektedir.

Young modülü (E), bir malzemenin rijitliğini belirleyen önemli bir parametredir. Young modülü (E) açısından bakıldığında, Li_2BeAl ve Li_2MgAl alaşımlarının değerlerinin sırasıyla 61.72 GPa ve 61.03 GPa olarak birbirine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Bu, her iki alaşımın da oldukça rijit olduğunu ifade eder. Bu iki alaşımın nispeten yüksek değeri, yapısal dayanıklılık gerektiren uygulamalarda tercih edilebileceğini düşündürmektedir. Ancak, Li_2CaAl alaşımının Young modülü değeri (E

= 39.88 GPa) daha düşük olup, bu durum malzemenin rijitlik açısından diğer alaşımlardan daha zayıf olduğunu göstermektedir. Yüksek rijitlik yerine esneklik gerektiren durumlar için Li_2CaAl 'in daha uygun bir seçim olacağı söylenebilir.

Poisson oranı (σ) incelendiğinde, Li_2CaAl alaşımının 0.28 ile en yüksek değere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum, malzemenin plastik deformasyona karşı duyarlılığını artırmaktadır. Genel olarak $\sigma < 0.3$ olan malzemeler kırılğan (brittle) olarak kabul edilirken, $\sigma > 0.3$ olan malzemeler sünek (ductile) olarak sınıflandırılır. Çalışmada incelenen üç alaşımın $\sigma < 0.3$ değerine sahip olması, bunların büyük ölçüde kırılğan malzemeler kategorisinde yer aldığını göstermektedir. Li_2CaAl 'in görece daha yüksek Poisson oranı, kırılğanlık sınırlarına yakın bir yapıya sahip olduğunu ve belirli durumlarda süneklik gösterebileceğini düşündürmektedir. Ayrıca, Poisson oranı atomik bağlar hakkında da bilgi verir; kovalent malzemeler için bu değer yaklaşık 0.1, iyonik malzemeler için ise 0.25 civarındadır (Haines ve ark., 2001). Buna göre, Li_2BeAl ve Li_2MgAl alaşımlarında kovalent karakter baskınken, Li_2CaAl 'de iyonik karakter daha belirgindir. Bu sonuçlar, Cauchy basıncı ($\text{CP} = C_{12} - C_{44}$) değerleriyle de uyumludur; negatif CP değerleri kovalent bağları, pozitif CP değerleri ise iyonik bağları destekler (Feng ve Cui, 2014), böylece elde edilen Poisson oranı ve Cauchy basıncı sonuçları birbirini doğrular.

B/G oranı, malzemelerin sünek veya kırılğan karakterini anlamamız açısından önemli bir göstergedir. Pugh kriterine (Pugh, 1954) göre, B/G oranı 1.75'in üzerinde olan malzemeler sünek, 1.75'in altında olanlar ise kırılğan kabul edilir. Bu bağlamda, Li_2CaAl alaşımının 1.95 gibi yüksek bir B/G oranına sahip olması, diğer alaşımlara kıyasla daha sünek bir karakter taşıdığını ortaya koymaktadır. Buna karşın, Li_2BeAl ($B/G = 1.74$) ve özellikle Li_2MgAl ($B/G = 1.33$) daha kırılğan bir yapı sergilemektedir. Bu sonuç, Li_2CaAl 'in sünek malzemeler arasında yer aldığını, diğerlerinin ise kırılğan bir karaktere daha yakın olduğunu göstermektedir.

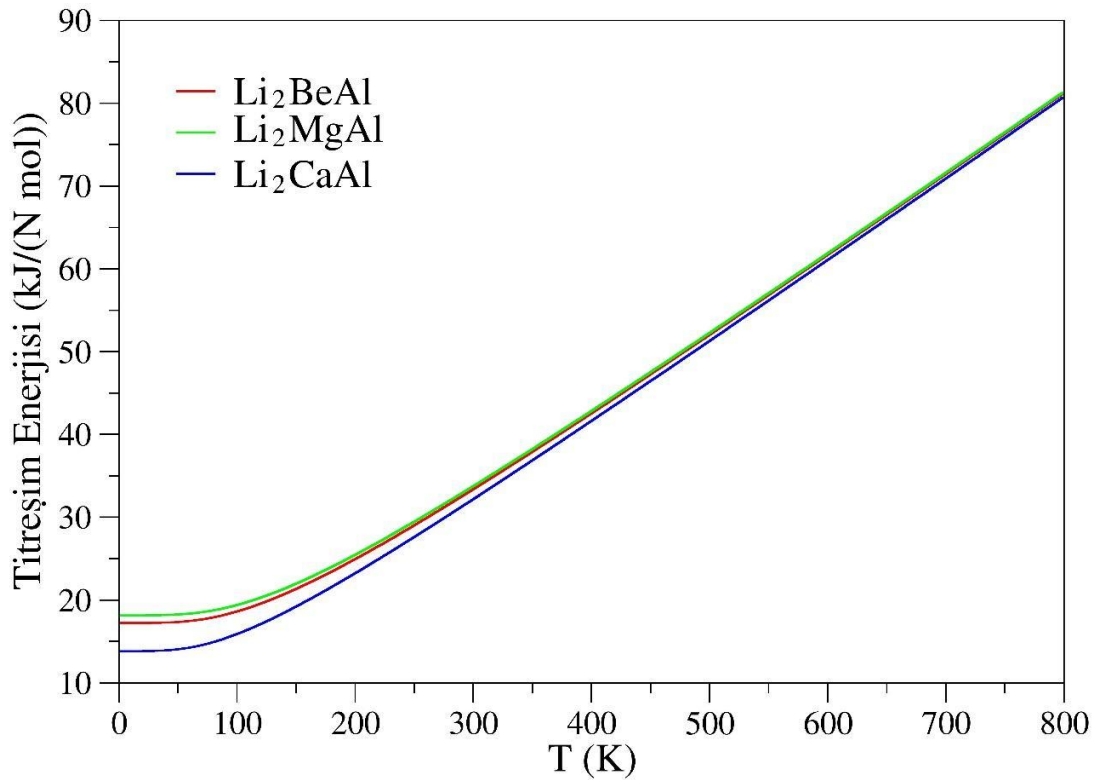
Anizotropi faktörü (A), malzemenin izotropik veya anizotropik karakterini değerlendirmek için kullanılan bir parametredir. $A = 1$ olması malzemenin izotropik, $A \neq 1$ olması ise anizotropik olduğunu gösterir. Hesaplanan A değerleri incelendiğinde, özellikle Li_2BeAl 'in ($A = 5.79$) yüksek anizotropiye sahip olduğu görülmektedir. Buna karşılık Li_2MgAl ve Li_2CaAl alaşımlarının anizotropi faktörleri sırasıyla 1.28 ve 0.61 dir. Ses hızları (v_m) açısından, Li_2MgAl alaşımı 4211 m/s ile en yüksek ortalama ses hızına sahiptir. Bu, malzemenin elastik dalgaları daha hızlı iletildiğini ve yapısal olarak daha rijit olduğunu ifade etmektedir. Li_2BeAl ($v_m = 3641$ m/s) ve Li_2CaAl ($v_m = 3422$ m/s) ise

sırasıyla daha düşük ses hızı değerleriyle Li_2MgAl 'i takip etmektedir. Li_2CaAl 'in daha düşük ses hızı, daha esnek bir yapıya işaret etmektedir.

Sonuç olarak, Li_2BeAl en rijit ve yüksek mekanik dayanım gösteren alaşım iken, Li_2CaAl daha sünek ve daha düşük rijitliğe sahip bir malzeme olarak öne çıkmaktadır. Li_2XAl ($\text{X}=\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$) alaşımlarının mekanik özellikleri göz önünde bulundurulduğunda, yüksek mekanik dayanım gerektiren uygulamalar için Li_2BeAl 'in, süneklik gerektiren uygulamalar için ise Li_2CaAl 'in daha uygun olduğu söylenebilir.

4.4. Li_2XAl ($\text{X}=\text{Be}, \text{Mg}$ ve Ca) Alaşımlarının Termodinamik Özellikleri

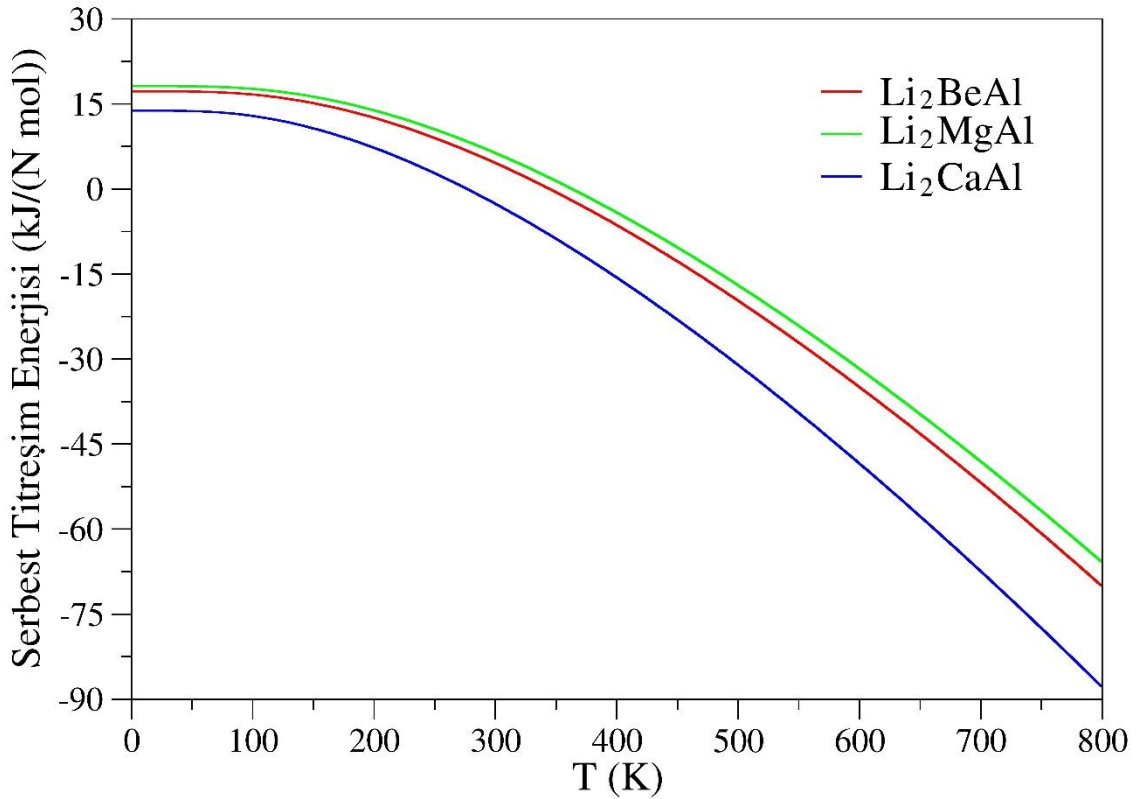
Li_2XAl alaşımlarının termodinamik özellikleri titreşim enerjileri (Şekil 4.8), serbest titreşim enerjileri (Şekil 4.9), entropiler (Şekil 4.10) ve ısı sığaları (Şekil 4.11) üzerinden değerlendirilmiştir. Şekiller, sıcaklık değişiminin bu özellikler üzerindeki etkisini açıkça göstermektedir.



Şekil 4.8. Li_2XAl ($\text{X}=\text{Be}, \text{Mg}$ ve Ca) alaşımlarının titreşim enerjilerinin sıcaklık ile değişimi.

Titreşim enerjilerinin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde (Şekil 4.8), alaşımların titreşim enerjilerinin sıcaklık artışıyla birlikte sürekli bir yükselme eğilimi sergilediğini göstermektedir. Bu durum, atomların kinetik enerjisinin sıcaklıkla arttığını ve kristal yapı içindeki bağ kuvvetlerinin enerjinin yükselmesine karşı belirli bir direnç sunduğunu ifade

etmektedir. Düşük sıcaklık aralığında (0–100 K), alaşımlar arasında belirgin farklar gözlemlenmektedir. Bu bölgede Li_2CaAl alaşımı diğerlerine kıyasla daha düşük titreşim enerjisi sergilerken, Li_2BeAl ve Li_2MgAl alaşımları daha yüksek değerlere sahiptir. Bu durum, Ca elementinin diğer elementlere göre daha ağır olmasından kaynaklanmaktadır. Ağır atomlar daha düşük frekanslı titreşim modlarına sahiptir ve düşük sıcaklıklarda daha az enerjiye sahiptirler. Be ve Mg gibi daha hafif atomlar ise daha yüksek frekanslı titreşim modları içerdiğinden, düşük sıcaklıkta daha fazla enerjiye sahip olmaktadır. Yaklaşık 400 K'den sonra tüm alaşımların titreşim enerjileri birbirine yaklaşmakta ve sıcaklıkla birlikte neredeyse doğrusal bir artış göstermektedir. Bu sıcaklık aralığında yüksek enerjili fonon modlarının büyük ölçüde uyarılması nedeniyle sistemlerin titreşimsel davranışları birbirine benzemeye başlamaktadır.



Şekil 4.9. Li_2XAl (X=Be, Mg ve Ca) alaşımlarının serbest titreşim enerjilerinin sıcaklık ile değişimi.

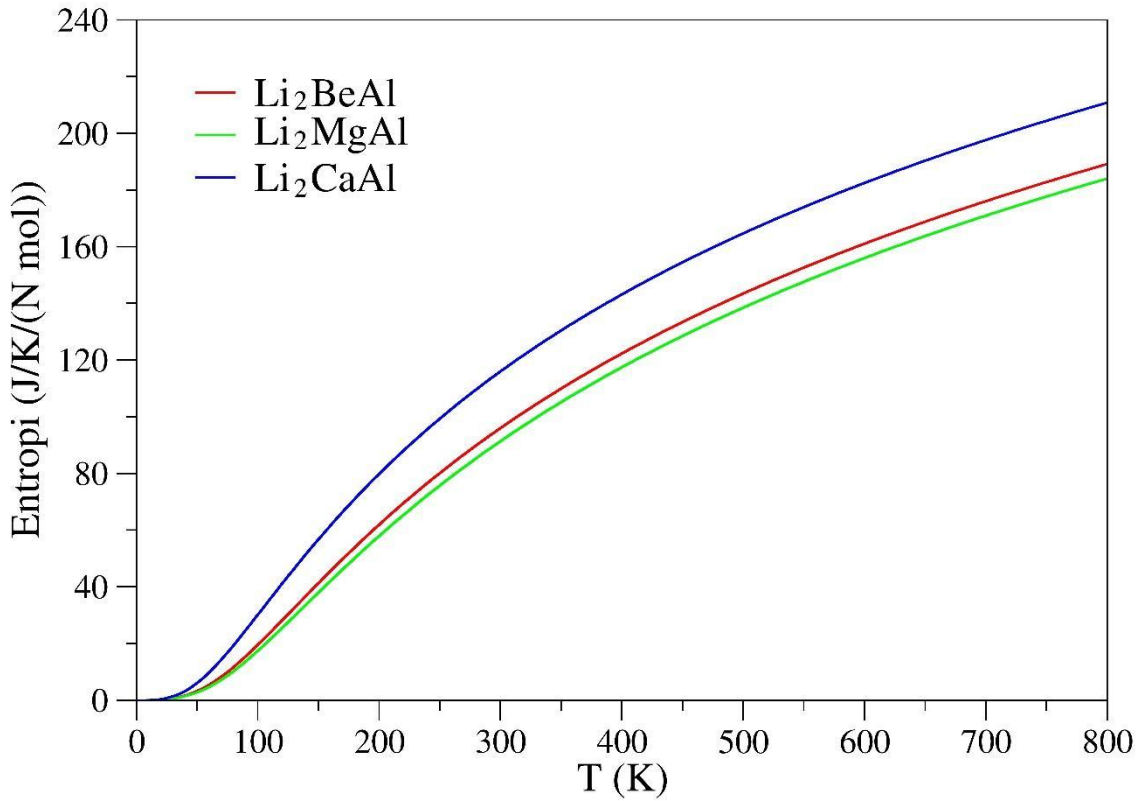
Serbest titreşim enerjilerinin sıcaklıkla değişimine bakıldığında, sıcaklık arttıkça serbest titreşim enerjilerinin azalma eğiliminde olduğunu ortaya koymaktadır. Bu azalma, alaşımların termodinamik kararlılığının sıcaklıkla değiştiğini ve entropik etkilerin bu davranış üzerinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Li_2CaAl alaşımının serbest

enerji düşüşü diğerlerine göre daha hızlıdır, bu da yüksek sıcaklıklarda daha az kararlı bir yapıya sahip olabileceğini düşündürmektedir.

Şekil 4.10'da Li_2BeAl , Li_2MgAl ve Li_2CaAl alaşımlarının 0-800 K sıcaklık aralığındaki entropi değişimleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Grafik incelendiğinde, tüm alaşımlar için sıcaklık arttıkça entropinin de arttığı gözlemlenmektedir. Bu durum, termodinamiğin temel ilkeleriyle uyumludur; çünkü sıcaklık artışı, sistemdeki mikroskobik düzenlerin sayısını artırarak düzensizliği ve dolayısıyla entropiyi yükseltmektedir. Düşük sıcaklıklarda (0-100 K), entropideki artış daha belirgin bir şekilde görülmekte, yüksek sıcaklıklara (yaklaşık 600 K ve sonrası) çıkıldıkça ise artış eğrisi yavaşlamaktadır. Bu durum, sistemin yüksek sıcaklıklarda mikroskobik düzen açısından daha doymuş hale gelmesiyle açıklanabilir. Üç alaşım arasında karşılaştırma yapıldığında, Li_2CaAl alaşımının tüm sıcaklık aralığında en yüksek entropi değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bunu sırasıyla Li_2BeAl ve Li_2MgAl alaşımları izlemektedir. Li_2MgAl alaşımı ise en düşük entropi değerlerini göstermektedir. Bu farklılık, alaşımlarda yer alan metal atomlarının (Be, Mg, Ca) kütleleri, iyonik yarıçapları ve bağlanma özellikleriyle ilişkilendirilebilir. Özellikle Ca atomunun daha büyük iyonik yarıçapı ve daha yüksek atomik kütlesi, yapıda daha fazla titreşim moduna ve dolayısıyla entropik katkıya neden olabilmektedir. Bu bağlamda, Li_2CaAl alaşımının daha yüksek bir yapısal düzensizliğe sahip olduğu ve bu nedenle daha büyük entropi değerleri gösterdiği düşünülmektedir. Sonuç olarak, bu üçlü alaşım sisteminde metal atomunun türü, entropik davranışı önemli ölçüde etkilemektedir.

Şekil 4.11'de, Li_2BeAl , Li_2MgAl ve Li_2CaAl alaşımlarının 0-800 K sıcaklık aralığında sabit hacimdeki molar ısı sığası (C_v) değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmektedir. Grafikte tüm alaşımlar için C_v 'nin sıcaklıkla birlikte arttığı ve yaklaşık 400 K sonrasında doymuşluğa ulaştığı görülmektedir. Bu davranış, katıların termal özelliklerinin açıklanmasında yaygın olarak kullanılan Debye modeli ile uyumludur. Düşük sıcaklıklarda sınırlı sayıda fonon modu uyarılabildiğinden ısı sığası düşük kalmakta; ancak sıcaklık arttıkça daha fazla titreşim modu uyarılabilmekte ve bu da C_v değerinin artmasına neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise tüm fonon modları uyarıldığı için C_v değeri sabitlenmektedir. Hesaplanan Debye sıcaklıkları sırasıyla Li_2MgAl için 485.249 K, Li_2BeAl için 460.581 K ve Li_2CaAl için 369.664 K'dır. En yüksek Debye sıcaklığına sahip olan Li_2MgAl alaşımı, düşük sıcaklıklarda daha yavaş bir C_v artışı sergilemekte ve bu da sistemin daha rijit bir örgü yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Alaşımlar karşılaştırıldığında, Li_2CaAl alaşımının tüm sıcaklık aralığı

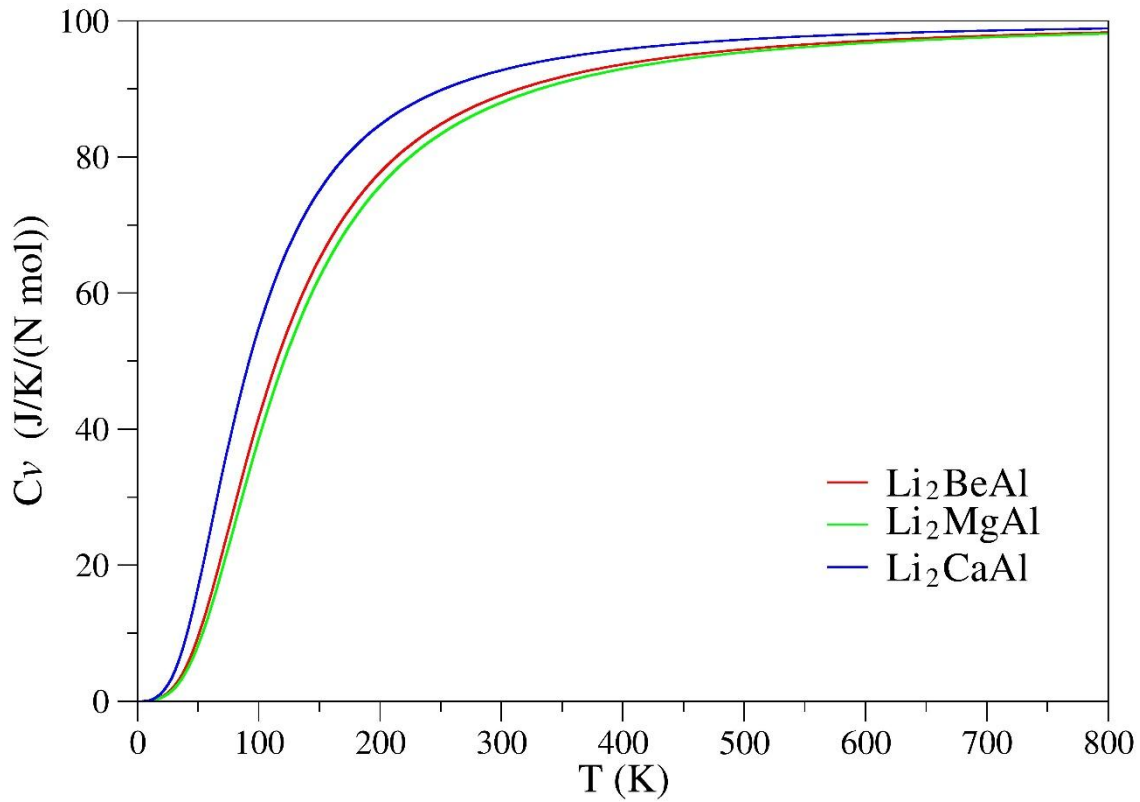
boyunca en yüksek ısı sığası değerlerine sahip olduğu, bunu sırasıyla Li_2BeAl ve Li_2MgAl alaşımlarının takip ettiği gözlemlenmektedir. Bu farklılıklar, alaşımı oluşturan metallerin atomik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Özellikle Ca elementinin yüksek atomik kütlesi ve büyük iyonik yarıçapı, yapıda daha düşük frekanslı fonon modlarının oluşmasına neden olabilir. Bu da sistemin daha geniş bir titreşimsel durum yelpazesine sahip olmasını ve dolayısıyla daha yüksek bir ısı sığasına ulaşmasını sağlar. Diğer yandan, Mg ve Be gibi daha hafif atomlara sahip alaşımlarda fonon frekansları daha yüksektir, bu nedenle termal uyarım daha sınırlı olur ve C_v daha düşük seviyelerde kalır. Sonuç olarak, Li_2XAl ($X = \text{Be}, \text{Mg}$ ve Ca) alaşımlarının termal özellikleri üzerinde metal türünün belirleyici bir etkisi olduğu ve bu etkinin ısı sığası gibi termodinamik parametreler üzerinden açıkça izlenebildiği anlaşılmaktadır. Bu bulgular, malzemelerin termal kararlılığı ve yüksek sıcaklık performanslarına yönelik değerlendirmelerde dikkate alınması gereken önemli parametrelerdir.



Şekil 4.10. Li_2XAl ($X=\text{Be}, \text{Mg}$ ve Ca) alaşımlarının entropilerinin sıcaklık ile değişimi.

Yapılan analizler sonucunda, alaşım sistemlerinde yer alan metalin türünün termodinamik özellikler üzerinde belirleyici olduğu görülmektedir. Atomik kütle, bağ kuvvetleri ve fonon modlarının dağılımı, sistemin entropi, ısı sığası ve titreşim enerjisi gibi özelliklerine doğrudan etki etmektedir. Bu tür bilgiler, ilgili alaşımların yüksek

sıcaklık uygulamaları, termal kararlılık ve enerji depolama kapasiteleri açısından değerlendirilmesinde önemli rol oynamaktadır.

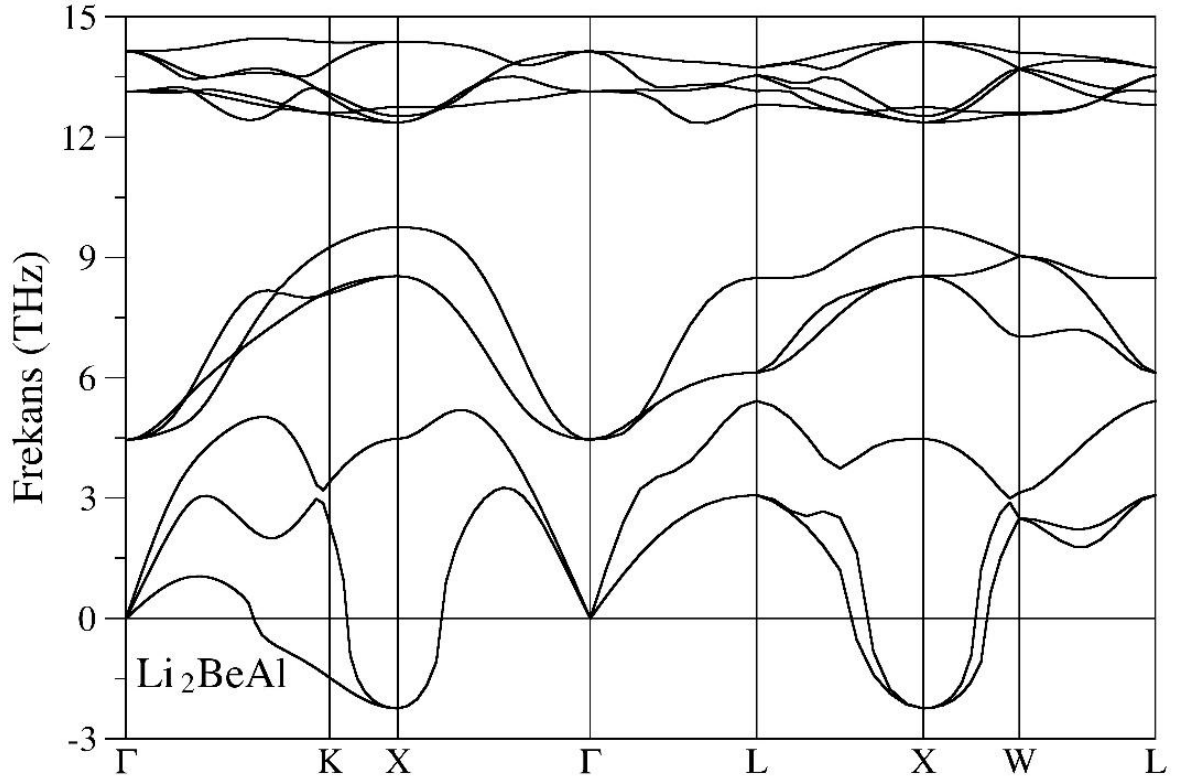


Şekil 4.11. Li_2XAl ($\text{X}=\text{Be}$, Mg ve Ca) alaşımlarının ısı sığalarının sıcaklık ile değişimi.

4.5. Li_2XAl ($\text{X}=\text{Be}$, Mg ve Ca) Alaşımlarının Titreşim Özellikleri

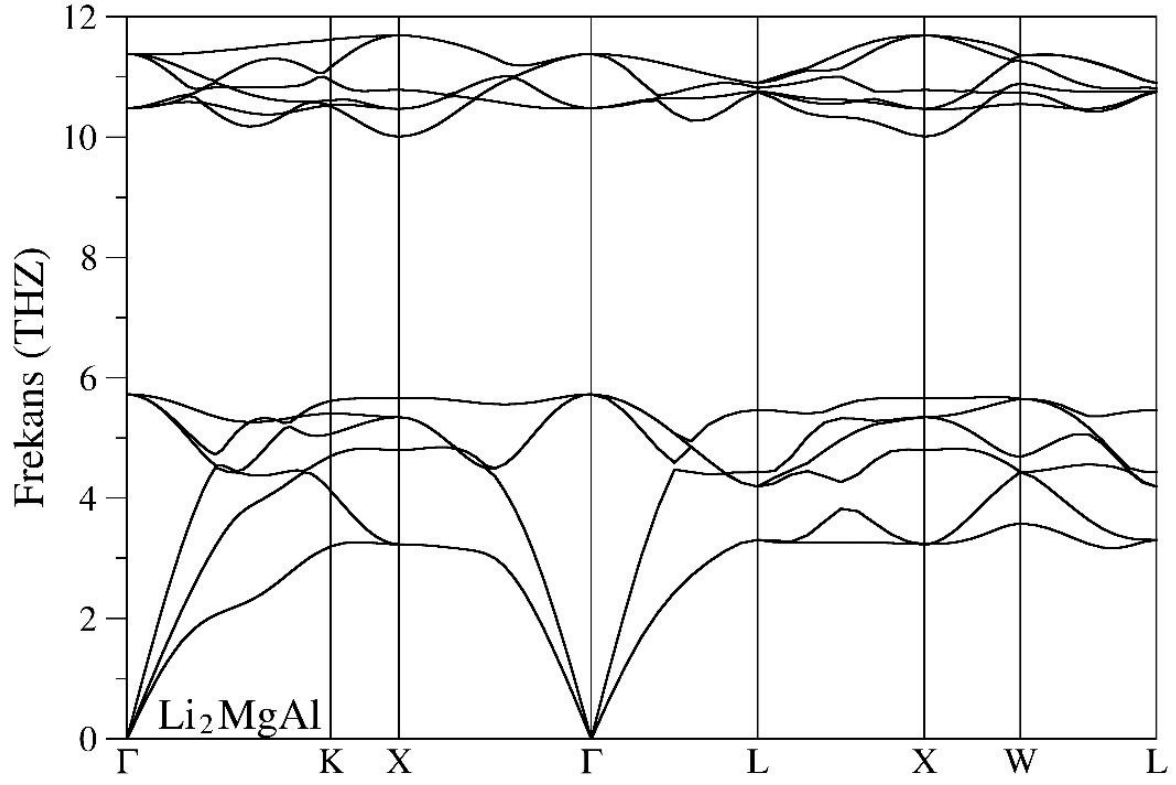
Bu bölümde, tam Heusler tipi yapıya sahip ve Fm-3m uzay grubunda kristalleşen Li_2XAl ($\text{X}=\text{Be}$, Mg ve Ca) alaşımlarının titreşimsel kararlılığı, fonon dispersiyon eğrileri (Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14) üzerinden değerlendirilmiştir. Fonon dispersiyon eğrileri, bir kristal yapıdaki atomların harmonik titreşim modlarının frekanslarının, dalga vektörüne bağlı olarak nasıl değiştiğini göstermektedir. Bu eğriler aracılığıyla yapının dinamik kararlılığı doğrudan değerlendirilebilir. Fonon frekanslarının tümü pozitifse sistem dinamik olarak kararlıdır; ancak negatif (hayali) frekanslar yapının bazı modlar altında kararsız olduğunu gösterir. Li_2BeAl alaşımının fonon dispersiyon eğrisinde Şekil 4.12'den görüldüğü üzere dikkat çeken en önemli özellik, akustik modlarda negatif frekansların bulunmasıdır. Bu durum, yapının mevcut geometrik yapılandırmasında (Fm-3m uzay grubunda) dinamik olarak kararsız olduğunu göstermektedir. Negatif frekanslar özellikle düşük simetri yönlerinde belirgin hale gelmiş ve bu, yapının küçük pertürbasyonlara karşı kararlı kalamayacağını, dolayısıyla potansiyel faz dönüşümleri veya yapı deformasyonlarına eğilimli olabileceğini ortaya koymaktadır. Bu kararsızlık,

özellikle Be atomunun düşük atomik kütlesiyle birlikte oluşan sert bağların belirli frekanslarda rezonansa girerek kararsızlık yaratmasından kaynaklanabilir. Bu tür kararsızlıklar, malzemenin belirli sıcaklıklar veya basınçlar altında farklı yapısal fazlara geçiş yapabileceğine işaret etmektedir.

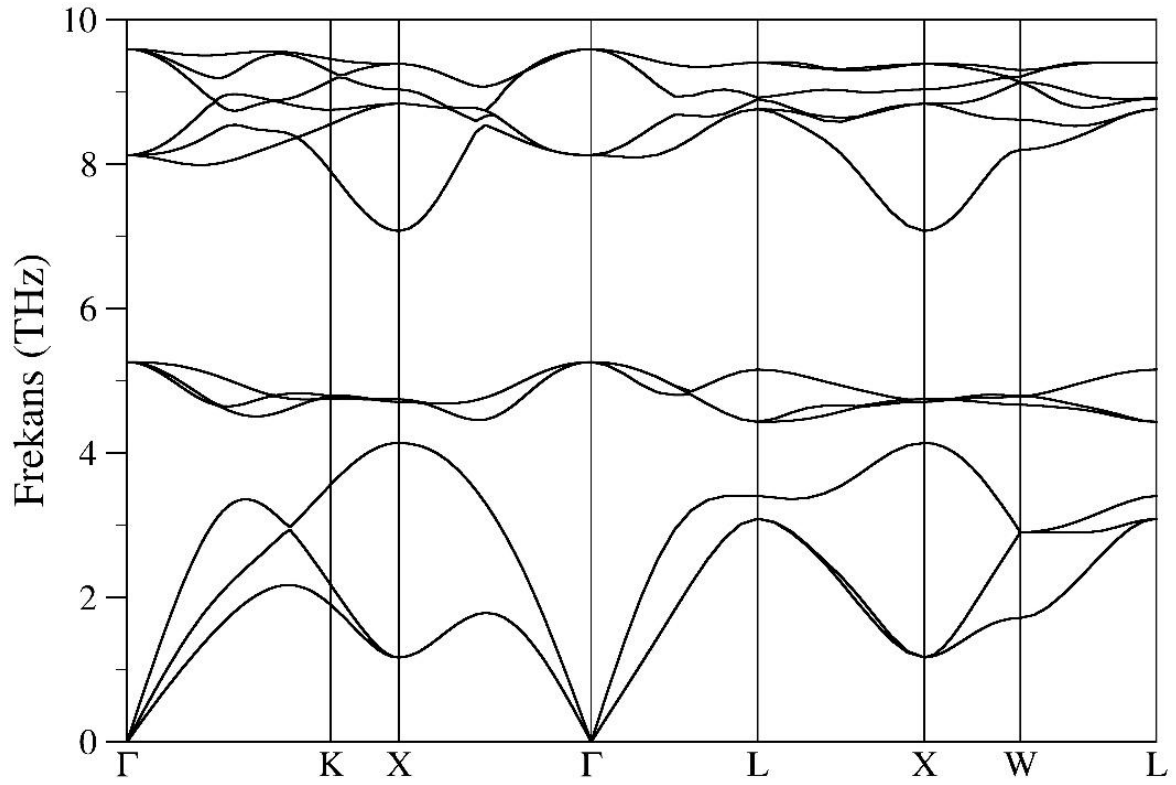


Şekil 4.12. Li_2BeAl alaşımının fonon dispersiyon eğrileri.

Li_2MgAl alaşımında negatif frekanslar bulunmamakta olup, bu yapı için tüm fonon modları pozitif değerler göstermektedir. Bu da sistemin dinamik olarak kararlı olduğunu ortaya koyar. Fonon spektrumunda maksimum frekans X yüksek simetrisi üzerinde yaklaşık 11.69 THz düzeyindedir ve akustik ile optik modlar arasında belirgin bir geçiş bölgesi bulunmaktadır. Bu yapıdaki Mg atomunun orta dereceli atomik kütlesi ve bağ kuvvetleri, sistemin kararlı olmasına katkıda bulunmakta ve düzenli bir titreşim dağılımı sunmaktadır. Yapının akustik modları düşük frekanslarda düzgün bir şekilde yayılmış olup, elastik davranışın homojen olduğunu göstermektedir. İlginç bir özellik olarak, X- Γ simetri yönü boyunca optik modlar arasında yaklaşık 4.3 THz genişliğinde belirgin bir frekans boşluğu (fonon gap) bulunmaktadır. Bu boşluk, optik modlar arasındaki titreşim geçişlerinin sınırlandırıldığını ve bu simetri yönünde fonon-fonon etkileşimlerinin zayıfladığını göstermektedir. Bu tür bir boşluk, fonon yayılımının kontrol edilebildiği malzemelerde ısı iletkenlik gibi özellikleri etkileyebilir.



Şekil 4.13. Li₂MgAl alaşımının fonon dispersiyon eğrileri.



Şekil 4.14. Li₂CaAl alaşımının fonon dispersiyon eğrileri.

Li_2CaAl alaşımı için elde edilen fonon dispersiyon eğrileri de negatif frekans içermemekte, böylece bu yapı da dinamik kararlılık göstermektedir. Maksimum fonon frekansı X yüksek simetri ekseninde yaklaşık 9.60 THz ile en düşük seviyede kalmakta ve bu durum Ca atomunun yüksek atomik kütlesiyle ilişkilidir. Sistemde daha düşük frekanslı titreşim modlarının baskın olması, düşük elastik modlara ve daha yüksek esnekliğe işaret etmektedir. Akustik modlar, düşük frekans bölgesine yayılmış olup, malzemenin daha yumuşak ve esnek karakterini yansıtmaktadır. Ayrıca, Fonon spektrumunda dikkat çeken iki önemli boşluk bulunmaktadır: L-X simetri yönü boyunca akustik ve optik modlar arasında 0.29 THz'lik bir frekans boşluğu mevcuttur. Bu durum, iki mod grubu arasında enerji açısından bir ayırım olduğunu ve geçişlerin sınırlı olabileceğini göstermektedir. Yine, X- Γ simetrisi boyunca optik modlar arasında 1.81 THz'lik bir fonon boşluğu tespit edilmiştir. Bu da, belirli modlar arasında enerji alışverişinin zorlaştığını ve titreşimsel özelliklerin ayrıştığını ortaya koymaktadır. Bu frekans boşlukları, malzemenin ısıl iletkenliği ve fonon tabanlı termal özellikleri üzerinde önemli etkiler yaratabilir.

Genel olarak; Li_2BeAl alaşımı, yüksek frekanslı modlara sahip olsa da akustik modlardaki negatif frekanslar nedeniyle dinamik olarak kararsızdır. Bu durum, yapısal dönüşümler açısından dikkatle incelenmesi gereken bir özellik olarak öne çıkmaktadır. Li_2MgAl ve Li_2CaAl alaşımları ise dinamik olarak kararlıdır ve negatif frekans içermemektedir. Frekans aralıkları karşılaştırıldığında, $\text{Li}_2\text{BeAl} > \text{Li}_2\text{MgAl} > \text{Li}_2\text{CaAl}$ sıralaması gözlemlenmekte olup bu eğilim, atomların kütlesi ve bağ kuvvetleriyle doğrudan ilişkilidir.

Bu analizler, alaşımların termal ve mekanik kararlılıklarının yanı sıra, yüksek sıcaklık uygulamaları veya yapısal faz dönüşüm potansiyelleri açısından da önemli ipuçları sunmaktadır. Özellikle Li_2BeAl için yapılacak ileri düzey yapı optimizasyonları veya farklı sıcaklık/basınç koşullarında yapılacak fonon analizleri, bu yapının hangi koşullarda kararlı hale gelebileceğini ortaya koymak açısından faydalı olabilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, tam Heusler yapısına sahip Li_2XAl ($X = Be, Mg$ ve Ca) alaşımlarının yapısal, elektronik, mekanik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri birinci ilke hesaplamalar çerçevesinde detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu alaşımların ileri teknolojik uygulamalar açısından çeşitli potansiyellere sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir;

- Yapısal olarak, tüm alaşımlar $Fm-3m$ uzay grubunda kararlı yapılar sunmuş, elde edilen örgü sabitleri literatürle yüksek uyum göstermiştir.
- Elektronik bant yapıları ve durum yoğunluğu analizleri sonucunda üç alaşımın da metalik karakterde olduğu ve yüksek iletkenlik özellikleri taşıdığı görülmüştür.
- Mekanik özellikler açısından, incelenen tüm alaşımlar mekanik olarak kararlı oldukları tesbit edilmiştir. Li_2BeAl ve Li_2MgAl alaşımları kırılgan bir doğaya sahipken, Li_2CaAl alaşımı sünek ve esnek yapı olarak öne çıkmıştır. Ayrıca, yön bağımlılıkları açısından değerlendirildiğinde ise bu alaşımların tümünün anizotropik olduğu anlaşılmıştır.
- Termodinamik özellikler, Li_2XAl ($X = Be, Mg$ ve Ca) alaşımlarının 0-800 K sıcaklık aralığındaki titreşim enerjileri, serbest titreşim enerjileri, entropileri ve ısı sığalarının sıcaklığa bağlı değişimleri üzerinden değerlendirilmiştir. Bu da Li_2CaAl alaşımının diğer alaşımlara göre yüksek sıcaklıklarda daha fazla entropi ve ısı sığasına sahip olduğunu göstermiştir.
- Titreşimsel kararlılık açısından, Li_2MgAl ve Li_2CaAl dinamik olarak kararlı bulunurken, Li_2BeAl yapısında negatif frekanslar gözlemlenmiş ve bu alaşımın mevcut yapısal durumda kararsız olabileceği anlaşılmıştır.

Öneriler:

- Deneysel çalışmalar: Bu teorik bulguların deneysel olarak da doğrulanması, özellikle Li_2MgAl ve Li_2CaAl alaşımları için önemlidir. Bu malzemelerin sentezlenmesi ve fiziksel testlerle karakterizasyonu önerilmektedir.
- Yüksek sıcaklık uygulamaları: Termodinamik açıdan yüksek sıcaklıklarda kararlılık gösteren bu alaşımların, termoelektrik cihazlar veya batarya teknolojilerinde değerlendirilebilir.
- Fonon analizlerinin genişletilmesi: Li_2BeAl alaşımının kararsızlık gösterdiği bölgeler için faz dönüşüm analizleri ve basınç/sıcaklık altında optimizasyon çalışmaları yapılabilir.

- Uygulama odaklı araştırmalar: Elektronik iletkenlikleri yüksek olan bu alaşımların, sensör teknolojisi, mikro elektronik bileşenler ve enerji depolama sistemlerinde kullanımı araştırılabilir.
- Teorik modellerin genişletilmesi: Bu alışma GGA-PBE fonksiyoneli ile gerçekleştirilmiştir. Gelecekte, hibrit fonksiyonellerle yapılacak karşılaştırmalı çalışmalar, elektronik yapıların daha doğru modellenmesini sağlayabilir.

Sonuç olarak, Li_2XAl ($X = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$) alaşımları, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikler ile birçok ileri teknoloji uygulamasına adaydır. Bu alaşımların yapısal ve elektronik kararlılıklarının daha ileri düzey simülasyon ve deneysel çalışmalarla desteklenmesi gerek bilimsel gerekse teknolojik açısından önemli katkılar sunacaktır.

KAYNAKLAR

- Ademola, B. A. (2019). *First-Principles Density Functional Theory Studies of the Structural and Electronic Properties of Prodigiosin as a Cancer Drug* (Doctoral dissertation).
- Al, S., Arikan, N., Demir, S., & İyigör, A. (2018). Lattice dynamic properties of Rh₂XAl (X= Fe and Y) alloys. *Physica B: Condensed Matter*, 531, 16-20.
- Alijani, V., Ouardi, S., Fecher, G. H., Winterlik, J., Naghavi, S. S., Kozina, X., ... & Kobayashi, K. (2011). Electronic, structural, and magnetic properties of the half-metallic ferromagnetic quaternary Heusler compounds CoFeMn Z (Z= Al, Ga, Si, Ge). *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics*, 84(22), 224416.
- Arikan, N., Örnek, O., İyigör, A., & Çanlı, M. (2024). Investigation on the structural, elastic, electronic, thermodynamic, and vibrational properties of the full heusler Sc₂XAl (X= Cd and Zn): An ab initio study. *Physica B: Condensed Matter*, 695, 416492.
- Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*, New York, Holt Saunders Internat.
- Bachelet, G. B., Hamann, D. R., & Schlüter, M. (1982). Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, 26(8), 4199.
- Bainsla, L., Mallick, A. I., Coelho, A. A., Nigam, A. K., Varaprasad, B. C. S., Takahashi, Y. K., ... & Hono, K. (2015). High spin polarization and spin splitting in equiatomic quaternary CoFeCrAl Heusler alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 394, 82-86.
- Bainsla, L., Mallick, A. I., Raja, M. M., Nigam, A. K., Varaprasad, B. C. S., Takahashi, Y. K., ... & Hono, K. (2015). Spin gapless semiconducting behavior in equiatomic quaternary CoFeMnSi Heusler alloy. *Physical Review B*, 91(10), 104408.
- Bainsla, L., Raja, M. M., Nigam, A. K., & Suresh, K. G. (2015). CoRuFeX (X= Si and Ge) Heusler alloys: High TC materials for spintronic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 651, 631-635.
- Bainsla, L., Suresh, K. G., Nigam, A. K., Manivel Raja, M., Varaprasad, B. S. D., Takahashi, Y. K., & Hono, K. (2014). High spin polarization in CoFeMnGe equiatomic quaternary Heusler alloy. *Journal of Applied Physics*, 116(20).
- Baroni, S., Giannozzi, P., & Testa, A. (1987). Green's-function approach to linear response in solids. *Physical review letters*, 58(18), 1861.

- Bhat, T. M., & Gupta, D. C. (2018). First-principles study of high spin-polarization and thermoelectric efficiency of ferromagnetic CoFeCrAs quaternary Heusler alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 449, 493-499.
- Block, T., Felser, C., Jakob, G., Ensling, J., Mühling, B., Gütlich, P., & Cava, R. J. (2003). Large negative magnetoresistance effects in $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 176(2), 646–651.
- Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457–484.
- Born, M., Huang, K., & Lax, M. (1955). Dynamical theory of crystal lattices. *American Journal of Physics*, 23(7), 474-474.
- Borowski, T., & Siegbahn, P. E. (2011). Density Functional Theory Studies on Non-heme Iron Enzymes.
- Bradley, A.J. and Rodgers, J. W. (1934). The Crystal Structure of the Heusler Alloys. *Proceedings of the Royal Society London Series A*, 144 (852), 340-359.
- Bultmark, F., Dewhurst, K., Singh, D. J., & Nordström, L. (2008). Tests of the efficiency of an augmented distorted planewave basis in electronic structure calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(23), 235241.
- Burke, K., Perdew, J. P., & Ernzerhof, M. (1998). Why semilocal functionals work: Accuracy of the on-top pair density and importance of system averaging. *The Journal of chemical physics*, 109(10), 3760-3771.
- Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7), 566.
- Chen, S., & Ren, Z. (2013). Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications. *Materials today*, 16(10), 387-395.
- Dai, X., Liu, G., Fecher, G. H., Felser, C., Li, Y., & Liu, H. (2009). New quaternary half metallic material CoFeMnSi. *Journal of Applied Physics*, 105(7).
- Dal Corso, A. (2014). thermo_pw: A package to compute thermal properties within the quasi-harmonic approximation. Retrieved December 12, 2024, from https://dalcorso.github.io/thermo_pw/
- Dal Corso, A. (2016). Elastic constants of beryllium: a first-principles investigation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(7), 075401.
- de Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. (1983). New class of materials: Half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, 50(25), 2024-2027.

- Dong, X. Y., Adelman, C., Xie, J. Q., Palmström, C. J., Lou, X., Strand, J., ... & Petford-Long, A. K. (2005). Spin injection from the Heusler alloy Co_2MnGe into $\text{Al}_0.1\text{Ga}_0.9\text{As}/\text{GaAs}$ heterostructures. *Applied Physics Letters*, 86(10).
- Drews, J., Eberz, U., & Schuster, H. U. (1986). Optische Untersuchungen an farbigen Intermetallischen Phasen. *Journal of the Less Common Metals*, 116(1), 271-278.
- Eberz, U., Seelentag, W., & Schuster, H. U. (1980). Coloured ternary and quaternary Zintl-phases. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 35(11), 1341–1343.
- Enamullah, Johnson, D. D., Suresh, K. G., & Alam, A. (2016). Half-metallic Co-based quaternary Heusler alloys for spintronics: Defect- and pressure-induced transitions and properties. *Physical Review B*, 94(18), 184102.
- Engen, P. G. V., Buschow, K. H. J., Jongebreur, R., & Erman, M. (1983). PtMnSb, a material with very high magneto-optical Kerr effect. *Applied Physics Letters*, 42(2), 202–204.
- Feng, W., & Cui, S. (2014). Mechanical and electronic properties of Ti_2AlN and Ti_4AlN_3 : a first-principles study. *Canadian Journal of Physics*, 92(12), 1652-1657.
- Fu, C., Bai, S., Liu, Y., Tang, Y., Chen, L., Zhao, X., & Zhu, T. (2015). Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials. *Nature communications*, 6(1), 8144.
- Galanakis, I., Şaşıoğlu, E., Blügel, S., & Özdoğan, K. (2014). Voids-driven breakdown of the local-symmetry and Slater-Pauling rule in half-metallic Heusler compounds. *Physical Review B*, 90(6), 064408.
- Gao, G. Y., Hu, L., Yao, K. L., Luo, B., & Liu, N. (2013). Large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys CoFeCrZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge}$): A first-principles study. *Journal of alloys and compounds*, 551, 539-543.
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M. B., Calandra, M., ... & Baroni, S. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of physics: Condensed matter*, 29(46), 465901.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502.
- Goldsmid, H. J., & Douglas, R. W. (1954). The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *British Journal of Applied Physics*, 5(11), 386.

- Graf, T., Parkin, S. S., & Felser, C. (2010). Heusler compounds—A material class with exceptional properties. *IEEE Transactions on Magnetics*, *47*(2), 367-373.
- Grüneisen, E. (1926). Zustand des festen Körpers. *Thermische Eigenschaften der Stoffe*, 1-59.
- Grüning, M., Marini, A., & Rubio, A. (2006). Density functionals from many-body perturbation theory: The band gap for semiconductors and insulators. *The Journal of chemical physics*, *124*(15).
- Haines, J., Leger, J., & Bocquillon, G. (2001). Synthesis and design of superhard materials. *Annual Review of Materials Research*, *31*(1), 1-23.
- Haleoot, R. E. (2019). *Theoretical Investigations of the Electronic, Magnetic, and Thermoelectric Properties of Transition-Metal Based Compounds*. University of Arkansas.
- Hamad, B. (2016). Ab initio investigations of the structural, electronic, and thermoelectric properties of Fe₂NbAl-based alloys. *Journal of materials science*, *51*, 10887-10896.
- Hamann, D. R., Schlüter, M., & Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. *Physical review letters*, *43*(20), 1494.
- Hammer, B. H. L. B., Hansen, L. B., & Nørskov, J. K. (1999). Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical review B*, *59*(11), 7413.
- Heusler, F. (1903). Über magnetische Manganlegierungen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, *5*, 217-219.
- Heusler, F. (1904). Über Manganbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen. *Angewandte Chemie*, *17*(9), 260-264.
- Heusler, O. (1934). Crystal Structure and Ferromagnetism of the Mn-Al-Cu Alloys. *Annalen der Physik*, *19*, 155-201.
- Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, *65*(5), 349.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, *136*(3B), B864.
- Inomata, K., Ikeda, N., Tezuka, N., Goto, R., Sugimoto, S., Wojcik, M., & Jedryka, E. (2008). Highly spin-polarized materials and devices for spintronics. *Science and Technology of Advanced Materials*, *9*(1), 014101.

- İnternet:Parlinski,K.(January,2008).PHONONSoftware.URL:[http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwolf.ifj.edu.pl%2Fphonon %2F&date=2016-01-29](http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwolf.ifj.edu.pl%2Fphonon%2F&date=2016-01-29), Son Erişim Tarihi: 29.01.2016.
- İyigör, A. (2011). *Bazı kübik yapıdaki CoZ (Z= Al, Be, Sc, Zr) ikili bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi* (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 82s).
- İyigör, A. (2016). Dörtlü heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik, dinamik ve termodinamik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi.
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., ... & Ceder, G. (2013). The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1), 011002.
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., ... & Ceder, G. (2013). The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1), 011002.
- Jeitschko, W. (1970). Transition metal stannides with MgAgAs and MnCu₂Al type structure. *Metallurgical Transactions*, 1, 3159-3162.
- Kainuma, R., Imano, Y., Ito, W., Sutou, Y., Morito, H., Okamoto, S., Kitakami, O., Oikawa, K., Fujita, A., & Ishida, K. (2006). Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature*, 439(7079), 957–960.
- Kangsabanik, J., & Alam, A. (2017). Bismuth based half-Heusler alloys with giant thermoelectric figures of merit. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(13), 6131-6139.
- Kirklin, S., Saal, J. E., Meredig, B., Thompson, A., Doak, J. W., Aykol, M., ... & Wolverton, C. (2015). The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies. *npj Computational Materials*, 1(1), 1-15.
- Kleinman, L., & Bylander, D. M. (1982). Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20), 1425.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- Krenke, T., Duman, E., Acet, M., Wassermann, E. F., Moya, X., Mañosa, L., & Planes, A. (2005). Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys. *Nature Materials*, 4(6), 450–454.

- Kroth, K., Balke, B., Fecher, G. H., Ksenofontov, V., Felser, C., & Lin, H. J. (2006). Diluted magnetic semiconductors with high Curie temperature based on C1b compounds: $\text{CoTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$. *Applied physics letters*, 89(20).
- Kundu, A., Ghosh, S., Banerjee, R., Ghosh, S., & Sanyal, B. (2017). New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures. *Scientific reports*, 7(1), 1803.
- Kübler, J., Williams, A. R., & Sommers, C. B. (1983). Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Physical Review B*, 28(4), 1745–1755.
- Le Page, Y., & Saxe, P. (2001). Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations. *Physical Review B*, 63(17), 174103.
- Le Page, Y., & Saxe, P. (2002). Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Physical Review B*, 65(10), 104104.
- Leung, T. C., Chan, C. T., & Harmon, B. N. (1991). Ground-state properties of Fe, Co, Ni, and their monoxides: Results of the generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 44(7), 2923.
- Liu, Z., Mao, J., Sui, J., & Ren, Z. (2018). High thermoelectric performance of $\alpha\text{-MgAgSb}$ for power generation. *Energy & Environmental Science*, 11(1), 23-44.
- Luo, H., Liu, G., Meng, F., Wang, L., Liu, E., Wu, G., ... & Jiang, C. (2011). Slater–Pauling behavior and half-metallicity in Heusler alloys Mn_2CuZ (Z= Ge and Sb). *Computational materials science*, 50(11), 3119-3122.
- Mahan, G. D. (1989). Figure of merit for thermoelectrics. *Journal of applied physics*, 65(4), 1578-1583.
- Manyali, G. S. (2012). *Ab-initio study of elastic and structural properties of layered nitride materials* (Doctoral dissertation).
- Materials Design Kullanım Kılavuzu. (2012). Medea Manual v2.10, 3-298.
- Materials Project. (2025). Material ID: mp-1185028. Retrieved from <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1185028>, Erişim Tarihi: 03.03.2025.
- Materials Project. (2025). Material ID: mp-1185028. Retrieved from <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1185028>, Erişim Tarihi: 03.03.2025.
- Mayer, B., Anton, H., Bott, E., Methfessel, M., Sticht, J., Harris, J., & Schmidt, P. C. (2003). Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases. *Intermetallics*, 11(1), 23-32.

- Methfessel, M. & Paxton, A. T. (1989). High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *physical review B*, 40(6), 3616.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.
- Moore, J. P., & Graves, R. S. (1973). Absolute Seebeck coefficient of platinum from 80 to 340 K and the thermal and electrical conductivities of lead from 80 to 400 K. *Journal of Applied Physics*, 44(3), 1174-1178.
- Nye, J. F. (1985). *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press.
- Ozisk, H. (2012). *NaIn, NaTl, Na-As, K-As ve Rb-As bileşiklerinin yapısal, mekanik ve elektronik özelliklerinin ab initio yöntemlerle hesaplanması* (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara).
- Ozoliņš, V., & Körling, M. (1993). Full-potential calculations using the generalized gradient approximation: Structural properties of transition metals. *Physical Review B*, 48(24), 18304.
- Özdoğan, K., & Galanakis, I. (2009). First-principles electronic and magnetic properties of the half-metallic antiferromagnet Cr₂MnSb. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 321(15), L34-L36.
- Özdoğan, K., Şaşıoğlu, E., & Galanakis, I. (2013). Slater-Pauling behavior in LiMgPdSn-type multifunctional quaternary Heusler materials: Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 113(19).
- Özışık, H. (2011). *GeI₂, Re₂C, La-Bi ve Ln₂O₃ (Ln= Sc, Y, La-Lu) bileşiklerinin yapısal, mekanik ve elektronik özelliklerinin ab initio yöntemlerle hesaplanması* (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ankara).
- Pei, Y., LaLonde, A., Iwanaga, S., & Snyder, G. J. (2011). High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe. *Energy & Environmental Science*, 4(6), 2085-2089.
- Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23), 13244.
- Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical review B*, 23(10), 5048.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.

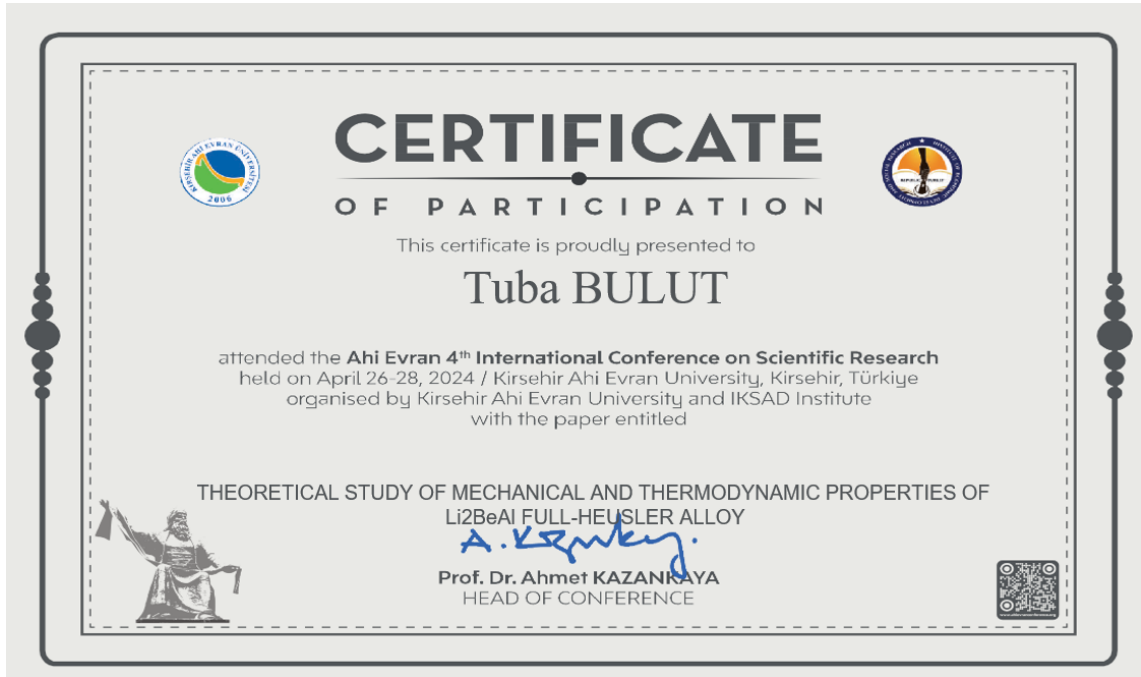
- Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 46(11), 6671.
- Plogmann, S., Schlathölter, T., Braun, J., Neumann, M., Yarmoshenko, Y. M., Yablonskikh, M. V., Shreder, E. I., Kurmaev, E. Z., Wrona, A., & Ślebarski, A. (1999). Local moments in Mn-based Heusler alloys and their electronic structures. *Physical Review B*, 60(9), 6428–6438.
- Potter, H. H. (1928). The X-ray structure and magnetic properties of single crystals of Heusler alloy. *Proceedings of the Physical Society*, 41, 135-142.
- Proynov, E. I., Ruiz, E., Vela, A., & Salahub, D. R. (1995). Determining and extending the domain of exchange and correlation functionals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 56(S29), 61-78.
- Pugh, S. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.
- Reuß, A. (1929). Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9(1), 49-58.
- Rinke, P., Qteish, A., Neugebauer, J., Freysoldt, C., & Scheffler, M. (2005). Combining GW calculations with exact-exchange density-functional theory: an analysis of valence-band photoemission for compound semiconductors. *New Journal of physics*, 7(1), 126..
- Saal, J. E., Kirklin, S., Aykol, M., Meredig, B., & Wolverton, C. (2013). Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: the open quantum materials database (OQMD). *Jom*, 65, 1501-1509.
- Sakuraba, Y., Hattori, A. M., Oogane, M., Ando, Y., Kato, H., Sakuma, A., ... & Kubota, H. (2006). Giant tunneling magnetoresistance in Co₂MnSi/ Al–O/ Co₂MnSi magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 88(19).
- Scheidemantel, T. J., Ambrosch-Draxl, C., Thonhauser, T., Badding, J. V., & Sofo, J. O. (2003). Transport coefficients from first-principles calculations. *Physical Review B*, 68(12), 125210.
- Sergeev, A., Jovanovic, R., Kais, S., & Alharbi, F. H. (2015). Correction to kinetic energy density functional using exactly solvable model. *Physica Scripta*, 90(12), 125401.

- Sholl, D. S., & Steckel, J. A. (2022). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.
- Shul'man, A. Y., & Posvyanskii, D. V. (2014, May). Truly self-consistent solution of Kohn-Sham equations for extended systems with inhomogeneous electron gas. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 510, No. 1, p. 012029). IOP Publishing.
- Skaftouros, S., Özdoğan, K., Şaşıoğlu, E., & Galanakis, I. (2013). Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 87(2), 024420.
- Sootsman, J. R., Chung, D. Y., & Kanatzidis, M. G. (2009). New and old concepts in thermoelectric materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(46), 8616-8639.
- Soyalp, F. (2006). *Yoğunluk fonksiyon teorisi ile bazı bileşiklerin elektronik yapılarının ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi*. Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tritt, T. M., & Subramanian, M. A. (2006). Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view. *MRS bulletin*, 31(3), 188-198.
- Uğur, Ş. (2004). *AIN (110) yüzeyinin atomik yapısının ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyon teorisi ile incelenmesi*. Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ullakko, K., Huang, J. K., Kantner, C., & O'Handley, R. C. (1996). Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals. *Applied Physics Letters*, 69(13), 1966–1968.
- Voigt, W. (1928). *Lehrbuch der Kristallphysik* (Second edition). Berlin-Leipzig: Teubner Verlag 954-964.
- Wang, C. S., Klein, B. M., & Krakauer, H. (1985). Theory of magnetic and structural ordering in iron. *Physical review letters*, 54(16), 1852.
- Wang, W., Sukegawa, H., Shan, R., Mitani, S., Inomata, K., & Hono, K. (2010). Coherent tunneling and giant tunneling magnetoresistance in Co₂FeAl/MgO/CoFe magnetic tunneling junctions. *Physical Review B*, 81(14), 140402.
- Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., von Molnár, S., Roukes, M. L., Chtchelkanova, A. Y., & Treger, D. M. (2001). Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science*, 294(5546), 1488–1495.

- Wu, Z. J., Zhao, E. J., Xiang, H. P., Hao, X. F., Liu, X. J., & Meng, J. (2007). Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N₂ and Ir N₃ from first principles. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 76(5), 054115.
- Wurmehl, S., Alves, M. C. M., Morais, J., Ksenofontov, V., Teixeira, S. R., Machado, G., ... & Felser, C. (2007). Structural properties of the quaternary Heusler alloy Co₂Cr_{1-x}Fe_xAl. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(6), 1524.
- Wurmehl, S., Fecher, G. H., Kandpal, H. C., Ksenofontov, V., Felser, C., & Lin, H. J. (2006). Investigation of Co₂FeSi: The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment. *Applied physics letters*, 88(3).
- Xu, G. Z., Liu, E. K., Du, Y., Li, G. J., Liu, G. D., Wang, W. H., & Wu, G. H. (2013). A new spin gapless semiconductors family: Quaternary Heusler compounds. *EPL (Europhysics Letters)*, 102(1), 17007. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/102/17007>
- Yi, Z. (2009). *Ab-initio Study of Semi-conductor and Metallic Systems: From Density Functional Theory to Many Body Perturbation Theory*. Osnabruck, Germany: University of Osnabruck, Department of Physics.
- Yin, Z. (2009). *Microscopic mechanisms of magnetism and superconductivity studied from first principle calculations*. University of California, Davis.

EK-1

Kongre Katılım Belgesi



Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Tuba BULUT
Uyruğu:	T.C.
Orcid Numarası:	0009-0008-3201-8148

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Fırat Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Elektrik Elektronik Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2013
Yüksek Lisans	
Üniversite	Kırşehir Ahi Evran
Enstitü Adı	Fen Bilimleri
Anabilim Dalı	İleri Teknolojiler
Mezuniyet Tarihi	2025

Tezden Üretilen Makaleler ve Bildiriler
Bulut, T., & İyigör, A. (2024, Mayıs). <i>Theoretical study of mechanical and thermodynamic properties of Li₂BeAl full-Heusler alloy</i> [Conference presentation]. 4th Ahi Evran International Conference on Scientific Research, Kırşehir, Türkiye.