



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



**Sc₂CdZ (Z = Ga, In, Tl) TAM HEUSLER
ALAŞIMLARININ FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO İLE
İNCELENMESİ**

EMRAH BAYRAKTAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KIRŞEHİR

2026



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



**Sc₂CdZ (Z = Ga, In, Tl) TAM HEUSLER
ALAŞIMLARININ FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO İLE
İNCELENMESİ**

EMRAH BAYRAKTAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ahmet İYİGÖR

KIRŞEHİR

2026

KIRŞEHİR AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI
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 çalışmada;

- 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 çalışmada 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.

03/07/2026

Emrah BAYRAKTAR

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa No

İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	I
TEŞEKKÜR.....	III
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TABLolar DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
KISALTMALAR DİZİNİ.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
3. MATERYAL VE METOT.....	9
3.1. Giriş	9
3.2. Heusler Alaşımları	10
3.3. Çok Cisim Sistemi ve Born Oppenheimer Yaklaşımı	12
3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	14
3.5. Hohenberg-Kohn Teoremi.....	16
3.6. Kohn-Sham Denklemleri	18
3.7. Değiş Tokuş Enerjisi	19
3.7.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı.....	19
3.7.2. Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı	21
3.8. Pseudopotansiyel Yaklaşımı.....	22
3.9. Quantum-Espresso Programı	23
3.9.1. Quantum-Epsresso programının kod yapısı.....	24
3.10. Termo-pw	25
3.11. Hesaplama Detayları.....	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
4.1. Sc ₂ CdZ (Z = Ga, In, Tl) Alaşımlarının Yapısal Özellikleri	29
4.2. Sc ₂ CdZ (Z = Ga, In, Tl) Alaşımlarının Elektronik Özellikleri.....	30
4.3. Sc ₂ CdZ (Z = Ga, In, Tl) Alaşımlarının Mekanik Özellikleri	37
4.4. Sc ₂ CdZ (Z = Ga, In, Tl) Alaşımlarının Termodinamik Özellikleri.....	45
4.5. Sc ₂ CdZ (Z = Ga, In, Tl) Alaşımlarının Titreşim Özellikleri	49
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR.....	61
EK-1Kongre Katılım Belgesi	65

ÖZGEÇMİŞ	67
-----------------------	-----------

TEŞEKKÜR

Akademik anlamda bana rehberlik eden, bilgi ve engin deneyimiyle yolumu aydınlatan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet İYİGÖR'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın değerlendirilmesi aşamasında jürimde yer alarak kıymetli zamanlarını ayıran, değerli görüş, eleştiri ve önerileriyle çalışmamın gelişmesine katkı sağlayan saygıdeğer jüri üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sürecinde yardımlarını benden esirgemeyen ve kıymetli katkılarıyla bu sürece destek olan Sayın Cavit KARAKUŞ'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, bana daima güç ve destek veren sevgili eşime sonsuz teşekkür ederim. Beni her zaman gülümseten, en büyük motivasyon kaynağım ve ilhamım olan canım evladına da sevgilerimi sunuyorum. Onların varlığı, bu zorlu ve yorucu süreci benim için çok daha anlamlı ve özel kıldı.

Ayrıca; aileme, dostlarıma ve bu yolculuk boyunca benden manevi desteklerini esirgemeyen herkese yürekten teşekkür ederim. Yanımda olan herkese minnettarım.

Temmuz, 2026

Emrah BAYRAKTAR

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sc₂CdZ (Z = Ga, In, Tl) TAM HEUSLER ALAŞIMLARININ FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO İLE İNCELENMESİ

Emrah BAYRAKTAR

KIRŞEHİR AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

Danışman:

Prof. Dr. Ahmet İYİGÖR

Yıl: 2026 Sayfa: 67

Jüri:

Prof. Dr. Ahmet İYİGÖR

Prof. Dr. Osman ÖRNEK

Doç. Dr. Ercan ERCAN

Bu tez çalışmasında, tam Heusler yapısındaki Sc₂CdZ (Z = Ga, In, Tl) alaşımlarının yapısal, elektronik, mekanik (elastik), termodinamik ve fonon özellikleri ilk ilkeler (ab initio) yöntemleri kullanılarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Tüm hesaplamalar, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) çerçevesinde Quantum ESPRESSO simülasyon paketi ile gerçekleştirilmiştir. Araştırma kapsamında öncelikle bileşiklerin toplam enerji-hacim değişimleri üzerinden denge kafes parametreleri belirlenmiş ve yapısal kararlılıkları test edilmiştir. Elektronik bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) analizleri incelendiğinde, ele alınan alaşımların kendilerine özgü elektronik karakterleri ortaya konmuş; ayrıca malzemelerin herhangi bir net manyetik moment sergilemediği ve manyetik olmayan (non-manyetik) bir temel duruma sahip oldukları tespit edilmiştir. Malzemelerin mekaniksel davranışlarını ve kararlılık sınırlarını belirlemek amacıyla elastik sabitleri hesaplanmış; bu verilerden yola çıkılarak süneklik, kırılma ve sertlik gibi mikroskobik mekanik özellikleri yorumlanmıştır. Sıcaklığa bağlı termodinamik süreçlerin anlaşılması adına Debye sıcaklığı, özgül ısı kapasitesi ve entropi gibi temel büyüklükler geniş bir sıcaklık aralığında modellenmiştir. Sistemin örgü dinamiklerini ortaya koyan fonon dağılım eğrileri analiz edildiğinde ise, her üç alaşımın da tüm Brillouin bölgesi boyunca herhangi bir negatif (sanal) frekans barındırmadığı ve dinamik olarak tam kararlı bir yapı sergilediği kesin olarak belirlenmiştir. Elde edilen teorik bulgular, kararlı yapılarıyla öne çıkan Sc₂CdZ serisinin teknolojik uygulamalardaki potansiyelini değerlendirmek adına önemli veriler sunmakta olup, bu manyetik olmayan malzemelerin ileri mikroelektronik, termoelektrik veya işlevsel kaplama teknolojileri gibi alanlarda değerlendirilebileceğini göstermektedir. Bu çalışma, literatürde görece az çalışılmış olan skandiyum tabanlı Heusler alaşımlarının fiziksel mekanizmalarına ışık tutarak gelecekteki deneysel araştırmalara sağlam bir teorik temel oluşturmayı hedeflemektedir.

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

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

AB-INITIO INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga, In, Tl}$) FULL-HEUSLER ALLOYS

Emrah BAYRAKTAR

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

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet İYİĞÖR
Year: 2026 Pages: 67
Juries: Prof. Dr. Ahmet İYİĞÖR
Prof. Dr. Osman ÖRNEK
Assoc. Prof. Dr. Ercan ERCAN

In this thesis, the structural, electronic, mechanical (elastic), thermodynamic, and phonon properties of Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga, In, Tl}$) full-Heusler alloys have been comprehensively investigated using first-principles (ab initio) methods. All calculations were performed within the framework of Density Functional Theory (DFT) using the Quantum ESPRESSO simulation package. Within the scope of the research, the equilibrium lattice parameters were initially determined through the total energy-volume variations of the compounds, and their structural stabilities were tested. Upon examining the electronic band structures and density of states (DOS) analyses, the specific electronic characteristics of the considered alloys were revealed; furthermore, it was determined that the materials do not exhibit any net magnetic moment and possess a non-magnetic ground state. To determine the mechanical behavior and stability limits of the materials, their elastic constants were calculated; based on these data, macroscopic mechanical properties such as ductility, brittleness, and hardness were interpreted. In order to understand temperature-dependent thermodynamic processes, fundamental quantities such as the Debye temperature, specific heat capacity, and entropy were modeled over a wide temperature range. When the phonon dispersion curves, which reveal the lattice dynamics of the system, were analyzed, it was conclusively determined that all three alloys do not harbor any negative (imaginary) frequencies across the entire Brillouin zone and exhibit a dynamically perfectly stable structure. The theoretical findings obtained provide significant data for evaluating the potential of the Sc_2CdZ series, which stands out with its stable structures, in technological applications, indicating that these non-magnetic materials can be utilized in fields such as advanced microelectronics, thermoelectrics, or functional coating technologies. This study aims to shed light on the physical mechanisms of relatively less-studied scandium-based Heusler alloys in the literature, establishing a solid theoretical foundation for future experimental research.

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

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 4.1. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga, In, Tl}$) alaşımlarının Fm-3m uzay grubundaki örgü sabitleri(a_0)	30
Tablo 4.2. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga, In, Tl}$) alaşımlarının elastik sabitleri(C_{ij} ; GPa).....	38
Tablo 4.3. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga, In, Tl}$) 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).....	39
Tablo 4.4. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga, In, Tl}$) alaşımlarının yönelimlere göre maksimum ve minimum elastik modüllerinin değerleri (E ve G ; GPa).....	41

Şekil 4.1. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) Heusler alaşımlarının Fm-3m uzay grubundaki kristal yapısı	29
Şekil 4.2. Sc_2CdGa Heusler alaşımının yüksek simetri yönelimleri boyunca elektronik bant eğrileri	31
Şekil 4.3. Sc_2CdIn Heusler alaşımının yüksek simetri yönelimleri boyunca elektronik bant eğrileri	32
Şekil 4.4. Sc_2CdTl Heusler alaşımının yüksek simetri yönelimleri boyunca elektronik bant eğrileri	33
Şekil 4.5. Sc_2CdGa Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	34
Şekil 4.6. Sc_2CdIn Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	35
Şekil 4.7. Sc_2CdTl Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	36
Şekil 4.8. Sc_2CdGa alaşımının yönelimlere göre elastik modüllerinin 2D gösterimi	43
Şekil 4.9. Sc_2CdIn alaşımının yönelimlere göre elastik modüllerinin 2D gösterimi	44
Şekil 4.10. Sc_2CdTl alaşımının yönelimlere göre elastik modüllerinin 2D gösterimi	45
Şekil 4.11. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) alaşımlarının titreşim enerjilerinin sıcaklık ile değişimi	46
Şekil 4.12. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) alaşımlarının serbest titreşim enerjilerinin sıcaklık ile değişimi	47
Şekil 4.13. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) alaşımlarının entropilerinin sıcaklık ile değişimi	48
Şekil 4.14. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) alaşımlarının ısı sığalarının sıcaklık ile değişimi	49
Şekil 4.15. Sc_2CdGa alaşımının fonon dispersiyon eğrileri ve fonon toplam durum yoğunluğu	52
Şekil 4.16. Sc_2CdIn alaşımının fonon dispersiyon eğrileri ve fonon toplam durum yoğunluğu	53
Şekil 4.17. Sc_2CdTl alaşımının fonon dispersiyon eğrileri ve fonon toplam durum yoğunluğu	54

KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
BLYP	: Becke-Lee-Yang-Parr
DOS	: Durum Yoğunluğu
PWscf	: Düzlem Dalga Kendi İçinde Tutarlı Alan
PHDOS	: Fonon Durum Yoğunluğu
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
SCF	: Kendi İçinde Tutarlı Alan
MBE	: Moleküler Demet Epitaksisi
PBE	: Perdew-Burker-Enzerhof
PW91	: Perdew-Wang 91
MRAM	: Rastgele Erişimli Manyetik Bellek
ZT	: Termoelektrik Liyakat Figürü
XRD	: X-Işını Kırınımı
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
DFPT	: Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
fcc	: Yüzey Merkezli Kübik

1. GİRİŞ

Malzeme bilimi ve yoğun madde fiziği alanındaki hızlı gelişmeler, ileri teknoloji uygulamalarının ihtiyaç duyduğu yeni, sürdürülebilir ve çok işlevli malzemelerin keşfedilmesini zorunlu kılmıştır. Bu bağlamda Heusler alaşımları, olağanüstü fiziksel, mekanik, manyetik ve elektronik özellikleri sayesinde son yüzyılın en çok dikkat çeken ve üzerinde en yoğun araştırmalar yürütülen malzeme gruplarından biri haline gelmiştir. Bu malzemelerin hikayesi, ilk olarak 1903 yılında Alman kimyager Fritz Heusler tarafından ferromanyetik bir karaktere sahip olmayan elementlerin (bakır, mangan ve alüminyum) belirli oranlarda birleştirilmesiyle, oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösteren Cu_2MnAl alaşımının keşfedilmesiyle başlamıştır (Heusler, 1903). Bu ilginç fiziksel olgu, malzemenin manyetik özelliklerinin sadece kendisini oluşturan elementlerin bireysel özelliklerinden değil, aynı zamanda kristal kafes içerisindeki atomik dizilimlerinden kaynaklandığını ortaya koymuştur.

İlerleyen yıllarda yapılan detaylı x-ışını kırınımı ve kristalografi çalışmaları, bu alaşımların yapısal sırrını çözmüştür. Potter (1928) ve sonrasında Bradley ile Rodgers (1934) tarafından yapılan araştırmalar, tam Heusler alaşımlarının X_2YZ genel kimyasal formülüne sahip olduğunu, kübik Fm-3m uzay grubunda ve L_{21} kristal yapısında son derece düzenli bir süper örgü oluşturduğunu kanıtlamıştır. Bu yapısal modelde X ve Y genellikle geçiş metallerini (veya nadir toprak elementlerini) temsil ederken, Z atomu periyodik tablonun p-blokunda yer alan bir ana grup elementidir (örneğin alüminyum, galyum, germanyum vb.). Tam Heusler yapısı, birim hücre içerisinde birbirinin içine geçmiş dört adet yüzey merkezli kübik alt kafesten oluşmakta ve bu yüksek simetri, malzemenin termodinamik ile mekanik kararlılığını doğrudan etkilemektedir.

Zamanla teknolojik ihtiyaçların artmasıyla Heusler ailesi büyük bir kimyasal çeşitliliğe ulaşmış; X_2YZ formundaki tam Heusler alaşımlarının yanı sıra, bir alt kafesin boş kalmasıyla oluşan ve F-43m uzay grubunda kristalleşen XYZ formundaki yarı Heusler alaşımları, atomların kafes içindeki yerleşim sırasının değiştiği ters Heusler (X-Y-X-Z dizilimli) yapıları ve X atomlarından birinin farklı bir geçiş metaliyle yer değiştirdiği XX'YZ formundaki dörtlü Heusler formları literatüre kazandırılmıştır. Bu malzemelerin bilim dünyasındaki en dikkat çekici yönü, kimyasal bileşimlerinde yapılacak küçük modifikasyonlarla (doplama veya element değişimi) elektronik ve manyetik özelliklerinin çok hassas bir şekilde istenilen yönde ayarlanabilmesidir.

Özellikle 1983 yılında de Groot ve arkadaşları tarafından Heusler alaşımlarında yarı metalik ferromanyetizma kavramının teorik olarak keşfedilmesi, bu alaşımlara olan akademik ve endüstriyel ilgiyi devasa boyutlara taşımıştır (de Groot ve ark., 1983). Yarı metalik malzemelerde, elektronların spin-yukarı yönelimi için iletkenlik bandı ile değerlik bandı örtüşerek klasik bir metalik karakter sergilerken, spin-aşağı yönelimi için Fermi seviyesinde bir enerji bant aralığı bulunmakta ve bu yönelim yarı iletken (veya yalıtkan) bir davranış göstermektedir. Bu eşsiz bant topolojisi, Fermi seviyesinde yüzde yüze varan spin polarizasyonu sağlayarak Heusler alaşımlarını spintronik (spin elektroniği) aygıtlar, yüksek kapasiteli manyetik tünel eklemeleri, spin enjektörleri ve rastgele erişimli manyetik bellekler için vazgeçilmez adaylar yapmaktadır (Wolf ve ark., 2001).

Bununla birlikte Heusler alaşımları sadece manyetik alanlarda değil, termal ve mekanik uygulama alanlarında da üstün performans göstermektedir. Bazı Heusler alaşımlarının (örneğin Ni_2MnGa), manyetik alan veya sıcaklık değişimi altında devasa gerinimler üretebilen manyetik şekil hafıza etkisi sergilediği kanıtlanmıştır (Ullakko ve ark., 1996). Benzer şekilde, yüksek elektriksel iletkenliklerini korurken kafes termal iletkenliklerini baskılayabilen yapısı sayesinde atık ısıyı elektrik enerjisine dönüştüren termoelektrik jeneratör sistemlerinde büyük bir potansiyel taşımaktadırlar.

Günümüzde, yepyeni Heusler alaşımlarının laboratuvar ortamında geleneksel deneme-yanılma yöntemleriyle sentezlenmesi oldukça zahmetli, zaman alıcı ve maliyetlidir. Bu engeli aşmak amacıyla, fiziksel özelliklerin laboratuvar testlerinden önce bilgisayar simülasyonlarıyla öngörülebilmesi büyük bir devrim yaratmıştır. Bu alandaki en büyük atılım, Hohenberg ve Kohn (1964) ile Kohn ve Sham (1965) tarafından temelleri atılan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) sayesinde gerçekleşmiştir. DFT, kristal sistemlerin temel durum özelliklerini, ampirik parametrelere ihtiyaç duymadan yalnızca elektron yoğunluğunu temel alan kuantum mekaniksel ilkelerle (ab initio) yüksek doğrulukta hesaplayabilen en güvenilir yöntemdir.

Bu tez çalışmasında, teorik literatürde henüz yeterince araştırılmamış olan ve sahip olduğu yapısal özellikleri itibariyle ileri teknoloji uygulamalarında yüksek potansiyel vadeden skandiyum ve kadmiyum tabanlı tam Heusler alaşımları (Sc_2CdZ ; $\text{Z} = \text{Ga, In, Tl}$) ele alınmıştır. Çalışmanın temel amacı, bu alaşımların yapısal kararlılıklarını test etmek, elektronik bant profillerini haritalandırmak, dış gerilimlere karşı mekanik tepkilerini Born kriterleri (Born, 1940) çerçevesinde belirlemek, yüksek sıcaklıklardaki termodinamik kapasitelerini hesaplamak ve örgü titreşimlerini (fonon spektrumlarını)

DFT yöntemi kullanılarak kapsamlı bir şekilde incelemektir. Elde edilecek olan bu teorik bulguların, söz konusu alışımların gelecekteki deneysel sentez aşamalarına güçlü bir kuramsal altyapı sunması hedeflenmektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Heusler alaşımlarının son nesil teknolojik cihazlardaki kullanım potansiyeli, son yıllarda bu malzemeler üzerine yapılan ab initio tabanlı bilgisayar simülasyonlarının hızla artmasına yol açmıştır. Literatür detaylı bir şekilde incelendiğinde, özellikle geçiş metalleri ve p-blok elementleri içeren Heusler yapılarının yapısal optimizasyonlarının, mekanik sınırlarının, termodinamik fonksiyonlarının ve titreşimsel kararlılık özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) araçları kullanılarak analiz edildiği çok sayıda değerli çalışmaya rastlanmaktadır.

Son dönemde gerçekleştirilen en dikkat çekici araştırmalardan birinde Arıkan ve ark. (2024), Sc_2CdAl ve Sc_2ZnAl formülüne sahip tam Heusler alaşımlarının özelliklerini DFT tabanlı ab initio yöntemiyle incelemişlerdir. Çalışmada, durum yoğunluğu ve elektronik bant spektrumları analiz edilerek her iki malzemenin de L_{21} fazında net bir metalik davranış sergilediği kanıtlanmıştır. Alaşımların tek kristal elastik sabitleri hesaplanmış ve mekanik kararlılık kriterlerine uygun oldukları doğrulanmıştır. Ayrıca, fonon dispersiyon eğrilerinde hiçbir sanal frekans barındırmamaları sayesinde alaşımların dinamik açıdan tamamen kararlı oldukları rapor edilmiştir. Skandiyum (Sc) elementinin başrolde olduğu bir diğer çalışmada Arıkan ve ark. (2022), X_2MgAl ($\text{X} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Y}$) bileşimindeki alaşımların özelliklerini araştırmıştır. Bu çalışmada özellikle Sc_2MgAl alaışımının atom başına -0.278 eV gibi negatif bir oluşum enerjisine sahip olduğu belirlenerek sistemin termodinamik kararlılığı ve laboratuvar ortamında sentezlenebilirliği ispatlanmış, malzemelerin makroskobik elastik özellikleriyle mekanik bütünlüklerini koruduğu rapor edilmiştir.

Heusler alaşımlarının mekanik anizotropi, esneklik karakteri ve örgü dinamikleri üzerine yürütülen teorik çalışmalar da literatürde oldukça geniş bir yer tutmaktadır. İyigör ve ark. (2022), AlXIr_2 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}$) tam Heusler alaşımlarının yapısal, mekanik, elektronik ve titreşimsel profillerini genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanarak araştırmışlardır. Çalışma sonucunda alaşımların yönelim bağımlı elastik özellikleri haritalandırılmış, süneklik sınırları belirlenmiş ve fonon spektrum analizleriyle kristal yapıların örgü kararlılığı doğrulanmıştır. İridyum yerine rutenyum elementi kullanılarak oluşturulan farklı bir araştırmada ise Candan ve ark. (2018), L_{21} tipi kübik kafes yapısına sahip Ru_2YGa ($\text{Y} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$) Heusler alaşımlarını sistematik olarak incelemiştir. Alaşımların elastik modülleri, ses hızları, Debye sıcaklıkları ve

termodinamik fonksiyonları hesaplanarak bu malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki termal davranışları kapsamlı bir şekilde sunulmuştur.

Bant topolojisinin ve manyetik etkileşimlerin karakterize edildiği bir başka çalışmada Al ve ark. (2018), Rh_2FeAl ve Rh_2YAl alaşımlarının elektronik bant yapılarını, elastik sabitlerini ve titreşim frekanslarını DFT çerçevesinde doğrusal tepki tekniği ile hesaplamışlardır. Araştırmacılar, Rh_2YAl alaşımının hacimsel sıkışmalara karşı Rh_2FeAl alaşımından çok daha yüksek bir direnç (bulk modülü) gösterdiğini saptamıştır. Bununla birlikte, Rh_2FeAl alaşımının elektron durumlarında spin kutuplaşması sergilediği, buna karşın Rh_2YAl alaşımının manyetik olmayan (non-manyetik) bir karaktere sahip olduğu vurgulanmıştır.

Son yıllarda tam Heusler alaşımlarına ek olarak, ters Heusler ve dörtlü Heusler yapıları da ileri teorik analizlerin ilgi odağı olmuştur. Özduran ve ark. (2021) Ti_2FeX ($X = Si, Ge, Sn$) ters Heusler alaşımlarının yapısal asimetrisini, mekanik modüllerini, manyetik moment değerlerini ve örgü dinamiklerini araştırmışlardır. Çalışmada, Young modülü, kayma modülü ve Poisson oranı gibi polikristal mekanik parametreler hesaplanarak malzemelerin teknolojik endüstrideki mekanik işlenebilirlik profilleri başarıyla sunulmuştur. Dörtlü Heusler alaşımları sınıfında yer alan $CoFeCrZ$ ($Z = Al, Si, Ga, Ge$) sistemlerinin özellikleri ise İyigör ve Uğur (2014) tarafından detaylıca incelenmiştir. Araştırmacılar, farklı Z grubu elementlerinin bu karmaşık dörtlü kafes içindeki etkileşimlerini, fonon frekanslarındaki kaymaları ve mekanik kararlılık mekanizmalarını hesaplayarak, atomik kütle ve çap değişimlerinin kristalin genel sertliği ve titreşim özellikleri üzerindeki doğrudan etkisini ortaya koymuşlardır.

Heusler alaşımlarının elektronik ve manyetik yapılarının ayarlanabilmesi amacıyla katkılama (doplama) işleminin uygulandığı güncel çalışmalardan birinde İyigör ve ark. (2023), $Mn_2Cr_{1-x}V_xSi$ alaşımlarındaki farklı oranlardaki Vanadyum (V) katkısının sistemin fiziksel özelliklerine olan etkisini incelemiştir. Çalışma, katkı oranının değişmesiyle yapının spin polarizasyonunun, manyetik moment değerlerinin, kafes esnekliğinin ve yüksek sıcaklıklardaki termodinamik entropi kapasitelerinin nasıl optimize edilebileceğini kantitatif bir şekilde göstermiştir. Yapısal katkılamaya dair bir diğer araştırmada ise Özduran ve ark. (2020), Co_2MnGe alaşımlarına Si elementinin doplama edilmesiyle elde edilen $Co_2MnGe_{1-x}Si_x$ yapılarının yarı metalik ferromanyetizma karakterini, elektronik durumlarını ve mekanik kararlılıklarını incelemiştir. Si miktarının artırılmasının alaşımın bulk modülü ve Young modülü gibi mekanik direncini artırdığını belirten çalışma, spintronik aygıtlar için bu katkılı yapıların

oldukça uygun olduğunu rapor etmiştir. Benzer şekilde, çoklu alaşım sistemlerindeki alaşım yüzdesinin özelliklere etkisini belirlemek adına Örnek ve ark. (2021) tarafından yürütülen çalışmada $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{FeGa}$ yapılarının elektronik bant aralıkları, manyetik özellikleri ve elastik mekanizmaları analiz edilerek, yapıya giren Vanadyum miktarının malzemenin termodinamik iletkenliğini ve süneklik karakterini nasıl modifiye ettiği derinlemesine incelenmiştir.

Özetle, yukarıda bahsi geçen ve literatürde kabul görmüş bu geniş çaplı ab initio tabanlı çalışmalar, Heusler alaşımlarının alt kafeslerindeki atomik düzen ile malzemenin makroskobik teknolojik özellikleri (süneklik, termal genleşme, ısı sığası, spin kutuplaşması) arasındaki ilişkinin haritalandırılmasında DFT yönteminin yüksek hassasiyetini ve güvenilirliğini tartışmasız bir şekilde ispatlamaktadır. Ancak skandiyum ve kadmiyum geçiş metallerinin p-blok elementleriyle birleşerek oluşturduğu Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) malzeme sistemi, literatürde hala görece bakir bir araştırma alanı olarak durmaktadır. Bu eksiklikten yola çıkılarak tasarlanan bu tez çalışması, mevcut literatürdeki bu somut boşluğu doldurmayı ve manyetik olmayan kararlı Heusler alaşımlarının potansiyelini modern kuantum mekaniksel araçlarla keşfetmeyi amaçlamaktadır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Giriş

Günümüzde tam Heusler alaşımları, ayarlanabilir elektronik yapıları, kararlı kristal kafesleri ve üstün fiziksel özellikleri nedeniyle spintronik, termoelektrik ve ileri mikroelektronik gibi teknolojik uygulamalar için en umut verici malzeme gruplarından biri olarak kabul edilmektedir. Bu tez çalışmasının temel amacı, literatürde deneysel veya kuramsal olarak henüz yeterince incelenmemiş olan skandiyum ve kadmiyum tabanlı tam Heusler alaşımlarının (Sc_2CdZ ; $Z = \text{Ga, In, Tl}$) yapısal, elektronik, mekanik, termodinamik ve titreşim (fonon) özelliklerini ab initio (ilk ilkeler) yöntemleri kullanarak sistematik ve kuantum mekaniksel bir çerçevede analiz etmektir.

Malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin atomik veya alt atomik (elektronik) düzeyde anlaşılması, laboratuvar ortamındaki zorlu, zaman alıcı ve yüksek maliyetli deneysel sentez süreçlerinden önce malzemelerin davranışlarının öngörülebilmesini sağlamaktadır. Bu bağlamda, hiçbir ampirik veya deneysel parametreye ihtiyaç duymadan, yalnızca elektronların kuantum mekaniksel etkileşimlerine ve temel fizik yasalarına dayanarak çözümler üreten ab initio simülasyon yöntemleri büyük bir avantaj sunmaktadır. Kristal yapıları katıların modellenmesinde, çok sayıda etkileşen elektron ve çekirdekten oluşan karmaşık sistemlerin (çok cisim problemi) Schrödinger denklemini çözmek analitik olarak imkansızdır. Bu zorluğu aşmak için çalışmamızda, sistemin toplam enerjisini çok boyutlu dalga fonksiyonları yerine yalnızca uzaysal elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade eden ve hesaplamalı malzeme biliminin en başarılı ve güvenilir yöntemi olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) tercih edilmiştir (Kohn ve Sham, 1965).

Tezin bu bölümünde, hesaplamalı simülasyonların teorik altyapısını oluşturan kavramlar ve bu kavramların matematiksel temelleri adım adım incelenecektir. Öncelikle Heusler alaşımlarının kristal yapısı ve özellikleri tanıtılacak, ardından çok elektronlu sistemlerin çözümünü basitleştiren Born-Oppenheimer yaklaşımına değinilecektir (Born ve Oppenheimer, 1927). Daha sonra, DFT'nin temelini atan Hohenberg-Kohn teoremleri ve pratikte uygulanabilirliğini sağlayan Kohn-Sham denklemleri ayrıntılı olarak açıklanacaktır. Elektronlar arasındaki karmaşık etkileşimleri hesaba katan Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) ile çekirdek elektronlarının etkisini basitleştirerek hesaplama maliyetini düşüren pseudopotansiyel teorisi detaylandırılacaktır. Bölümün son kısımlarında ise, tezin tüm ab initio hesaplamalarının

yürütüldüğü açık kaynak kodlu Quantum ESPRESSO yazılım paketinin çalışma prensipleri aktarılacak; malzemenin dış kuvvetlere, ısıya ve basınca karşı vereceği tepkileri belirlemek amacıyla kullanılan elastik sabit, termodinamik fonksiyon ve fonon hesabı denklemleri literatürdeki geçerli modeller üzerinden sunulacaktır.

3.2 Heusler Alaşımları

Katıhal fiziği ve ileri malzeme biliminde son derece prestijli bir konuma sahip olan Heusler alaşımları, sıra dışı kristalografik ve elektronik özellikleri ile öne çıkan intermetalik bileşiklerdir. İlk defa 1903 yılında Alman kimyager Fritz Heusler tarafından keşfedilen bu malzemeler, kendisini oluşturan temel elementlerin (örneğin bakır, mangan ve alüminyum) hiçbirinin tek başına ferromanyetik özellik göstermemesine rağmen, bir araya gelerek kristal bir örgü oluşturdıklarında çok güçlü bir ferromanyetizma sergilemeleriyle bilim dünyasında büyük bir yankı uyandırmıştır (Heusler, 1903). Bu devrimsel keşif, malzemenin makroskobik manyetik ve fiziksel karakterinin sadece onu oluşturan atomların bireysel doğasından değil, aynı zamanda kristal kafes içerisindeki periyodik dizilimlerinden ve yörünge etkileşimlerinden kaynaklandığını ispatlamıştır. Günümüzde bu geniş alaşım ailesi, yüksek Curie sıcaklıkları, devasa manyeto-direnç etkileri ve kimyasal bileşimle ayarlanabilen (tuneable) bant yapıları sayesinde, sadece geleneksel manyetik uygulamalarda değil, yeni nesil spintronik aygıtlar ve atık ısıdan enerji üreten termoelektrik jeneratörlerde de temel yapı taşı olarak değerlendirilmektedir.

Heusler alaşımlarının kristal yapısı, temelde birbirinin içine geçmiş dört adet yüzey merkezli kübik alt kafesten meydana gelen oldukça yüksek simetrik bir süper örgüye dayanır. Kimyasal kompozisyonlarına ve bu alt kafeslerdeki atomik yerleşimlere (Wyckoff pozisyonlarına) göre malzemeler dört ana sınıfa ayrılmaktadır. Bunlardan ilki ve malzeme bilimi literatüründe en çok çalışılanı, X_2YZ genel kimyasal formülü ile ifade edilen klasik tam Heusler alaşımlarıdır. Fm-3m uzay grubunda ve $L2_1$ kristal yapısında oluşan bu sistemlerde, X ve Y atomları genellikle d-blokunda yer alan geçiş metallerinden (veya nadir toprak elementlerinden), Z atomu ise p-blokunda yer alan yarı iletken veya metalik ana grup elementlerinden seçilmektedir (Candan ve ark., 2018). İdeal ve kararlı bir dizilimde X geçiş metalinin değerlik elektron sayısı Y atomundan daha yüksektir. Ancak X atomunun değerlik elektron sayısının Y atomundan daha düşük olduğu element kombinasyonlarında, atomların kafes içindeki yerleşim sırası değişime uğrar ve F-43m uzay grubunda XA (veya X_a) prototipi olarak bilinen ters Heusler yapısı ortaya çıkar (Özduran ve ark., 2021). Benzer şekilde, tam Heusler yapısındaki alt kafeslerden birinin

atomlar tarafından işgal edilmeyip boş kalması sonucunda XYZ formülüyle tanımlanan ve C1b kristal yapısına sahip yarı Heusler alaşımları oluşurken; X atomlarından birinin yerine farklı bir geçiş metalinin entegre edilmesi durumunda ise XX'YZ formülüne sahip dörtlü Heusler bileşikler meydana gelmektedir (İyigör ve Uğur, 2014).

Heusler bileşiklerinin modern teknolojiye en büyük cazibesi, 1980'lerin başında de Groot ve çalışma arkadaşları tarafından teorik olarak öngörülen yarı metalik ferromanyetizma kavramına dayanmaktadır (de Groot ve ark., 1983). Yarı metalik Heusler alaşımlarında, elektronların spin-yukarı yönelimi için iletim ve değerlik bantları Fermi seviyesinde kesişerek tıpkı klasik bir metal gibi davranış sergilerken, spin-aşağı yönelimi için Fermi seviyesinde belirgin bir enerji bant aralığı bulunur ve malzeme bu yöneleimde yalıtkan (veya yarı iletken) bir profil çizer. Bu eşsiz elektronik asimetri, malzemenin Fermi seviyesinde yüzde yüzlük bir spin polarizasyonu üretmesini sağlayarak spin enjektörleri, manyetik tünel eklemeleri ve rastgele erişimli bellekler gibi spintronik teknolojileri için kusursuz bir zemin sunar (Al ve ark., 2018). Ayrıca, Heusler alaşımlarındaki net manyetik momentlerin, bileşikteki toplam değerlik elektron sayısı ile çok basit ve doğrusal bir bağlantı kuran ünlü Slater-Pauling kuralına mükemmel şekilde uyması, tasarlanacak yeni bileşiklerin manyetik potansiyellerinin deneysel aşamadan önce yüksek bir doğrulukla tahmin edilmesine olanak tanır (İyigör ve ark., 2023).

Tüm bu spintronik avantajlarının yanı sıra, Heusler alaşımlarının ileri teknoloji potansiyeli termoelektrik uygulamalarıyla daha da genişlemektedir. Kristal yapılarındaki yüksek simetri ve enerji bantlarının kimyasal doplama (katkılama) işlemleriyle kolayca ayarlanabilmesi, bu malzemeleri termoelektrik enerji dönüşümü için oldukça ideal kılmaktadır. Bir malzemenin ısı gradyanını elektriğe dönüştürme kapasitesi; Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve termal iletkenlik parametrelerini içeren boyutsuz ZT liyakat figürü ile ölçülmektedir. Geleneksel metallerin termoelektrik verimleri Seebeck katsayılarının çok düşük olması nedeniyle pratik uygulamalarda yetersiz kalırken, Heusler alaşımlarının yarı iletken karakterli spin kanalları, elektronların taşıyıcı konsantrasyonlarını ve etkin kütlelerini optimize ederek malzemenin Seebeck etkisini ciddi oranda artırır. Özellikle ağır atomik kütleye sahip p-blok elementlerinin (kadmium, galyum, indiyum, talyum vb.) Heusler kafesine yerleştirilmesi, kristal içerisindeki akustik fonon saçılmalarını artırarak malzemenin kafes ısı iletkenliğini radikal biçimde düşürür (Örnek ve ark., 2021). Isıl iletkenlikteki bu düşüş, malzemenin metalik elektriksel iletkenliğiyle birleştiğinde, Heusler alaşımlarını geleceğin çevre dostu enerji hasadı

teknolojileri ve katı hal soğutucu sistemleri için vazgeçilmez bir alternatif konumuna taşımaktadır.

3.3. Çok Cisim Sistemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) gibi periyodik bir kristal yapı mikroskobik ölçekte incelendiğinde, sistemin aslında karşılıklı olarak birbirleriyle sürekli etkileşim halinde olan çok sayıda atom çekirdeği ve devasa sayıda elektrondan oluşan karmaşık bir “çok cisim sistemi” olduğu görülür. Kuantum mekaniğinin temel postülalarına göre, böyle bir katıhal sisteminin sahip olduğu tüm fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler, sistemin zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin (Eş. 3.3) çözümü ile elde edilecek olan dalga fonksiyonunun $\Psi(\{R_I\}, \{r_i\})$ içerisinde saklıdır.

$$H_{tot} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} \quad (3.1)$$

$$H_{tot} = T_N + T_e + V_{NN} + V_{ee} + V_{eN} \quad (3.2)$$

$$H_{tot} \Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = E \Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) \quad (3.3)$$

Bu denklemin kalbini oluşturan toplam Hamiltoniyen operatörü (H), sistemdeki tüm enerjilerin matematiksel toplamını ifade eder. Bir katı içerisindeki toplam Hamiltoniyen; elektronların kinetik enerjisi (T_e), atom çekirdeklerinin kinetik enerjisi (T_N), elektronların kendi aralarındaki Coulomb itme potansiyeli (V_{ee}), çekirdeklerin kendi aralarındaki Coulomb itme potansiyeli (V_{NN}) ve son olarak elektronlar ile çekirdekler arasındaki çekim potansiyelinden (V_{eN}) meydana gelmektedir. Sadece tek bir birim hücrede bile onlarca elektron ve çekirdeğin bulunduğu Heusler alaşımları gibi sistemlerde, tüm bu parçacıkların birbirleriyle olan etkileşimlerini aynı anda hesaplamaya çalışmak, dalga fonksiyonunun değişken sayısını milyarlarca boyuta taşımaktadır. Elektronların ve çekirdeklerin hareketlerinin birbirine sıkı sıkıya bağlı (kuple) olması, bu çok cisim denkleminin analitik veya sayısal olarak doğrudan çözülmesini kesinlikle imkansız kılmaktadır.

Kuantum mekaniğindeki bu devasa matematiksel çıkmaz, 1927 yılında Max Born ve J. Robert Oppenheimer tarafından önerilen son derece zarif ve mantıksal bir fiziksel yaklaşımla büyük ölçüde aşılmıştır (Born ve Oppenheimer, 1927). Born-Oppenheimer

yaklaşımının temel dayanağı, atom çekirdeklerinin kütleleri ile elektronların kütleleri arasındaki muazzam farktır. En hafif element olan hidrojen bile bir proton, bir elektrondan yaklaşık 1836 kat daha ağırdır; çalışmamızda incelenen kadmiyum veya talyum gibi ağır metallerde ise bu oran on binlerce kata ulaşmaktadır. Kütleler arasındaki bu devasa fark, klasik fizikteki eylemsizlik prensibi gereğince çekirdeklerin elektronlara kıyasla uzayda çok daha yavaş hareket etmesine neden olur. Elektronların hızları neredeyse ışık hızına yaklaşırken, ağır ve hantal çekirdekler onların yanında adeta hareketsizmiş gibi durur. Bu nedenle, elektronlar çekirdeklerin uzaydaki konumlarında meydana gelen en ufak bir titreşime veya değişime anında (anlık olarak) uyum sağlarlar. Born-Oppenheimer yaklaşımı bu fiziksel gerçeklikten yola çıkarak, elektronların hareketi ve dinamikleri incelenirken atom çekirdeklerinin uzayda sabit (donmuş) konumlarda durduğunu varsayar.

Çekirdeklerin sabit kabul edilmesi, çok cisim Schrödinger denkleminin matematiksel yapısında dramatik bir sadeleşme yaratır. Çekirdekler hareket etmediği için nükleer kinetik enerji terimi (T_N) sıfır kabul edilerek denklemden tamamen düşer. Aynı şekilde, sabit noktasal yükler arasındaki itme kuvvetini temsil eden çekirdek-çekirdek etkileşim potansiyeli (V_{NN}) ise sadece sabit bir sayısal parametreye dönüşür ve dalga fonksiyonunun şeklini etkilemez. Bu sadeleştirmeler sonucunda sistemin karmaşık toplam dalga fonksiyonu, elektronik dalga fonksiyonu ve nükleer dalga fonksiyonunun birbirinden bağımsız birer çarpımı olarak iki ayrı parçaya ayrılabilir.

$$H_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} \quad (3.4)$$

ve;

$$\left[- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 + V(\{R_I\}) \right] \theta(\{R_I\}) = E' \theta(\{R_I\}) \quad (3.5)$$

Bu yaklaşımın nihai sonucunda fiziksel problem, Eş. 3.4 ve Eş. 3.5'deki gibi sadece elektronların hareketini merkeze alan “Elektronik Çok Cisim Problemi”ne indirgenmiş olur. Çekirdekler artık sadece elektronların içerisinde hareket ettiği, konumu değişmeyen sabit bir “dış potansiyel” ($V_{dış}$) üreten birer kaynak olarak görev yapar. Problemin sınırları büyük ölçüde daraltılmış olmasına rağmen, geriye kalan elektronik

denklemdaki elektron-elektron etkileşim potansiyeli (V_{ee}) hala çok boyutlu ve son derece karmaşık bir yapıya sahiptir. Bireysel elektronların birbirlerinden nasıl kaçındıklarını (korelasyon) belirleyen bu terimin çok elektronlu sistemlerde tam olarak çözülememesi, araştırmacıları dalga fonksiyonları yerine sistemin uzaysal elektron yoğunluğunu temel alan yeni bir teori geliştirmeye itmiştir. Bu teori, bir sonraki bölümde detaylarıyla incelenecek olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'dir.

3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Bölüm 3.3 içerisinde bahsedilen Born-Oppenheimer yaklaşımı ile ağır atom çekirdeklerinin hareketi probleminden çıkarılmış ve bu çekirdekler uzayda sabit birer potansiyel kaynağı olarak kabul edilmiş olsa da, geriye kalan N adet etkileşen elektronun dalga fonksiyonunu (Ψ) tam olarak bulmak hala analitik açıdan çözülmesi imkansız bir problemdir. Kuantum mekaniğinde N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu $3N$ adet uzaysal değişkene bağlıdır. Bu durum, hesaplama maliyetini sistemdeki elektron sayısı ile birlikte üstel olarak artırarak Heusler alaşımları gibi çok elektronlu katı hal sistemlerinin incelenmesini geleneksel dalga fonksiyonu yöntemleriyle olanaksız hale getirir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), bu çok boyutlu dalga fonksiyonu problemini aşmak ve malzeme özelliklerini ilk ilkelerden (ab initio) hareketle hesaplayabilmek için geliştirilmiş en başarılı kuantum mekaniksel yaklaşımdır.

Hohenberg ve Kohn daha sonra yoğunluk fonksiyonel teorisinin temellerini oluşturdular 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. 3.6'daki gibidir:

$$E[n] = F[n] + \int V_{dış}(r) n(r) dr \quad (3.6)$$

Eş. 3.6 denkleminde yer alan $F[n]$ terimi, elektronların kinetik enerjisini ve elektronlar arası etkileşim potansiyelini (Coulomb itmesini) içeren evrensel Hohenberg-Kohn fonksiyoneli. Ancak bu evrensel fonksiyonelin kesin matematiksel formu kuantum mekaniği kuralları çerçevesinde tam olarak formüle edilememiştir. Evrensel

fonksiyonelin tam olarak bilinmemesi sorunu, 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından önerilen dahiyane bir yöntemle pratik bir çözüme kavuşturulmuştur (Kohn ve Sham, 1965). Kohn-Sham yaklaşımı, birbirleriyle etkileşen ve birbirlerine Coulomb itme kuvveti uygulayan gerçek elektron sistemini; birbirleriyle etkileşmeyen ancak etkin bir dış potansiyel altında hareket eden hayali (fiktif) bir elektron sistemine eşler. Bu sayede çözülmesi imkansız olan karmaşık çok cisim problemi, etkileşmeyen tekil parçacıkların çözülebilir Schrödinger denklemlerine, yani Kohn-Sham denklemlerine dönüştürülür. Bu tek parçacık denklemi Eş. 3.7 ile verilmektedir:

$$\left[-\sum_I \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{dış}(\{r\}) \right] \theta(r) = E\theta(r) \quad (3.7)$$

Eş. 3.7 olarak verilen bu denklemde $\Phi(r)$ Kohn-Sham orbitallerini (tek elektron dalga fonksiyonlarını), Epsilon ise bu orbitallerin enerji özdeğerlerini temsil eder. Etkileşmeyen bu hayali sistemin elektron yoğunluğu, gerçek fiziksel sistemin elektron yoğunluğuna tamamen eşittir ve Eş. 3.18 yardımıyla hesaplanır:

$$n(r) = \sum |\theta(r)|^2 \quad (3.8)$$

Kohn-Sham denklemindeki elektronların hareketini yöneten etkin potansiyel $V_{etkin}(r)$, Eş. 3.9 ile üç ana fiziksel bileşenin toplamı olarak tanımlanmaktadır:

$$V_{etkin}(r) = V_{dış}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (3.9)$$

Eş. 3.9 denkleminde $V_{dış}(r)$ atom çekirdeklerinin elektronlara uyguladığı sabit dış potansiyeli, $V_H(r)$ elektron bulutunun kendi kendini itmesinden kaynaklanan klasik elektrostatik Hartree potansiyelini temsil eder. Denklemin son ve en kritik terimi olan $V_{XC}(r)$ ise değiş-tokuş ve korelasyon (exchange-correlation) potansiyelidir.

$V_{XC}(r)$ potansiyeli; etkileşmeyen sistem yaklaşımıyla ihmal edilen tüm kuantum mekaniksel elektron-elektron etkileşimlerini, yani Pauli dışlama ilkesinden kaynaklanan değiş-tokuş enerjisini ve elektronların birbirlerinden kaçınmasından kaynaklanan korelasyon enerjisini içerisine hapseden terimdir. DFT'nin katı hal fiziği ve malzeme

bilimindeki pratikteki doğruluğu, Eş. 3.9 içerisinde yer alan bu değiş-tokuş ve korelasyon potansiyelinin ne kadar iyi modellendiğine (GGA, LDA gibi yaklaşımlarla) bağlıdır.

3.5. Hohenberg-Kohn Teoremi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin (DFT) çok cisim problemleri için varsayımsal bir model olmaktan çıkıp, kuantum mekaniğinde kesin ve bağımsız bir fiziksel teori olarak rüştünü ispatlaması, 1964 yılında Pierre Hohenberg ve Walter Kohn tarafından yayımlanan devrim niteliğindeki iki temel teorem sayesinde gerçekleşmiştir (Hohenberg ve Kohn, 1964). Bu teoremler, milyarlarca elektronun hareketini tanımlayan 3N boyutlu karmaşık dalga fonksiyonlarının yerine, sadece üç boyutlu uzay koordinatlarına bağlı olan elektron yoğunluğunun kullanılmasının matematiksel olarak tamamen meşru ve yeterli olduğunu kanıtlamıştır. Hohenberg-Kohn yaklaşımı iki temel teorem üzerine inşa edilmiştir.

Hohenberg-Kohn Birinci Teoremi (Varlık Teoremi): Birbirleriyle etkileşen elektronlardan oluşan herhangi bir kuantum sisteminde, atom çekirdeklerinin oluşturduğu dış potansiyel $V_{\text{dis}}(r)$, taban durumundaki elektron yoğunluğu $n(r)$ tarafından tek ve benzersiz (unique) bir şekilde belirlenir.

Klasik kuantum mekaniğinde işleyiş, dış potansiyelin Hamiltoniyen operatörünü belirlemesi ve oradan dalga fonksiyonu ile yoğunluğa geçilmesi şeklindedir. Birinci teorem, bu fiziksel zincirin tersine de kusursuz bir şekilde işlediğini matematiksel olarak (olmayana ergi yöntemiyle) ispatlamıştır. Malzemenin taban durumu elektron yoğunluğu biliniyorsa, bu yoğunluk sistemin dış potansiyelini ve dolayısıyla Hamiltoniyenini kesin olarak belirler. Bu teoreme göre, sistemin kinetik enerjisi ve elektronlar arası etkileşim enerjisi, elektron yoğunluğunun evrensel bir fonksiyoneli olarak Eş. 3.10 yardımıyla tanımlanır:

$$F_{HK}[n] = F[\Psi_0[n]] = T[n] + V_{ee}[n] \quad (3.10)$$

Eş. 3.10 denkleminde yer alan $F_{HK}[n]$ terimi sistemin dış potansiyelinden bağımsız olan evrensel Hohenberg-Kohn fonksiyonelidir. $T[n]$ elektronların kinetik enerji fonksiyoneli, $V_{ee}[n]$ ise elektronlar arasındaki klasik Coulomb itmesi ile kuantum mekaniksel değiş-tokuş ve korelasyon etkileşimlerini barındıran potansiyel enerji fonksiyoneli temsil etmektedir.

Hohenberg-Kohn İkinci Teoremi (Varyasyonel Prensip): Sistemin dış potansiyeli için tanımlanan toplam enerji fonksiyoneli $E[n]$, ancak ve ancak doğru (gerçek) taban durumu elektron yoğunluğu kullanıldığında global minimum değerine, yani mutlak taban durumu enerjisine (E_0) ulaşır.

İkinci teorem, kuantum mekaniğindeki meşhur varyasyonel prensibin (değişim ilkesinin) elektron yoğunluğuna uyarlanmış halidir. Bu teoreme göre, toplam elektron sayısı N 'yi sabit tutan herhangi bir $n'(r)$ deneme (trial) elektron yoğunluğu için sistemin toplam enerjisi hesaplandığında, elde edilecek sonuç her zaman gerçek taban durumu enerjisine eşit veya ondan daha büyük olmak zorundadır. Bu matematiksel eşitsizlik kuralı Eş. 3.11 ile formüle edilmiştir:

$$E[n'] = F_{HK}[n'] + \int V_{dış} n'(r) dr \geq E_0 \quad (3.11)$$

Bu hesaplama süreçlerinde, deneme elektron yoğunluğunun tüm uzay üzerinden integrali alındığında sistemdeki toplam elektron sayısını (N) vermesi zorunluluğu, sistemin parçacık korunum kanununu temsil eder ve Eş. 3.12 ile ifade edilir:

$$\int n'(r) d\mathbf{r} = N \quad (3.12)$$

Eş. 3.11 ve Eş. 3.12'de verilen varyasyonel prensip, hesaplamalı malzeme biliminde bilgisayar programlarının iteratif algoritmalar kullanmasına olanak tanır. Yazılım, elektron yoğunluğunu adım adım değiştirerek sistemin enerjisini minimize etmeye çalışır ve denklem mutlak bir minimuma (E_0) ulaştığında malzemenin gerçek fiziksel ve elektronik durumuna ulaşılmış olur.

Sonuç olarak, Hohenberg-Kohn teoremleri çok elektronlu sistemlerin özelliklerini hesaplamak için dalga fonksiyonuna ihtiyaç duyulmadığını ispatlamıştır. Ancak, Eş. 3.10'de verilen evrensel $F_{HK}[n]$ fonksiyonelinin kesin matematiksel formülünün (özellikle etkileşen kinetik enerji kısmının) nasıl yazılacağını söylemezler. Bu matematiksel boşluk, DFT'nin günümüzdeki pratik hesaplamalarda kullanılabilmesi için Kohn-Sham yaklaşımının geliştirilmesini zorunlu kılmıştır.

3.6. Kohn-Sham Denklemleri

Hohenberg-Kohn teoremleri (Bölüm 3.5), elektron yoğunluğunun sistemin tüm kuantum mekaniksel özelliklerini belirlemek için yeterli olduğunu kesin olarak kanıtlamıştır. Ancak bu teoremler, sistemin kinetik enerjisinin ve elektron-elektron etkileşim enerjisinin doğrudan elektron yoğunluğu cinsinden nasıl hesaplanacağına dair herhangi bir matematiksel formül sunmamıştır. Tarihsel süreçte kinetik enerjiyi doğrudan elektron yoğunluğuyla ifade etmeye çalışan Thomas-Fermi modeli (Thomas, 1927; Fermi, 1927) gibi erken dönem girişimler, moleküler bağları ve katıların kristal yapılarını tanımlamakta başarısız olmuştur. Bu büyük engel, 1965 yılında Walter Kohn ve Lu Jeu Sham tarafından önerilen dâhice bir yaklaşımla aşılmıştır (Kohn ve Sham, 1965).

Kohn ve Sham, birbiriyle güçlü şekilde itme etkileşiminde bulunan elektronlardan oluşan gerçek fiziksel sistemi, birbiriyle etkileşmeyen ancak etkin bir potansiyel alanı içerisinde hareket eden hayali (fiktif) bir referans sistemle eşleştirmiştir. Bu yaklaşımın en temel kuralı, oluşturulan bu etkileşmeyen hayali sistemin taban durumu elektron yoğunluğunun, incelenen malzemenin (örneğin Heusler alaşımının) gerçek elektron yoğunluğu ile birebir aynı olmasıdır.

Bu strateji doğrultusunda Kohn ve Sham, formülü bilinmeyen evrensel Hohenberg-Kohn fonksiyonelini, fiziksel olarak hesaplanabilir parçalara bölmüştür. Bu parçalanma işlemi Eş. 3.13 ile ifade edilmiştir:

$$F_{HK}[n] = T_S[n] + V_H[n] + E_{XC}[n] \quad (3.13)$$

Eş. 3.13 denklemindeki $T_S[n]$ terimi, etkileşmeyen hayali elektronların kesin ve tam olarak hesaplanabilen kinetik enerji fonksiyoneli. $V_H[n]$ terimi, elektron yoğunluğunun kendi kendini elektrostatik olarak itmesinden kaynaklanan klasik Hartree enerjisidir. $E_{XC}[n]$ ise değiş-tokuş ve korelasyon (exchange-correlation) enerjisi olarak adlandırılan en kritik düzeltme terimidir. Gerçek sistem ile etkileşmeyen sistem arasındaki kinetik enerji farkı ve klasik olmayan tüm kuantum mekaniksel itme etkileşimleri, özellikle de aynı kuantum durumunda iki elektronun bulunamayacağını belirten Pauli dışlama ilkesinden (Pauli, 1925) kaynaklanan değişim enerjisi, tamamen bu $E_{XC}[n]$ teriminin içerisine hapsedilmiştir.

Sistemin toplam enerjisini elektron yoğunluğuna göre minimize etmek için varyasyonel prensip uygulandığında, Bölüm 3.4 içerisinde verilen Kohn-Sham tek parçalık denklemleri elde edilir. Bu denklemlerde elektronların maruz kaldığı etkin

potansiyeli tamamlayan değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli $V_{XC}(r)$, matematiksel olarak $E_{XC}[n]$ enerjisinin elektron yoğunluğuna göre fonksiyonel türevi olarak Eş. 3.14'teki gibi tanımlanır:

$$V_{XC}(r) = \frac{d(E_{XC}[n])}{d(n(r))} \quad (3.14)$$

Kohn-Sham orbitalleri ve elektron yoğunluğu bulunduktan sonra, sistemin ulaştığı mutlak taban durumu enerjisi, yani toplam Kohn-Sham enerjisi E_{KS} Eş. 3.15 yardımıyla hesaplanmaktadır:

$$E_{KS} = T_S[n] + \int V_{dış}(r) n(r) dr + V_H[n] + E_{XC}[n] \quad (3.15)$$

Kohn-Sham denklemlerinin çözümü, yapısı gereği doğrusal olmayan bir problemdir. Çünkü denklemdeki etkin potansiyel elektron yoğunluğuna bağlıdır; elektron yoğunluğu ise ancak bu denklemin çözülmesiyle bulunabilecek olan dalga fonksiyonlarına (orbitallere) bağlıdır. Bu döngüsel problemi çözmek için malzeme bilimi simülasyonlarında (örneğin çalışmamızda kullanılan Quantum ESPRESSO yazılımında) “Kendi İçinde Tutarlı Alan” (Self-Consistent Field - SCF) adı verilen iteratif (tekrarlamalı) bir algoritma kullanılır.

Simülasyon, atomların uzaysal pozisyonlarına bakarak deneme amaçlı tahmini bir başlangıç elektron yoğunluğu oluşturarak işleme başlar. Bu yoğunluk kullanılarak etkin potansiyel oluşturulur ve Kohn-Sham denklemleri çözülerek yeni elektron orbitalleri elde edilir. Elde edilen bu yeni orbitallerden yola çıkılarak yeni bir elektron yoğunluğu türetilir. Program, birbirini takip eden iki iterasyon adımı arasındaki toplam enerji ve elektron yoğunluğu farkı, önceden belirlenen minimum hata sınırının (yakınsama kriterinin) altına düşene kadar bu döngüyü yüzlerce kez tekrarlar. Algoritma yakınsadığında (converge olduğunda), malzemenin fiziksel gerçekliğini temsil eden taban durumu elektron profiline ve enerji özelliklerine başarıyla ulaşılmış olur.

3.7. Değiş Tokuş Enerjisi

3.7.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Kohn-Sham denklemlerinin çözümü için değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelinin (Exc) matematiksel formunun belirlenmesi en kritik aşamadır. Evrensel

olan bu fonksiyonelin tam formülü bilinmediği için çeşitli fiziksel yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bu karmaşık kuantum mekaniksel problemi aşmak için tarihsel süreçte geliştirilen ilk ve en temel yaklaşım Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation - LDA) olarak adlandırılmaktadır (Kohn ve Sham, 1965).

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı, malzemenin kristal kafesi içerisindeki elektron yoğunluğunun uzayda çok yavaş ve neredeyse homojen bir şekilde değiştiğini varsayar. Bu basitleştirilmiş varsayıma göre, kristal içindeki herhangi bir r noktasındaki değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, elektron yoğunluğu o noktadaki ile birebir aynı olan sonsuz büyüklükteki tek tip (homojen) bir elektron gazının sahip olduğu enerjiye eşittir. Bu yaklaşım altında sistemin değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi Eş. 3.16 ile tanımlanmaktadır:

$$E_{XC}^{LDA}[n(r)] = \int E_{XC}(n(r))n(r)dr \quad (3.16)$$

Eş. 3.16 denkleminde yer alan $E_{XC}(n(r))$ terimi, n yoğunluğuna sahip homojen bir elektron gazı için parçacık başına düşen değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini temsil etmektedir. Bu terim fiziksel doğası gereği kendi içerisinde değiş-tokuş (exchange) ve korelasyon (correlation) olmak üzere iki ayrı bileşene ayrılır. Değiş-tokuş kısmı, Dirac tarafından homojen elektron gazı modeli için analitik olarak kesin bir şekilde çözülmüştür (Dirac, 1930). Ancak elektronların hareketlerinin birbirine bağlılığından kaynaklanan korelasyon kısmı analitik olarak doğrudan çözülemediğinden, bu kısım Ceperley ve Alder tarafından Kuantum Monte Carlo simülasyonları kullanılarak yüksek doğrulukla sayısal olarak hesaplanmış (Ceperley ve Alder, 1980) ve daha sonra Perdew ile Zunger tarafından formülize edilerek yaygın kullanıma sunulmuştur (Perdew ve Zunger, 1981).

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı, teorik sadeliğine rağmen katı hal fiziğinde uzun yıllar boyunca oldukça başarılı sonuçlar vermiştir. Elektron yoğunluğunun uzaysal olarak nispeten yavaş değiştiği basit metaller ve yarı iletken sistemler için örgü sabitleri, titreşim frekansları ve kristal yapı özellikleri tatmin edici bir doğrulukla tahmin edilebilmektedir. Ancak, Sc_2CdZ ($Z = Ga, In, Tl$) gibi d-blok geçiş metallerini içeren Heusler alaşımlarında, elektron yoğunluğu çekirdek etrafında çok hızlı ve keskin dalgalanmalar gösterdiği için LDA bazı karakteristik hata payları sergiler. LDA modeli genellikle atomlar arasındaki kimyasal bağların kuvvetini (bağlanma enerjisini) olması gerekenden fazla tahmin etme eğilimindedir. Bu durum, teorik hesaplamalarda malzemenin kristal örgü sabitlerinin

deneysel değerlerden daha küçük (aşırı bağlanma veya overbinding) ve sistemin bulk modülünün daha büyük hesaplanmasına yol açar. Elektron yoğunluğunun sadece yerel değerini hesaba katan LDA'nın bu dezavantajlarını gidermek ve sistemin elektron yoğunluğundaki uzaysal dalgalanmaları (yoğunluğun türevlerini) da denkleme dahil etmek amacıyla, günümüz hesaplamalı malzeme biliminde çok daha hassas sonuçlar üreten ve tezin bu çalışmasında da tercih edilen Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) geliştirilmiştir.

3.7.2. Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı

Bölüm 3.7.1 içerisinde detaylandırıldığı üzere, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) elektron yoğunluğunun uzayda homojen ve çok yavaş dağıldığını varsayar. Ancak Heusler alaşımları gibi karmaşık katı hal sistemlerinde ve özellikle d-blok geçiş metallerinin (örneğin skandiyum ve kadmiyum) bulunduğu bölgelerde, elektron yoğunluğu atom çekirdekleri etrafında çok hızlı ve keskin değişimler gösterir. LDA modelinin elektron yoğunluğundaki bu ani uzaysal dalgalanmaları hesaba katmaması, hesaplanan örgü sabitlerinin deneysel değerlerden daha küçük (aşırı bağlanma problemi) çıkmasına neden olmaktadır. Bu kısıtlamaları aşmak ve kuantum mekaniksel hesaplamaların doğruluğunu artırmak amacıyla Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation - GGA) geliştirilmiştir.

GGA modelinin temel felsefesi, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini hesaplarken sadece o noktadaki yerel elektron yoğunluğunu (n) değil, aynı zamanda elektron yoğunluğunun o noktada uzaysal olarak ne kadar hızlı değiştiğini gösteren gradyanını da (elektron yoğunluğunun birinci türevini) matematiksel denkleme dahil etmektir. Bu fiziksel yaklaşım, sistemin değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi fonksiyoneli Eş. 3.17'deki gibi tanımlar:

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(r), \nabla n(r)) \quad (3.17)$$

Eş. 3.17 denkleminde yer alan f fonksiyonu, hem elektron yoğunluğuna $n(r)$ hem de yoğunluğun uzaysal gradyanına $\nabla n(r)$ bağlı olarak parametreleştirilmiş özel bir matematiksel fonksiyondur. LDA modelinde değiş-tokuş enerjisi için tek ve kesin bir evrensel formül bulunurken, GGA modelinde gradyan terimlerinin denkleme tam olarak nasıl entegre edileceğine dair farklı fiziksel yaklaşımlar bulunmaktadır. Bu nedenle

literatürde Perdew-Wang (PW91), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) ve Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) gibi farklı parametreleştirmelere sahip birçok GGA fonksiyoneli mevcuttur.

Katı hal fiziğinde ve özellikle Heusler alaşımlarının ab initio simülasyonlarında en başarılı sonuçları veren ve uluslararası literatürde standart haline gelen yaklaşım, Perdew, Burke ve Ernzerhof tarafından 1996 yılında geliştirilen PBE fonksiyoneli (Perdew ve ark., 1996). PBE fonksiyoneli, dışarıdan ampirik parametrelere ihtiyaç duymadan, tamamen kuantum mekaniğinin temel sınır şartlarına bağlı olarak analitik olarak türetilmiştir. PBE tabanlı GGA yaklaşımı, LDA'nın aşırı bağlanma problemini başarılı bir şekilde düzelterek malzemelerin kristal örgü sabitlerini, kohezyon enerjilerini, elastik modüllerini ve manyetik momentlerini gerçeğe çok daha yakın bir şekilde tahmin edebilmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında incelenen Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga, In, Tl}$) tam Heusler alaşımlarının yapısal optimizasyonu, elektronik bant yapısı analizleri, mekanik kararlılık testleri ve termodinamik/fonon (titreşim) spektrumlarının hesaplanmasında; yüksek hassasiyeti ve d-blok geçiş metallerindeki kanıtlanmış başarısı nedeniyle Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi çerçevesinde PBE parametreleştirmesine sahip Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA-PBE) tercih edilmiştir.

3.8. Pseudopotansiyel Yaklaşımı

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Kohn-Sham denklemleri, çok elektronlu sistemlerin özelliklerini hesaplamak için kuantum mekaniksel olarak son derece güçlü bir çerçeve sunsa da, bu denklemlerin pratik çözümlerinde muazzam bir hesaplama maliyeti (bilgisayar zamanı ve bellek) sorunu ortaya çıkmaktadır. Bir atomdaki elektronlar fiziksel davranışlarına göre çekirdek elektronları ve değerlik elektronları olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Heusler alaşımları gibi katı hal sistemlerinde malzemelerin kimyasal bağ özelliklerini, iletkenlik profillerini, manyetik ve mekanik karakterlerini neredeyse tamamen atomun en dış yörüngesinde bulunan değerlik elektronları belirler. Atom çekirdeğine çok yakın iç yörüngelerde bulunan çekirdek elektronları ise kimyasal bağlara ve malzemenin fiziksel özelliklerine aktif olarak katılmazlar, dış etkilere karşı son derece kararlı ve tepkisiz kalırlar.

Kuantum mekaniğinin temel kurallarından olan Pauli dışlama prensibi gereği, değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları, iç kısımdaki çekirdek elektronlarının dalga fonksiyonlarına uzaysal olarak dik (ortogonal) olmak zorundadır. Bu ortogonalite şartı ve çekirdeğin merkezindeki muazzam çekim gücü (Coulomb potansiyeli), değerlik

elektronlarının dalga fonksiyonlarının çekirdek bölgesinde çok hızlı, keskin ve çok sayıda düğüm içeren salınımlar yapmasına neden olur. Elektron dalga fonksiyonlarındaki bu aşırı hızlı salınımları bilgisayar ortamında çözebilmek ve düzlem dalga setleriyle matematiksel olarak modelleyebilmek için devasa sayılarda düzlem dalgaya ve ulaşılamaz büyüklükte bir hesaplama enerjisine ihtiyaç duyulur. Bu durum, simülasyonları pratik olarak imkansız hale getirir. Bu devasa hesaplama yükünü ortadan kaldırmak için, ilk olarak 1959 yılında Phillips ve Kleinman tarafından temelleri atılan Pseudopotansiyel (Yalancı Potansiyel) Yaklaşımı geliştirilmiştir (Phillips ve Kleinman, 1959). Pseudopotansiyel yaklaşımının temel felsefesi, hesaplamalara kimyasal olarak aktif olmayan iç çekirdek elektronlarını tamamen dahil etmemek (donmuş çekirdek yaklaşımı) ve çekirdeğin o bölgedeki keskin potansiyeli yerine çok daha zayıf, pürüzsüz ve sanal bir potansiyel yerleştirmektir. Bu sanal potansiyel (pseudopotansiyel), önceden belirlenen özel bir kesme yarıçapı değerine göre uzayda iki farklı bölgede çalışacak şekilde tasarlanır. Kesme yarıçapının dışında kalan mesafelerde, pseudopotansiyel atomun gerçek potansiyeli ile birebir aynı davranır; dolayısıyla bu dış bölgedeki sanal dalga fonksiyonları (pseudo dalga fonksiyonları) malzemenin gerçek dalga fonksiyonlarıyla kusursuz bir şekilde eşleşerek kimyasal bağları doğru bir şekilde modeller. Kesme yarıçapının içinde kalan ve çekirdeğe çok yakın olan bölgede ise, gerçek dalga fonksiyonunun o keskin salınımları ve düğümleri matematiksel olarak tıraşlanır; yerine hiçbir düğüm noktası barındırmayan, son derece pürüzsüz ve yavaş değişen bir pseudo dalga fonksiyonu üretilir.

Bu matematiksel pürüzsüzleştirme işlemi, simülasyon programlarının değerlik elektronlarını tanımlamak için ihtiyaç duyduğu matris boyutlarını ve düzlem dalga sayısını inanılmaz ölçüde düşürürken, malzemenin makroskobik fiziksel özelliklerinin hesabında hiçbir doğruluk kaybına yol açmaz. Bu tez çalışmasında incelenen Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga, In, Tl}$) Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik ve dinamik hesaplamalarında; hem geçiş metallerinin elektronlarını yüksek hassasiyetle modelleyebilmek hem de hesaplama süresini optimize etmek amacıyla Quantum ESPRESSO yazılım paketine entegre edilmiş olan gelişmiş pseudopotansiyel kütüphaneleri kullanılmıştır.

3.9. Quantum-Espresso Programı

Bölüm 3.8 içerisinde belirtildiği üzere, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) denklemlerinin pseudopotansiyeller ve periyodik düzlem dalga setleri kullanılarak bilgisayar ortamında çözülebilmesi için yüksek performanslı ve karmaşık matematiksel

algoritmalarla sahip yazılımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tez çalışmasında incelenen Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga, In, Tl}$) tam Heusler alaşımlarının tüm ab initio kuantum mekaniksel hesaplamaları, uluslararası malzeme bilimi literatüründe en çok tercih edilen açık kaynak kodlu yazılım paketlerinden biri olan Quantum-Espresso kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Giannozzi ve ark., 2009).

Quantum-Espresso, nano ölçekte elektronik yapı hesaplamaları ve kuantum mekaniksel malzeme modellemeleri yapmak amacıyla tasarlanmış, DFT temelinde çalışan entegre bir bilgisayar kodları dizisidir. Yazılımın temel çalışma prensibi, kristal içindeki elektron dalga fonksiyonlarını periyodik düzlem dalgalar serisi olarak genişletmek ve atom çekirdekleri ile elektronlar arasındaki etkileşimleri donmuş çekirdek (pseudopotansiyel) yaklaşımı aracılığıyla modellemektir. Programın kalbini oluşturan PWscf (Düzlem Dalga Kendi İçinde Tutarlı Alan) modülü, iteratif algoritmalar kullanarak Kohn-Sham denklemlerini çözer, sistemin toplam enerjisini minimize eder ve malzemenin fiziksel gerçekliğini yansıtan taban durumu elektron yoğunluğunu son derece yüksek bir hassasiyetle hesaplar.

Bu tez çalışması kapsamında, malzemelerin denge örgü sabitlerini bulmak için yapılan yapısal optimizasyon (geometri rahatlatma) işlemleri, elektronik bant yapıları, durum yoğunluğu (DOS) grafikleri ve dış gerilimlere karşı verilen tepkileri ölçen elastik sabit hesaplamaları doğrudan bu paket içerisindeki modüller üzerinden yürütülmüştür.

Bunun yanı sıra, malzemelerin dinamik (örgü) kararlılığını test etmek ve termodinamik fonksiyonlarını yüksek sıcaklıklarda analiz edebilmek için gereken kafes titreşimleri (fonon frekansları) Quantum-Espresso paketine entegre edilmiş olan PHonon modülü kullanılarak elde edilmiştir. Bu modül, fonon dispersiyon eğrilerini ve fonon durum yoğunluklarını hesaplamak için çok büyük süper hücre (supercell) yapılarının kurulmasına gerek duymadan, doğrudan Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi (DFPT) algoritmalarını çalıştırarak hesaplama maliyetini ve zamanını büyük ölçüde optimize etmektedir (Baroni ve ark., 2001).

3.9.1. Quantum-Espresso Programının Kod Yapısı

Quantum-Espresso yazılım paketi, tek bir devasa program olmak yerine, birbirleriyle uyumlu ve veri alışverişi yapabilen bağımsız modüllerden (alt programlardan) oluşan esnek bir kod yapısına sahiptir. Bu modüler mimari, kullanıcıların malzeme simülasyonlarında ihtiyaç duydukları hesaplama adımlarını aşama aşama

gerçekleştirmelerine olanak tanır. Tez çalışması kapsamında kullanılan temel modüller ve işlevleri şu şekilde özetlenebilir:

PWscf (pw.x): Programın temel taşı olan bu kod, adını Düzlem Dalga Kendi İçinde Tutarlı Alan (Plane-Wave Self-Consistent Field) kelimelerinden alır. Malzemenin başlangıç atomik pozisyonlarını ve kristal örgü parametrelerini kullanarak Kohn-Sham denklemlerini iteratif olarak çözer. Sistemin toplam enerjisini, Fermi enerjisini, atomlar üzerindeki kuvvetleri ve kristal kafes gerilmelerini hesaplar. Yapısal optimizasyon (geometri rahatlatma) ve Kendi İçinde Tutarlı Alan (SCF) işlemleri tamamen bu modül üzerinden yürütülür.

Post-Processing (pp.x, bands.x ve dos.x): PWscf tarafından hesaplanan taban durumu elektron yoğunluğu ve dalga fonksiyonları kullanılarak malzemenin ikincil fiziksel özelliklerinin türetildiği ardıl işlem kodlarıdır. Malzemelerin elektronik bant yapıları, toplam ve kısmi durum yoğunluğu (DOS) profilleri bu kodlar aracılığıyla elde edilir.

PHonon (ph.x, q2r.x ve matdyn.x): Malzemelerin dinamik (örgü) özelliklerini ve yüksek sıcaklıklardaki termodinamik fonksiyonlarını hesaplamak için kullanılan kod dizisidir. Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi (DFPT) algoritmalarını temel alan ph.x kodu, atomik yer değiştirmelere karşı sistemin enerjisindeki değişimleri hesaplayarak dinamik matrisleri oluşturur. q2r.x ve matdyn.x kodları ise bu matrisleri kullanarak tüm Brillouin bölgesi boyunca fonon dispersiyon eğrilerini ve fonon durum yoğunluklarını haritalandırır.

Bu modüler kod yapısı, hesaplamaların her bir aşamasının bağımsız olarak kontrol edilmesini ve elde edilen ara verilerin farklı analizler için tekrar kullanılabilmesini sağlayarak hesaplama maliyetini büyük ölçüde düşürür.

3.10. Thermo_pw

Bölüm 3.9.1 içerisinde vurgulandığı gibi, Quantum-Espresso yazılımı birbirleriyle veri alışverişi yapabilen bağımsız modüllerden (PWscf, PHonon vb.) oluşmaktadır. Ancak, Heusler alaşımları gibi kristallerin elastik sabitleri ve termodinamik özellikleri gibi makroskobik mekanik parametrelerinin hesaplanması, bu bağımsız modüllerin defalarca ve farklı simetri bozulmalarıyla (kristal deformasyonlarıyla) ardışık olarak çalıştırılmasını gerektirir. Bu veri alışverişi sürecini manuel olarak yönetmek hem büyük bir hesaplama zamanı kaybına yol açar hem de insan kaynaklı hata riskini artırır. Bu zorluğu aşmak ve simülasyon adımlarını tamamen otomatize etmek amacıyla, tez

çalışmasındaki elastik ve termodinamik hesaplamalarda Quantum-Espresso paketi ile tam entegre çalışan thermo_pw yazılımı kullanılmıştır (Dal Corso, 2016).

thermo_pw, temelde Quantum-Espresso kodlarını arka planda otonom olarak yönlendiren bir sürücü (driver) programdır. Malzemenin başlangıç kristal yapısını girdi olarak alan bu yazılım, kristal kafese farklı uzaysal yönlerde çok küçük bağıl şekil değiştirmeler (gerinimler) uygular. Her bir deformasyon adımı için PWscf modülünü otomatik olarak çağırarak sistemin toplam enerjisindeki ve atomik kuvvetlerdeki değişimleri hesaplar. Elde edilen bu enerji-gerinim verilerini kullanarak, malzemenin dış kuvvetlere karşı gösterdiği direnci ifade eden tek kristal elastik sabitlerini (C_{11} , C_{12} , C_{44}) doğrudan ve çok yüksek bir hassasiyetle türetir.

Ayrıca thermo_pw, malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki ısı sığası, Debye sıcaklığı, serbest enerji ve entropi gibi termodinamik fonksiyonlarını hesaplamak için de PHonon modülünü arka planda ardışık olarak çalıştırır. Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi (DFPT) algoritmalarını otomatikleştirerek kafes titreşim frekanslarını hesaplar ve bu verileri termodinamik yasalara uygulayarak makroskobik özellikleri doğrudan kullanıcıya sunar. Bu üst düzey otomasyon sayesinde, Sc₂CdZ (Z = Ga, In, Tl) tam Heusler alaşımlarının mekanik kararlılık testleri (Born kriterleri) ve titreşim spektrumlarının belirlenmesi işlemleri hiçbir veri kaybı yaşanmadan son derece hızlı, verimli ve güvenilir bir şekilde tamamlanmıştır.

3.11. Hesaplama Detayları

Bu tez çalışması kapsamında tam Heusler yapısındaki Sc₂CdZ (Z = Ga, In, Tl) alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve fonon özellikleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) çerçevesinde ab initio (ilk ilkeler) yöntemleriyle incelenmiştir. Simülasyonların tamamı, düzlem dalga temelli açık kaynak kodlu Quantum ESPRESSO (sürüm 7.3.1) yazılım paketi kullanılarak yüksek başarımlı hesaplama sistemleri üzerinde gerçekleştirilmiştir (Giannozzi ve ark., 2009). Elektron-iyon etkileşimlerini tanımlamak için Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) formunda Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) değişim-korelasyon fonksiyoneli tercih edilmiş (Perdew ve ark., 1996) olup, skandiyum (Sc), kadmiyum (Cd) ve Z grubu (Ga, In, Tl) elementleri için PBE tabanlı aşırı yumuşak (ultrasoft) pseudopotansiyeller kullanılmıştır (Vanderbilt, 1990). Düzlem dalga açılımlarında dalga fonksiyonları için kinetik enerji kesme değeri 40.0 Ry, yük yoğunluğu için kesme değeri ise 400.0 Ry olarak sabitlenmiştir. Brillouin

bölgesi integrasyonları, Monkhorst-Pack yöntemiyle oluşturulan k-noktası ağırları üzerinden yapılmıştır (Monkhorst ve Pack, 1976).

Malzemelerin minimum enerjiye sahip temel durum geometrilerini elde etmek için değişken hücre gevşetme (vc-relax) hesaplamaları yürütülmüştür. Bu optimizasyon aşamasında $8 \times 8 \times 8$ k-noktası ağı kullanılırken, kendiliğinden tutarlı alan (SCF) döngüsündeki elektronik yakınsama kriteri 1.0×10^{-9} Ry olarak seçilmiş ve yük karışım parametresi (mixing_beta) 0.7 olarak ayarlanmıştır. Kısmi işgallerin belirlenmesinde Methfessel-Paxton (MP) yayma (smearing) tekniği uygulanmış (Methfessel ve Paxton, 1989) ve genişleme parametresi (degauss) 0.02 Ry alınmıştır. Ayrıca, sistemlerin manyetik durumunu doğrulamak amacıyla başlangıç optimizasyonları spin-polarize (nspin = 2) olarak başlatılmış ve döngünün net manyetik momentsiz (non-manyetik) duruma kendiliğinden yakınsaması sağlanmıştır.

Alaşımların elektronik bant yapılarını ve durum yoğunluklarını (DOS) belirlemek için optimize edilmiş denge kafes parametreleri üzerinden yüksek çözünürlüklü SCF ve non-SCF hesaplamaları yapılmıştır. Bant yapısı hesaplamalarının SCF adımıda $12 \times 12 \times 12$ k-noktası ağı tercih edilmiş; bant dağılım eğrileri, Brillouin bölgesi içerisindeki yüksek simetri noktaları boyunca toplam 101 k-noktasından oluşan özel bir güzergah izlenerek elde edilmiştir. Toplam ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) analizleri için ise SCF adımıda $10 \times 10 \times 10$, non-SCF adımıda ise $24 \times 24 \times 24$ gibi oldukça yoğun bir k-noktası ağı kullanılmıştır. Durum yoğunluğu hesaplamaları -60.0 eV ile 60.0 eV enerji aralığında, 0.05 eV enerji adımlarıyla gerçekleştirilmiştir.

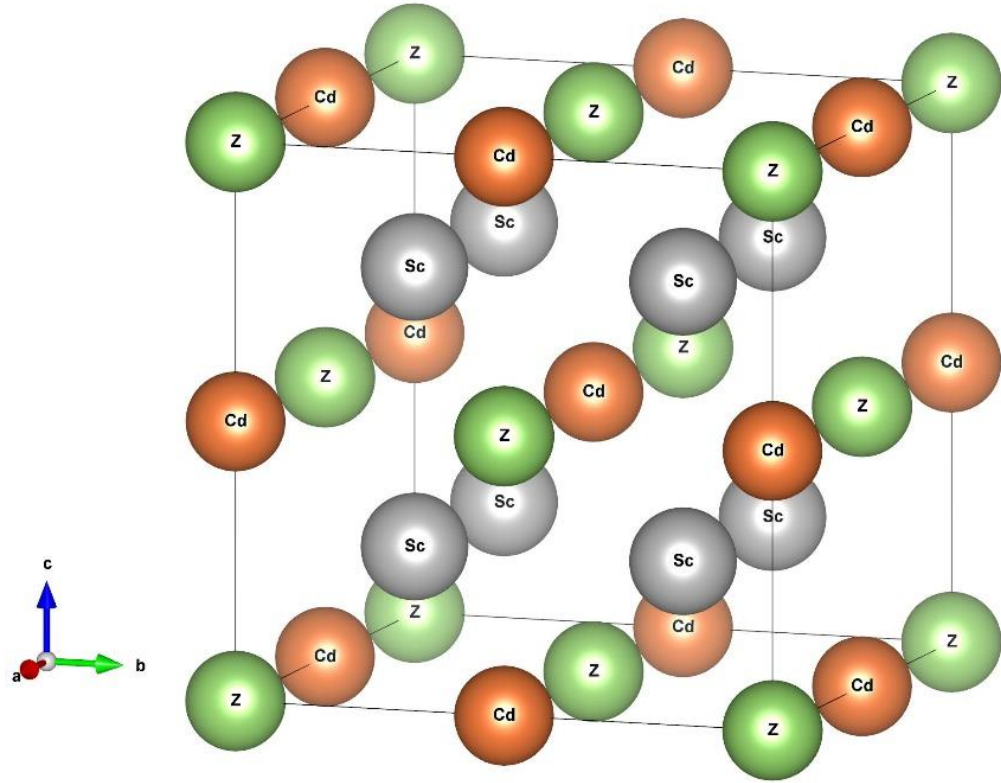
Alaşımların dış gerilimlere karşı gösterdiği tepkiyi ölçen tek kristal elastik sabitleri ve fonon özellikleri, Quantum ESPRESSO paketine entegre olarak çalışan ve A. Dal Corso tarafından geliştirilen thermo_pw.x modülü kullanılarak hesaplanmıştır (Dal Corso, 2014). Gerilim hesaplamaları ‘advanced’ algoritması seçilerek $8 \times 8 \times 8$ k-noktası ağıyla yürütülmüş; elde edilen elastik sabitler kullanılarak Voigt-Reuss-Hill (VRH) yaklaşımları üzerinden (Hill, 1952) bulk modülü, kayma modülü, Young modülü, Poisson oranı ve Debye sıcaklığı belirlenmiştir.

Son olarak, malzemelerin dinamik (örgü) kararlılıklarını test etmek amacıyla Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi (DFPT) temelinde (Baroni ve ark., 2001), scf_disp algoritmasıyla fonon hesaplamaları yürütülmüştür. Bu aşamada SCF için $4 \times 4 \times 4$ k-noktası ağı, dinamik matrislerin oluşturulması için q-uzayında $2 \times 2 \times 2$ ağ kullanılmış ve fonon iterasyonları için yakınsama eşiği 1.0×10^{-14} olarak ayarlanmıştır. Elde edilen kuvvet sabitlerinin Fourier dönüşümü ile Brillouin bölgesi boyunca tüm temel

yönlerdeki fonon dispersiyon frekansları çıkarılarak sistemin dinamik kararlılık profili haritalandırılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) Alaşımlarının Yapısal Özellikleri



Şekil 4.1. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) Heusler alaşımlarının Fm-3m uzay grubundaki kristal yapısı

Bu çalışmada incelenen tam Heusler yapısındaki Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) alaşımları, kübik kristal sisteminde ve Fm-3m uzay grubunda kristalleşmektedir. İdeal bir tam Heusler yapısının gereği olarak atomların birim hücre içerisindeki dizilimleri incelendiğinde; Z grubu ($\text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) atomlarının 4a (0, 0, 0) Wyckoff konumlarına, skandiyum (Sc) atomlarının 8b (0.25, 0.25, 0.25) koordinatlarına ve kadmiyum (Cd) atomlarının ise 4c (0.50, 0.50, 0.50) konumlarına yerleştiği tespit edilmiştir. Söz konusu kristal diziliminin üç boyutlu şematik gösterimi Şekil 4.1’de sunulmuştur.

Geometrik optimizasyon hesaplamaları sonucunda, malzemelerin minimum enerji durumlarına karşılık gelen denge örgü sabitleri belirlenmiş ve elde edilen bulgular literatürdeki mevcut kuramsal verilerle karşılaştırmalı olarak Tablo 4.1’de verilmiştir. Yapılan analizlere göre, serinin ilk üyesi olan Sc_2CdGa alaışımının örgü sabiti 6.886 Å olarak hesaplanmıştır. Bu bulgu, Materials Project veritabanında yer alan (Jain ve ark., 2013) 6.87 Å değeriyle oldukça yüksek bir uyum sergilerken, OQMD veritabanındaki (Saal ve ark., 2013; Kirklin ve ark., 2015) 6.582 Å değerine kıyasla bir miktar daha yüksektir.

Serinin diğer üyeleri olan Sc_2CdIn ve Sc_2CdTl alaşımlarının hesaplanan örgü sabitleri ise sırasıyla 7.086 Å ve 7.108 Å'dur. Sc_2CdIn için bulduğumuz bu değer, literatürde VASP kodu ile rapor edilen OQMD (7.054 Å) ve Materials Project (7.07 Å) verileriyle büyük ölçüde örtüşmektedir. Benzer biçimde, Sc_2CdTl alaşımı için ulaşılan 7.108 Å sonucu da her iki veritabanındaki referans değerlerle (sırasıyla 7.101 Å ve 7.10 Å) mükemmel bir tutarlılık içindedir.

Örgü sabitlerinde gözlemlenen bu değişimin temel fiziksel nedeni, Z bölgesine yerleşen elementlerin atomik yarıçaplarındaki farklılıktır. Periyodik tabloda Ga atomundan Tl atomuna doğru inildikçe elementlerin atom yarıçapının artması, yapı içerisindeki Sc ve Cd atomları sabit kalmasına rağmen birim hücrenin genişlemesine yol açmıştır. Ortaya çıkan bu sterik etki, örgü sabiti değerlerinin Ga'dan Tl'ye doğru sistematik ve teorik beklentilerle uyumlu bir biçimde artmasını sağlamıştır.

Tablo 4.1. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) alaşımlarının Fm-3m uzay grubundaki örgü sabitleri (a_0)

Alaşımlar	Referanslar	a_0 (Å)
Sc_2CdGa	Bu Çalışma	6,886
	OQMD-VASP ¹	6,582
	MP-VASP ²	6,87
Sc_2CdIn	Bu Çalışma	7,086
	OQMD-VASP ¹	7,054
	MP-VASP ²	7,07
Sc_2CdTl	Bu Çalışma	7,108
	OQMD-VASP ¹	7,101
	MP-VASP ²	7,10

¹ Saal ve ark., 2013; Kirlin ve ark., 2015

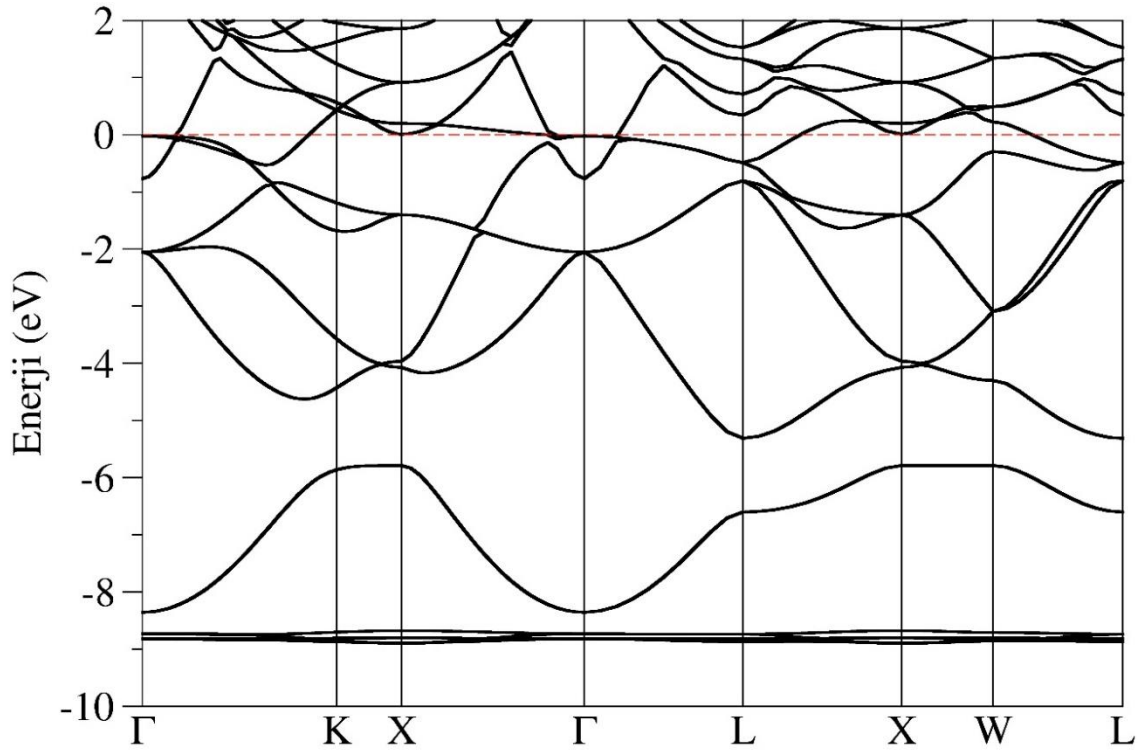
² Jain ve ark., 2013; Materials Project. 2026.

4.2. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) Alaşımlarının Elektronik Özellikleri

Katı hal fiziğinde malzemelerin elektriksel, optik ve manyetik davranışlarını anlamamanın en temel yolu, o malzemelerin elektronik bant yapılarını ve durum yoğunluklarını analiz etmektir. Bu bağlamda, çalışmamızın bu bölümünde Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) tam Heusler alaşımlarının elektronik profilleri, Brillouin bölgesi içerisindeki yüksek simetri noktaları (Γ -K-X- Γ -L-X-W-L) izlenerek detaylı bir şekilde incelenmiştir. Elde edilen bulgular, malzemelerin teknolojik potansiyellerini değerlendirmek açısından kritik öneme sahiptir.

Elektronik bant yapısı grafikleri sırasıyla Şekil 4.2 (Sc_2CdGa), Şekil 4.3 (Sc_2CdIn) ve Şekil 4.4'te (Sc_2CdTl) verilmiştir. Grafikler genel olarak incelendiğinde, her üç alaşımların bant eğrilerinde de değerlik (valans) bantları ile iletkenlik bantlarının birbirine

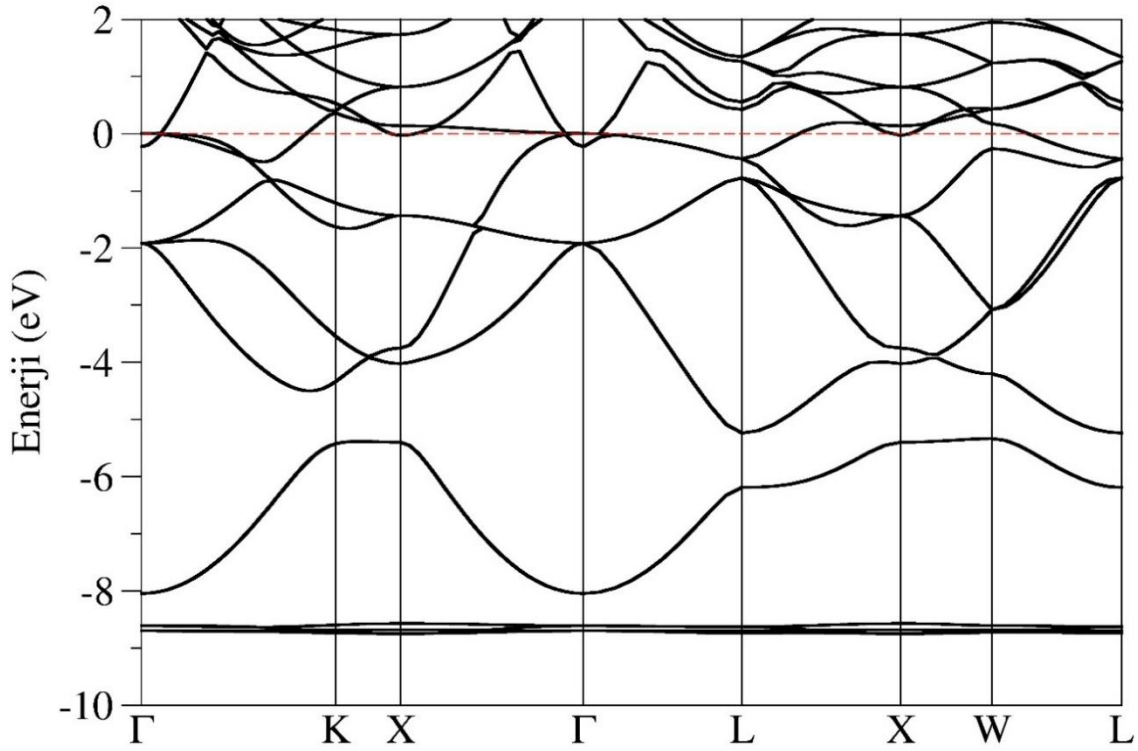
karıştığı ve çok sayıda bant eğrisinin sıfır enerjisi olarak kabul edilen Fermi enerjisi seviyesini (0 eV) farklı k-noktalarında kestiği açıkça görülmektedir. Katı hal fiziği temel prensiplerine göre, en yüksek dolu enerji seviyesi ile en düşük boş enerji seviyesi arasında bir enerji boşluğunun (bant aralığı) bulunmaması ve iletim/değerlik bantlarının örtüşmesi, malzemenin tipik bir metalik iletkenliğe sahip olduğunu kesin olarak kanıtlamaktadır.



Şekil 4.2. Sc_2CdGa Heusler alaşımının yüksek simetri yönelimleri boyunca elektronik bant eğrileri

Serideki Z grubu elementinin (sırasıyla Ga, In ve Tl) periyodik tabloda aynı grupta yukarıdan aşağıya doğru ilerlemesiyle, baş kuantum sayısının artmasına bağlı olarak atomik yarıçaplar genişlemekte ve değerlik elektronlarının çekirdek tarafından perdelenme oranları değişmektedir. Ga atomunun 4p, In atomunun 5p ve Tl atomunun 6p orbitallerinin enerji seviyelerindeki bu periyodik farklılaşma, kristal potansiyelinde ufak çaplı kuantum mekaniksel dalgalanmalar yaratmaktadır. Bu durum, elektronların Brillouin bölgesi içindeki hareketini tanımlayan bant eğrilerinin dispersiyonlarında (dağılımlarında) minör sayısal oynamalara, iletim ve değerlik bantlarının bazı simetri noktalarında birbirine göre nispi olarak daralmasına veya kaymasına neden olmuştur. Ancak malzemenin genel elektronik topolojisine ve enerji spektrumuna bakıldığında, Z elementindeki bu boyutsal ve enerjik değişimin alaşımların ana metalik karakterini hiçbir şekilde bozmadığı açıkça görülmektedir. Bunun temel fiziksel nedeni, sistemin Fermi

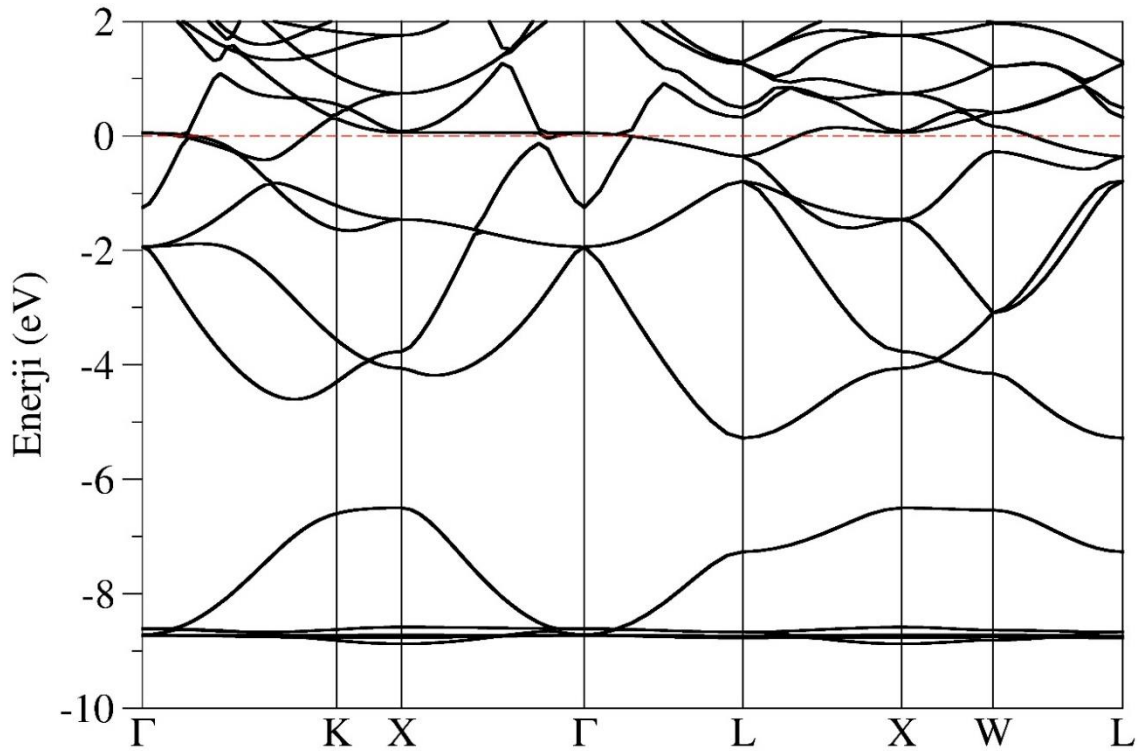
yüzeyi topolojisinin ve dolayısıyla ana iletkenlik karakterinin Z grubu elementlerinden ziyade, doğrudan skandiyum (Sc) atomunun 3d orbitallerinin baskın etkileşimleriyle kontrol edilmesidir. Z elementinin s ve p orbitalleri, enerji skalasında daha derin bölgelerde konumlanarak temel kristal bağlarını (kovalent/metalik hibridizasyonu) oluşturduğu için, Fermi seviyesi etrafındaki bantların genel profili Sc_2CdZ serisi boyunca oldukça stabil ve birbirine benzer kalmıştır.



Şekil 4.3. Sc_2CdIn Heusler alaşımının yüksek simetri yönelimleri boyunca elektronik bant eğrileri

Bantların dispersiyon eğrilerinde özellikle Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktaları olan Γ , K ve L noktaları civarında değerlik ve iletim bantlarının güçlü bir şekilde örtüşmesi ve elektron geçişlerine kesintisiz imkan tanıyan bu süreklilik, malzemelerin yüksek elektriksel iletkenlik potansiyelini güçlü bir biçimde desteklemektedir. Fermi seviyesini birden fazla noktada ve farklı momentum vektörlerinde (k-uzayında) kesen bu bant profili, çok vadili (multi-valley) bir Fermi yüzeyi oluşturur. Bu yapısal avantaj, malzemeye dışarıdan bir elektrik veya termal alan uygulandığında, elektronların intra-band (bant içi) uyarılmalar yapabilmesi için oldukça geniş ve aktif bir faz uzayı sağlar. Sonuç olarak, yüksek simetri noktaları civarındaki bu dinamik elektronik geçiş yolları, termal uyarılmalara ve yük transferine hızlı yanıt verebilecek elektron sayısını artırarak

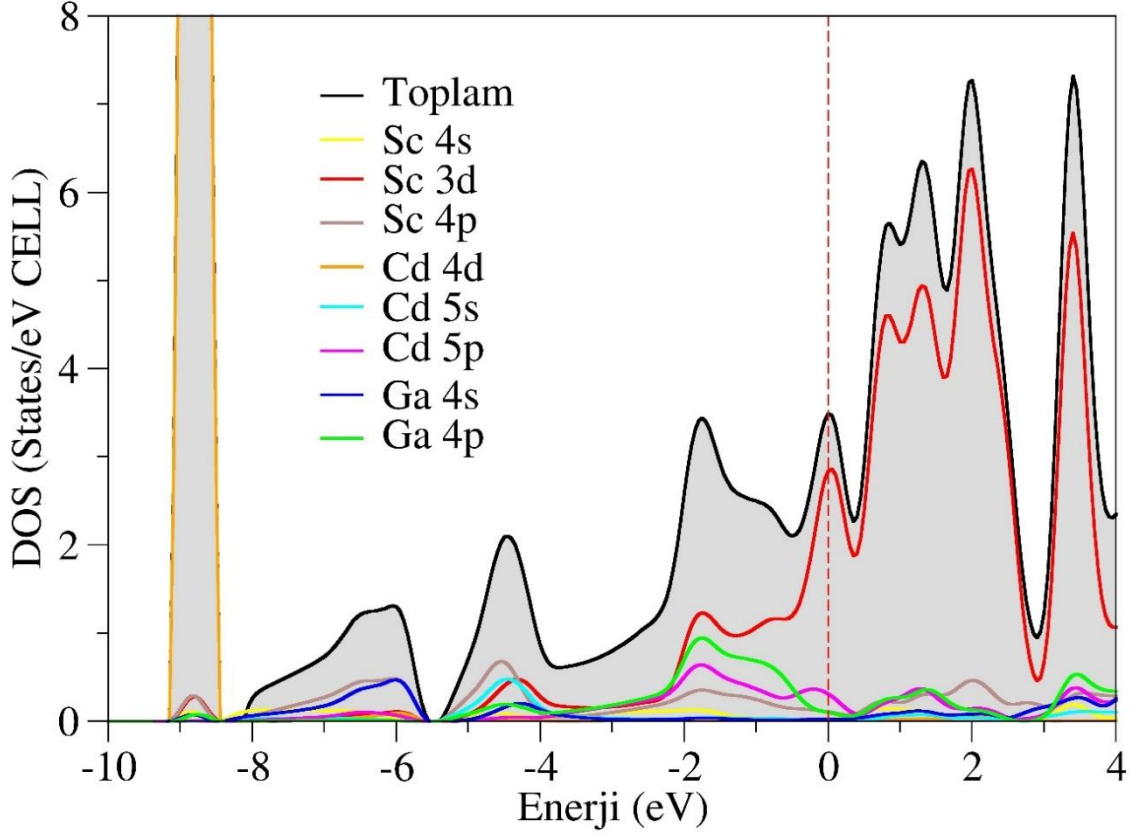
malzemenin makroskopik ölçekte üstün bir metalik iletkenlik sergileyeceğinin teorik göstergesidir.



Şekil 4.4. Sc_2CdTi Heusler alaşımının yüksek simetri yönelimleri boyunca elektronik bant eğrileri

Bant yapılarından çıkarılan metalik karakter ve iletkenlik bulguları, malzemelerin elektron durum yoğunluğu (DOS) analizleriyle de son derece tutarlı bir biçimde doğrulanmaktadır. Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de alaşımların toplam (Total DOS) ve atomik orbitallere göre bileşenlerine ayrılmış kısmi durum yoğunlukları (PDOS) sunulmuştur. Toplam durum yoğunluğu eğrisi (siyah renkli çizgi) değerlendirildiğinde, Fermi seviyesindeki (0 eV) elektronik durum sayısının (States/eV CELL) sıfırdan farklı ve oldukça belirgin bir değere sahip olduğu görülmektedir. Fermi seviyesinde elektronların işgal edebileceği boş enerji durumlarının aktif olarak var olması, malzemede serbest elektronların bir gerilim altında kolaylıkla hareket edebileceğini ve sistemin iletken olduğunu DOS analizi üzerinden de net bir şekilde teyit etmektedir. Kısmi durum yoğunluğu (PDOS) analizleri üzerinden Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) serisi alaşımlarını oluşturan elementlerin atomik orbitallerinin malzemenin genel elektronik yapısına olan bireysel katkıları incelendiğinde, sistemin sergilediği iletkenlik mekanizmasının ve bağ karakterinin fiziksel kökenleri çok daha belirgin ve ayrıntılı bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Katı hal fiziğinde bir malzemenin makroskopik özelliklerini belirleyen en

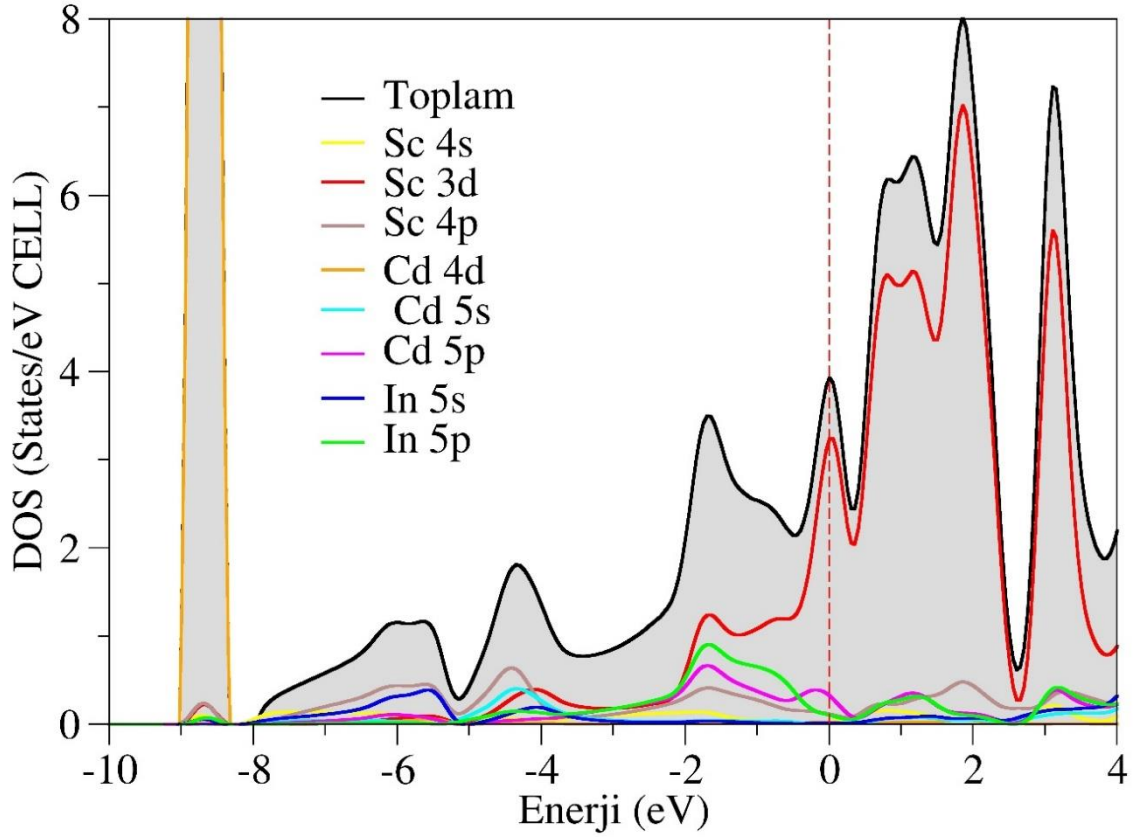
temel unsur, elektronların enerji seviyelerine nasıl dağıldığıdır. Bu bağlamda yapılan atomik yörünge ayrıştırmaları, her bir elementin kristal kafes içerisindeki gerçek fonksiyonunu anlamamıza olanak tanımaktadır.



Şekil 4.5. Sc₂CdGa Heusler alaışımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

Analiz edilen her üç alaşım grafiğinde de ortak ve en dikkat çekici bulgu, malzemenin elektriksel ve termal iletkenlik yeteneğini doğrudan belirleyen kritik bölge olan Fermi enerji seviyesi civarındaki (-2.0 eV ile +4.0 eV arası enerji aralığında) elektron dağılımıdır. Bu hayati enerji aralığında, toplam durum yoğunluğuna en devasa ve belirgin katkının skandiyum (Sc) atomunun 3d orbitallerinden (grafiklerdeki kırmızı renkli çizgilerle temsil edilen) geldiği hiçbir şüpheye yer bırakmayacak şekilde açıkça anlaşılmaktadır. Geçiş metallerinin tipik bir özelliği olarak d orbitalleri, uzaysal olarak nispeten lokalize olmalarına rağmen enerji uzayında oldukça dar ve yüksek pikler oluştururlar. İletkenlik bandının alt kısımları ile değerlik bandının üst kısımlarının neredeyse tamamen bu d orbitalleri tarafından domine edilmesi ve şekillendirilmesi, malzemenin Fermi yüzeyindeki tüm kimyasal etkileşimlerde, yük transferi süreçlerinde ve elektriksel iletkenlik mekanizmalarında skandiyum atomunun d elektronlarının mutlak bir başrol oynadığını kanıtlamaktadır. Bu durum, Fermi seviyesindeki aktif elektron

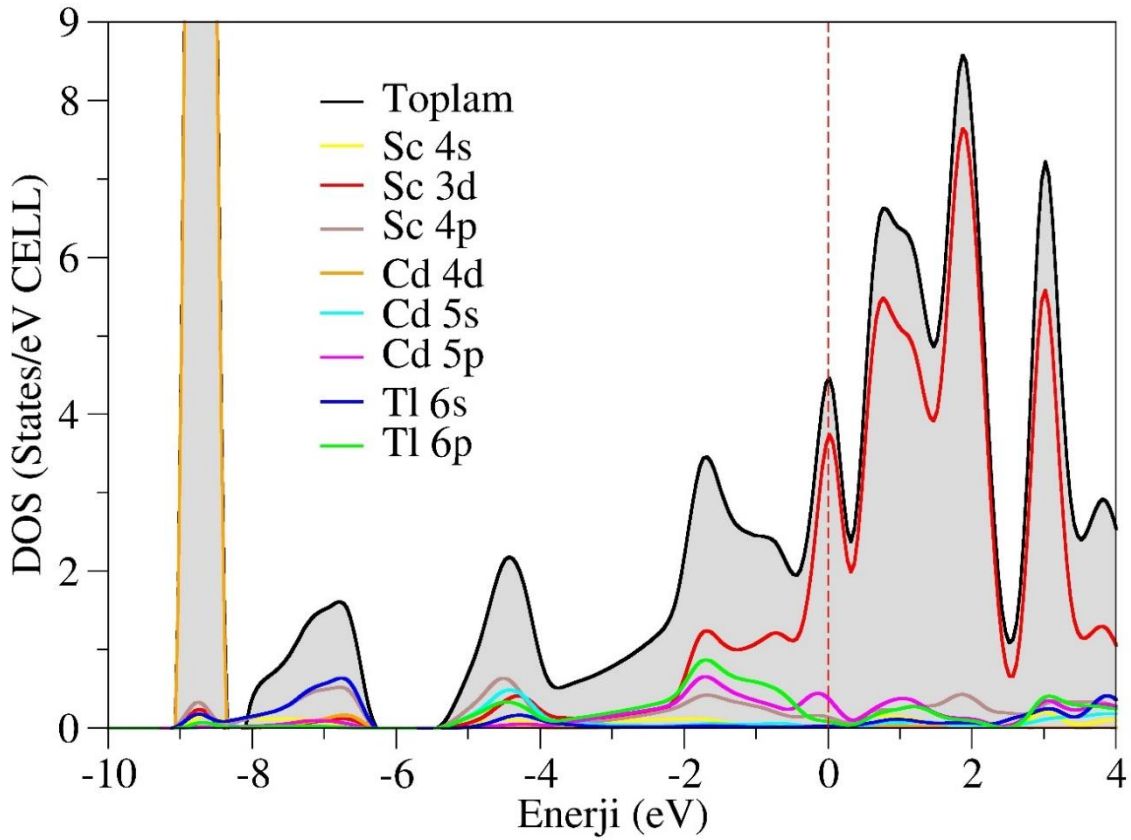
geçişlerinin ve sistemin termal veya elektriksel olarak uyarıldığında vereceği dinamik tepkilerin neredeyse tamamen bu d orbitallerinin kuantum mekaniksel karakterine bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. Sc_2CdIn Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.

Diğer taraftan, yapıdaki diğer bileşenler olan kadmiyum (Cd) atomları ve Z grubunu temsil eden p-blok elementlerinin (Ga, In, Tl) değerlik elektronlarına bakıldığında, bu atomlara ait s ve p orbitallerinin Fermi seviyesinden oldukça uzakta konumlandığı görülmektedir. Bu orbitallerin oluşturduğu elektronik durumlar, daha çok değerlik bandının alt kısımları gibi daha düşük ve derin enerji bölgelerine yerleşmiştir. Geniş bir enerji aralığına yayılan ve d orbitallerine kıyasla nispeten çok daha küçük pikler oluşturan bu s ve p durumları, iletim bandındaki elektron hareketliliğine ve dolayısıyla doğrudan elektriksel iletkenliğe aktif bir katkı sunmazlar. Ancak bu derin orbitallerin kristal içerisindeki üstlendiği rol fiziksel olarak son derece kritiktir; zira bu s ve p elektronları, skandiyumun d elektronları ile melezleşerek (s-d ve p-d hibridizasyonları) yapının kristal bütünlüğünü ayakta tutan çok güçlü kovalent ve metalik karma bağları oluştururlar. Bir başka deyişle, bu elementler malzemenin yük taşıyıcı iletim

mekanizmasında değil, yapısal mimarisinin, elastik kararlılığının ve mekanik dayanımının inşa edilmesinde temel direk görevini üstlenmişlerdir.



Şekil 4.7. Sc_2CdTl Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

Tüm bu elektronik bant ve durum yoğunluğu değerlendirmelerine ilave olarak, çalışmanın genel çerçevesinde hesaplanan durum yoğunluğu dağılımlarının spin yönelimleri açısından da son derece kritik bir fiziksel sonucu mevcuttur. Her üç alaşım için de elde edilen yoğunluk profillerinde, yukarı spinli (spin-up) elektron durumları ile aşağı spinli (spin-down) elektron durumlarının enerji eksenı boyunca birbirinin kusursuz bir ayna simetrisi olduğu tespit edilmiştir. Durum yoğunluğundaki bu tam simetrik yapı, elektronların karşılıklı olarak birbirlerinin manyetik momentlerini tamamen sönümlediği anlamına gelmektedir. Sistemde spin kutuplaşmasına (spin polarizasyonuna) yol açacak hiçbir asimetrinin veya dengesizliğin bulunmaması, malzemenin net manyetik momentinin tam olarak sıfır olduğunu kantitatif olarak göstermektedir. Bu nedenle, incelenen Sc_2CdZ serisi alaşımlarının manyetik özellik göstermeyen (non-manyetik) ve dış manyetik alan etkilerinden bağımsız, son derece kararlı bir temel duruma sahip olduğu, yapılan ab initio elektronik analizlerle bütünüyle ispatlanmış ve daha önceki bölümlerde sunulan yapısal kararlılık bulguları elektronik düzeyde de desteklenmiştir.

4.3. Sc₂CdZ (Z = Ga, In, Tl) Alaşımlarının Mekanik Özellikleri

Malzemelerin dışarıdan uygulanan mekanik gerilmelere karşı gösterdiği direnç, elastik deformasyon sınırları içindeki davranışları ve yapısal kararlılıkları, tek kristal elastik sabitleri yardımıyla belirlenmektedir. Kristal kafes yapısının mikroskobik ölçekteki mekaniksel tepkisini anizotropik bir çerçevede tanımlayan bu sabitler, Hooke kanununun üç boyutlu tensörel ifadesine dayanmakta ve malzemenin bağ karakteri ile örgü dinamikleri hakkında doğrudan bilgi sunmaktadır (Nye, 1985). Kübik simetriye sahip kristal yapılar için simetri elemanlarının yüksek olması nedeniyle bağımsız elastik sabitlerinin sayısı üçe inmektedir ve bunlar C_{11} , C_{12} ile C_{44} katsayıları olarak tanımlanmaktadır (Nye, 1985). Bu katsayılardan C_{11} sabiti, kristalin temel eksenleri boyunca uygulanan tek eksenli boyuna gerilmelere karşı kafesin gösterdiği direnci temsil ederken; C_{12} sabiti enine doğrultudaki gerilme ve genişleme dinamiklerini, C_{44} sabiti ise kristalografik düzlemler arasındaki kayma deformasyonuna karşı gösterilen direnci tek kristal eksenleri bazında karakterize etmektedir. Dolayısıyla, bu üç bağımsız parametre katıların bağ mukavemetini, kafes esnekliğini ve dış yükler altındaki geometrik kararlılığını bütünüyle haritalandırmaktadır. Mikroskobik ölçekteki bu elastik katsayılar, malzemelerin makroskobik mühendislik modüllerinin hesaplanmasına temel oluşturduğu gibi, yapıların yüksek basınç veya gerilim altındaki mikroskobik çatlama ve kırılma mekanizmalarına dair de hayati öngörüler sunar. Bu çalışmada incelenen tam Heusler yapısındaki Sc₂CdZ (Z = Ga, In, Tl) alaşımlarına ait ab initio yöntemlerle hesaplanan tek kristal elastik sabit değerleri Tablo 4.2 bünyesinde sunulmuş ve yapısal dinamikleri detaylıca analiz edilmiştir.

Tablo 4.2 detaylı olarak incelendiğinde, kristal kafesin mekaniksel tepkilerini karakterize eden ve her üç alaşım için de elde edilen tüm C_{ij} (C_{11} , C_{12} , C_{44}) elastik katsayılarının pozitif değerlere sahip olduğu açıkça görölmektedir. Katı hal fiziğinde, kübik kafes yapısına sahip bir malzemenin dışarıdan uygulanan keyfi ve küçük mekanik gerilmeler altında kendiliğinden yapısal bir faz geçişine veya deformasyona uğramadan, yani mekanik ve elastik yönden kararlı bir temel duruma sahip olabilmesi için genel kabul gören Born kararlılık kriterlerini eksiksiz bir şekilde karşılaması teorik bir zorunluluktur. Bu kriterler, kristalin uygulanan gerilmelere karşı pozitif bir deformasyon enerjisi üreteceğini garanti altına alır ve matematiksel olarak $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$ ve $C_{11} - C_{12} > 0$ temel eşitsizlikleri ile ifade edilmektedir (Born ve ark., 1955). Bu eşitsizliklerin fiziksel anlamları göz önüne alındığında; C_{11} sabitinin sıfırdan büyük olması malzemenin temel kristalografik eksenler boyunca uygulanan tek eksenli boyuna gerilmelere karşı yapısal

bütünlüğünü başarıyla koruduğunu, C_{44} sabitinin pozitif olması kristal düzlemleri arasındaki kayma (kesme) kuvvetlerine karşı direnç gösterdiğini, C_{11} ile C_{12} arasındaki farkın pozitif olması ise malzemenin tetragonal deformasyonlara karşı esnek kararlılığını sürdürdüğünü kanıtlamaktadır.

Tablo 4.2. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga, In, Tl}$) alaşımlarının elastik sabitleri (C_{ij} ; GPa)

Alaşımlar	Referanslar	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Sc_2CdGa	Bu Çalışma	95,40	62,04	64,28
Sc_2CdIn	Bu Çalışma	85,52	62,03	62,57
Sc_2CdTl	Bu Çalışma	85,34	62,97	54,63

Hesaplanan ab initio verileri üzerinden serinin ilk üyesi olan Sc_2CdGa alaşımı ele alındığında, tek eksenli sıkışma direnci olan C_{11} değeri 95.40 GPa, kayma direnci olan C_{44} değeri 64.28 GPa ve tetragonal kayma modülü ile ilişkili olan $C_{11} - C_{12}$ farkı ise 33.36 GPa olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, serinin ikinci üyesi olan Sc_2CdIn bileşiği için C_{11} değeri 85.52 GPa, C_{44} değeri 62.57 GPa ve $C_{11} - C_{12}$ farkı 23.49 GPa iken; atomik çapı en büyük olan Z grubu elementini barındıran serinin son üyesi Sc_2CdTl alaşımında C_{11} değeri 85.34 GPa, C_{44} değeri 54.63 GPa ve $C_{11} - C_{12}$ farkı 22.37 GPa olarak bulunmuştur. Verilerdeki bu sistematik değişim incelendiğinde, Z bölgesindeki atomun periyodik tablodaki periyodu arttıkça (Galyumdan Talyuma doğru gidildikçe) elastik sabit değerlerinde ve özellikle $C_{11} - C_{12}$ farkında belirgin bir azalma eğilimi olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, atomik yarıçapın büyümesiyle kristal içindeki bağ uzunluklarının artmasının ve kristal potansiyelindeki değişimlerin kafes yapısını mekanik olarak bir miktar yumuşattığı şeklinde fiziksel olarak yorumlanabilir. Ancak bu göreceli yumuşamaya rağmen, yapılan bu titiz kantitatif değerlendirme, incelenen her üç Heusler alaşımının da Born kararlılık koşullarını fazlasıyla ve tamamen sağladığını, dolayısıyla dış kuvvetler ortadan kalktığında malzemelerin orijinal formlarına dönebilecekleri mekaniksel açıdan kusursuz bir kararlılık sergilediklerini kesin olarak ortaya koymaktadır.

Mühendislik uygulamalarında önem arz eden polikristal yapıdaki makroskobik mekanik modüllerin (Bulk modülü B, Kayma modülü G, Young modülü E) belirlenmesinde, tek kristal elastik sabitlerinden yola çıkan Voigt-Reuss-Hill (VRH) aritmetik ortalama yaklaşımı kullanılmıştır (Hill, 1952). Bu yaklaşımla hesaplanan makroskobik mekanik parametreler, Poisson oranı, anizotropi faktörü ve ortalama ses hızı verileri Tablo 4.3 içerisinde listelenmiştir.

Tablo 4.3. Sc₂CdZ (Z = Ga, In, Tl) 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	<i>B</i>	<i>G</i>	<i>E</i>	<i>B/G</i>	σ	<i>A</i>	v_m
Sc ₂ CdGa	Bu Çalışma	73,16	37,63	95,88	1,94	0,27	3,85	2808,67
Sc ₂ CdIn	Bu Çalışma	69,86	32,57	83,71	2,14	0,28	5,32	2487,82
Sc ₂ CdTl	Bu Çalışma	70,43	29,32	76,63	2,40	0,31	4,88	2115,96

Mühendislik uygulamalarında malzemelerin makroskobik davranışlarını öngörebilmek için tek kristal elastik sabitlerinden yola çıkılarak Voigt-Reuss-Hill (VRH) yaklaşımı (Hill, 1952) ile hesaplanan polikristal mekanik modüllerin (Bulk modülü, Kayma modülü ve Young modülü) analiz edilmesi gerekmektedir. Malzemelerin dışarıdan uygulanan hidrostatik basınca, yani hacimsel sıkışmaya karşı gösterdiği temel direncin bir ölçüsü olan bulk modülü (*B*) incelendiğinde, Sc₂CdGa için 73.16 GPa, Sc₂CdIn için 69.86 GPa ve Sc₂CdTl için 70.43 GPa değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar, Z grubu elementi periyodik tabloda Ga'dan Tl'ye doğru değiştikçe malzemenin hacimsel sıkışma direncinin dramatik bir değişime uğramadığını ve yapının basınca karşı nispeten kararlı kaldığını göstermektedir. Buna karşın, malzemelerin şekil değişimine, plastik deformasyona ve kesme gerilmelerine karşı direncini temsil eden kayma modülü (*G*) ile atomlar arası bağ gücünün ve genel malzemenin rijitliğinin (sertliğinin) makroskobik bir göstergesi olan Young modülü (*E*) değerlerinde Ga'dan Tl'ye doğru gidildikçe sistematik ve belirgin bir azalma eğilimi saptanmıştır. Kayma modülü Sc₂CdGa için 37.63 GPa değerinden, Sc₂CdIn için 32.57 GPa ve Sc₂CdTl için 29.32 GPa değerine gerilerken; Young modülü de benzer şekilde 95.88 GPa seviyesinden sırasıyla 83.71 GPa ve 76.63 GPa seviyesine düşüş göstermiştir. Bu durumun temel fiziksel nedeni, Z bölgesine yerleşen elementin atomik yarıçapının Ga'dan Tl'ye doğru artması ve buna bağlı olarak kristal kafes içerisindeki bağ uzunluklarının genişlemesidir. Atomlar arası mesafenin artması, yöne bağımlı kovalent benzeri bağ etkileşimlerini zayıflatarak Tl atomunun sisteme dahil olmasıyla kristal kafesin esnekliğinin artmasına ve malzemenin rijitlik derecesinin bir miktar azalmasına yol açmıştır.

Teknolojik cihazların ve spintronik bileşenlerin tasarım süreçlerinde, malzemelerin dış kuvvetler altında aniden kırılğan (gevrek) bir şekilde mi parçalanacağı, yoksa kalıcı şekil değiştirerek sünek bir davranış mı sergileyeceğinin bilinmesi endüstriyel işlenebilirlik açısından hayati bir öneme sahiptir. Malzeme biliminde bu karakteri belirlemek adına Pugh süneklik kriteri (*B/G* oranı) yaygın ve güvenilir bir metot olarak kullanılmaktadır (Pugh, 1954). Kırılmaya karşı direnci temsil eden Bulk

modülünün (B), plastik deformasyona karşı direnci temsil eden Kayma modülüne (G) bölünmesiyle elde edilen bu oranda, kritik sınır değeri 1.75 olarak kabul edilmektedir. Bu değerden daha büyük oranlara sahip malzemeler kopmadan önce şekil değiştirebilen sünek sınıfa, küçük olanlar ise aniden kırılan gevrek (kırılgan) sınıfa dahil edilmektedir. Hesaplanan B/G oranları incelendiğinde Sc_2CdGa için 1.94, Sc_2CdIn için 2.14 ve Sc_2CdTl için 2.40 değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Tüm alaşımların sınır değer olan 1.75'in oldukça üzerinde kalması, Sc_2CdZ serisinin tamamının sünek bir mekanik karaktere sahip olduğunu kesin olarak ispatlamaktadır. Ayrıca p-blok elementlerinin kütlesi ve atom çapı arttıkça (Ga'dan Tl'ye doğru) B/G oranının sistematik olarak yükselmesi, serideki süneklik eğiliminin, tel veya ince film formunda üretilebilme potansiyelinin ve mekanik işlenebilirlik kabiliyetinin Tl yönünde giderek daha da iyileştiğini göstermektedir.

Süneklik karakterine ve malzemenin esneme kabiliyetine dair ulaşılan bu makroskobik sonuçlar, malzemelerin Poisson oranı (sigma) değerleriyle de tam bir fiziksel tutarlılık sergilemektedir. Bir malzemeye tek eksenli bir çekme kuvveti uygulandığında meydana gelen enine daralmanın boyuna uzamaya oranını ifade eden Poisson oranı, kristal içindeki bağların kimyasal doğası ve yönlülüğü hakkında son derece önemli bilgiler sunmaktadır. Literatüre göre bu oran, atomların belirli yönlerde sıkıca bağlandığı kovalent karakterli malzemelerde 0.1 civarında düşük değerler alırken, elektron gazı modelinin geçerli olduğu iyonik ve metalik karakterli sistemlerde 0.25 ve üzerinde değerler almaktadır (Pugh, 1954). İncelenen alaşımlar için hesaplanan Poisson oranları Sc_2CdGa için 0.27, Sc_2CdIn için 0.28 ve Sc_2CdTl için 0.31 olarak saptanmıştır. Tüm alaşımlar için bu değerlerin 0.25'ten büyük olması, Pugh kriteriyle uyumlu bir şekilde malzemenin sünekliğini ve yapısal esnekliğini doğrulamakla kalmayıp, malzemelerin yapısındaki atomlar arası etkileşimlerde merkezi kuvvetlerin hakim olduğunu ve metalik kimyasal bağ dinamiklerinin ağır bastığını da teorik olarak doğrulamaktadır. Bu bulgu, bir önceki bölümde elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) analizlerinden elde edilen “kesin metalik karakter” sonucuyla da kusursuz bir uyum içindedir.

Son olarak, kristallerin farklı kristalografik yönlerde gösterdiği elastik özelliklerin yön bağımlılığını ifade eden Zener anizotropi faktörü (A) değerlendirilmiştir. Bir kristalin her yönde aynı mekanik tepkiyi vermesi durumunda (tamamen izotropik malzemeler) anizotropi faktörü 1 değerine eşit çıkmaktadır; bu değerden pozitif veya negatif yönde uzaklaşılması ise malzemenin elastik anizotropi derecesinin (yönselliğinin) yüksek

olduğuna işaret eder. Hesaplanan anizotropi faktörleri Sc_2CdGa için 3.85, Sc_2CdIn için 5.32 ve Sc_2CdTl için 4.88 olarak saptanmıştır. Elde edilen bu yüksek değerler, her üç Heusler alaşımasının da 1 değerinden oldukça uzaklaştığını ve mekanik gerilmelere karşı kristal eksenleri boyunca farklı şiddetlerde direnç göstererek ileri derecede elastik anizotropi sergilediğini kanıtlamaktadır. Bu mikroskobik yön bağımlılığı, malzemelerin yüksek sıcaklıklarda kristal büyütme aşamalarında (epitaksiyel büyüme), ince film tabakalarının kaplanması veya termal gerilim altında belirli zayıf kristalografik düzlemlerde mikro-çatlak oluşum mekanizmalarının analizinde mühendisler tarafından mutlaka dikkate alınması gereken çok kritik bir tasarım parametresidir. Malzemenin yönlere göre değişen bu elastik yapısı, ilerleyen bölümlerde incelenecek olan ısı iletim mekanizmalarının ve fonon frekanslarının kristal içinde farklı hızlarda yayılmasına da doğrudan zemin hazırlamaktadır.

Hesaplanan ve Zener anizotropi faktörü (A) ile teorik olarak ortaya konan elastik yön bağımlılığının kristalografik eksenler üzerindeki nicel etkilerini daha detaylı inceleyebilmek için, malzemelerin farklı doğrultularda sergilediği maksimum ve minimum elastik modül değerleri Tablo 4.4 bünyesinde derlenmiştir. Bu tabloda sunulan yönelim bazlı elastik modül sınır değerleri ve bu modüllerin uzaysal düzlemdeki yön bağımlılığını yansıtan iki boyutlu (2D) izdüşüm grafikleri (Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10), kuantum mekaniksel hesaplamalardan elde edilen tek kristal elastik sabitleri (C_{ij}) kullanılarak çevrimiçi açık kaynaklı ELATE tensörel analiz yazılımı aracılığıyla hesaplanmış ve görselleştirilmiştir (Gaillac, Pullumbi ve Coudert, 2016).

Tablo 4.4. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) alaşımlarının yönelimlere göre maksimum ve minimum elastik modüllerinin değerleri (E ve G ; GPa)

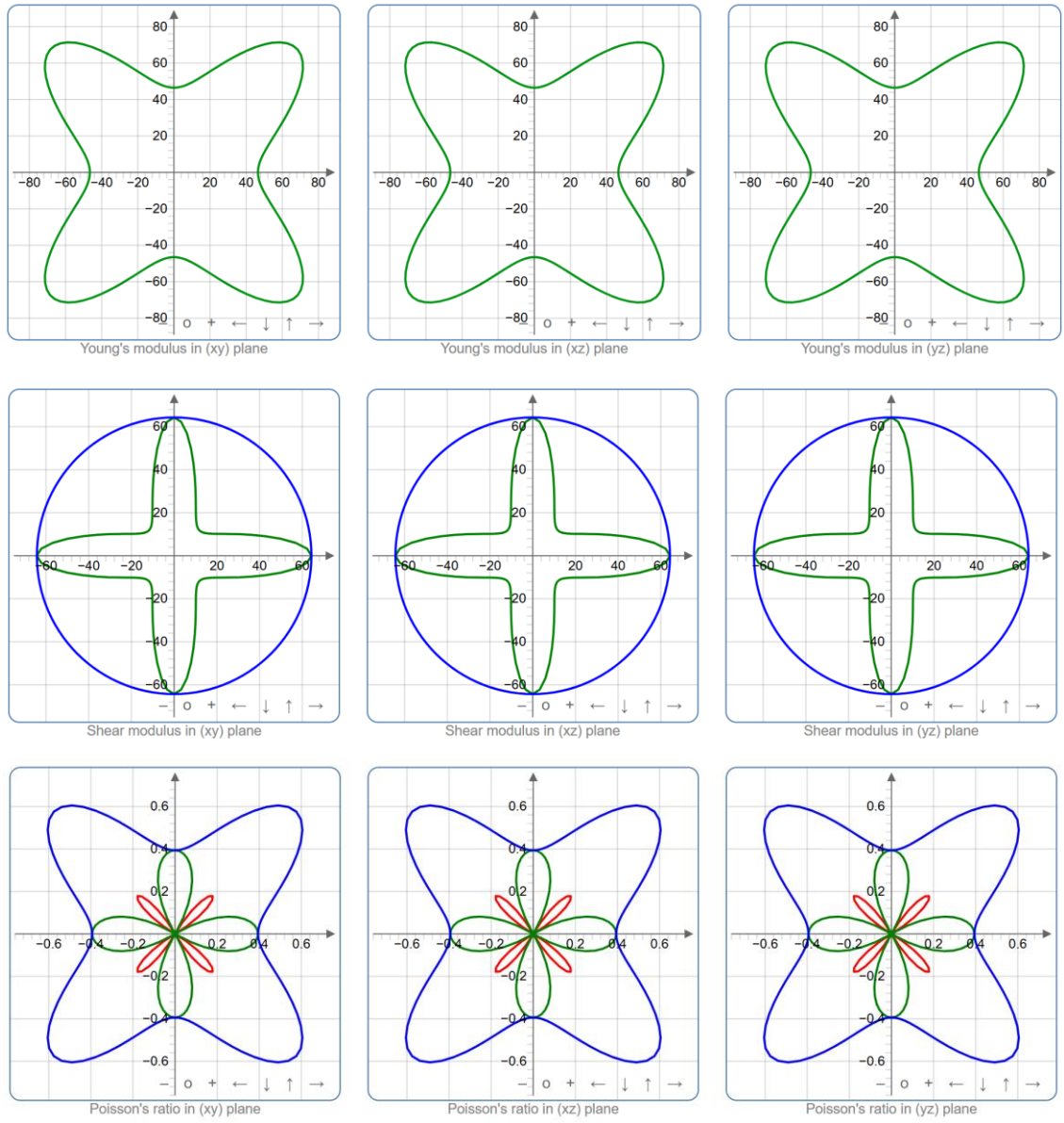
Alaşımlar	Referanslar	$E_{\min}$	$E_{\max}$	$G_{\min}$	$G_{\max}$	$\sigma_{\min}$	$\sigma_{\max}$
Sc_2CdGa	Bu Çalışma	46,514	149,16	16,683	64,283	-0,25	0,81
Sc_2CdIn	Bu Çalışma	33,36	144,56	11,743	62,573	-0,37	0,99
Sc_2CdTl	Bu Çalışma	31,86	130,21	11,182	54,526	-0,33	0,98

Tablo 4.4 verileri Young modülü açısından incelendiğinde, makroskobik olarak sünek ve kararlı olan bu alaşımların mikroskobik ölçekte çok büyük bir mekanik yönlülük sergilediği görülmektedir. Örneğin Sc_2CdGa alaışımının uygulanan gerilime karşı gösterdiği en düşük direnç olan $E_{\min}$ değeri 46.514 GPa iken, en rijit olduğu yöndeki direnci temsil eden $E_{\max}$ değeri 149.16 GPa gibi oldukça yüksek bir değere ulaşmaktadır. $E_{\max}$ ve $E_{\min}$ değerleri arasındaki bu devasa fark, malzemenin belirli kristalografik doğrultularda oldukça sert, buna karşın diğer doğrultularda çok daha esnek davrandığını

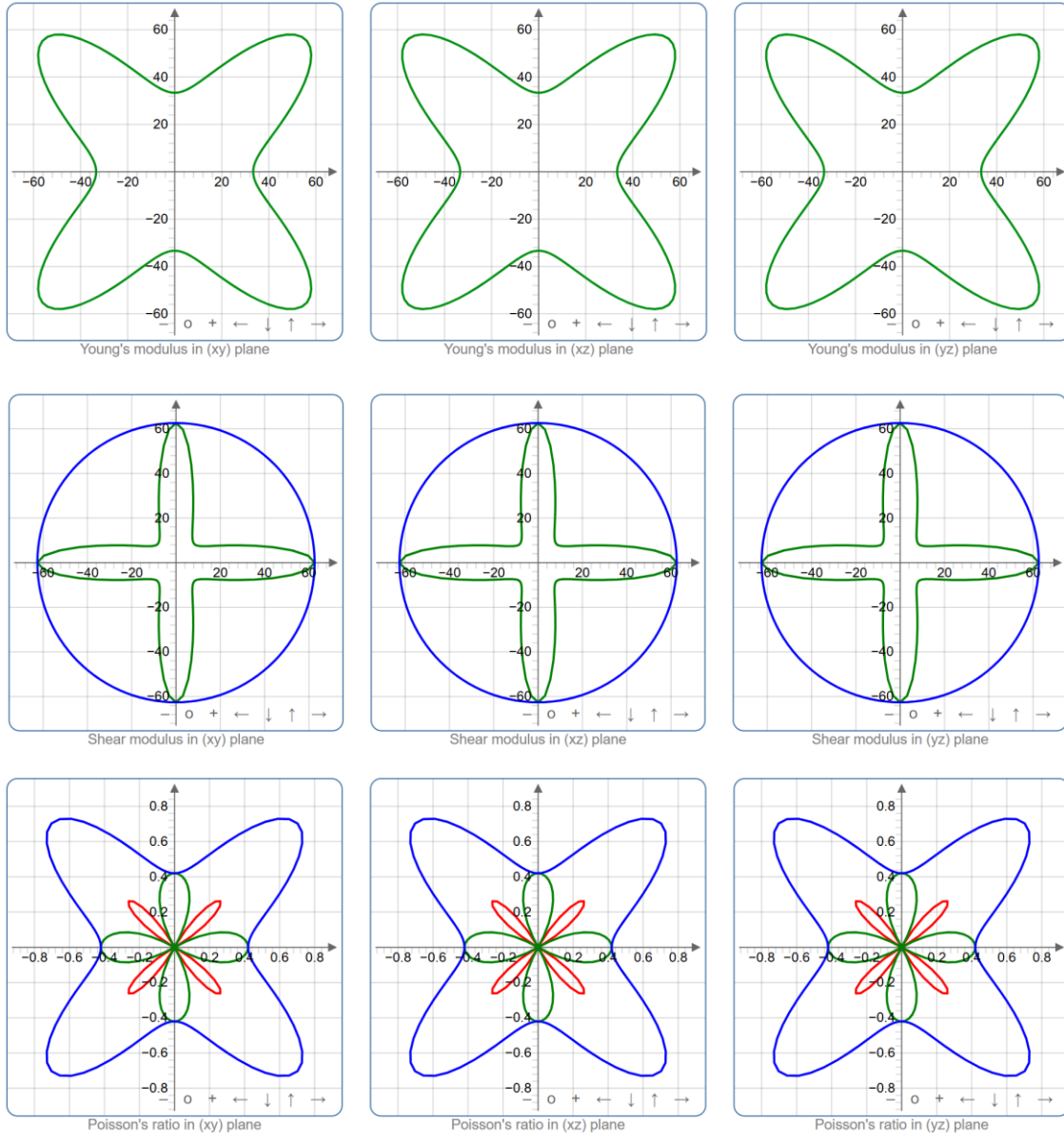
kesin olarak ispatlamaktadır. Periyodik tabloda Z grubu elementi Ga'dan Tl'ye doğru indikçe, $E_{\min}$ ve $E_{\max}$ sınır değerlerinde de genel bir azalma eğilimi saptanmış; Sc_2CdTl alaşımında $E_{\min}$ 31.86 GPa'ya, $E_{\max}$ ise 130.21 GPa'ya gerilemiştir. Kayma modülünün sınır değerleri olan $G_{\min}$ ve $G_{\max}$ verilerinde de benzer bir davranış örüntüsü gözlemlenmiş olup, malzemenin kristal düzlemleri arasındaki kayma direncinin yönelime göre şiddetle değiştiği doğrulanmıştır.

Tablo 4.4'ten elde edilen en çarpıcı ve teknolojik açıdan en yenilikçi bulgu ise Poisson oranının (σ) sınır değerleridir. Klasik malzeme mekaniğinde, bir eksen boyunca çekilen bir malzemenin diğer eksenlerde daralması beklenir ve bu durum pozitif bir Poisson oranı üretir. Ancak Tablo 4.4 incelendiğinde, her üç Heusler alaşımının da belirli kristalografik yönelimlerde negatif Poisson oranına ($\sigma_{\min}$) sahip olduğu keşfedilmiştir. Sırasıyla Sc_2CdGa için -0.25, Sc_2CdIn için -0.37 ve Sc_2CdTl için -0.33 olarak ELATE programı ile hesaplanan bu negatif değerler, malzemelerin bu spesifik yönlerde çekme gerilmesine maruz kaldıklarında enine daralmak yerine enine genişlediğini, yani oksetik (auxetic) bir karakter sergilediğini kanıtlamaktadır. Katıhal fiziğinde kübik metaller ve alaşımlar için nadir ve oldukça değerli bir özellik olan bu oksetik davranış, malzemenin şok emici zırhlarda, ileri teknoloji sensörlerde ve kırılma tokluğunun yüksek olması beklenen havacılık bileşenlerinde mükemmel bir performans sergileyeceğinin en güçlü teorik göstergelerinden biridir (Baughman ve ark., 1998).

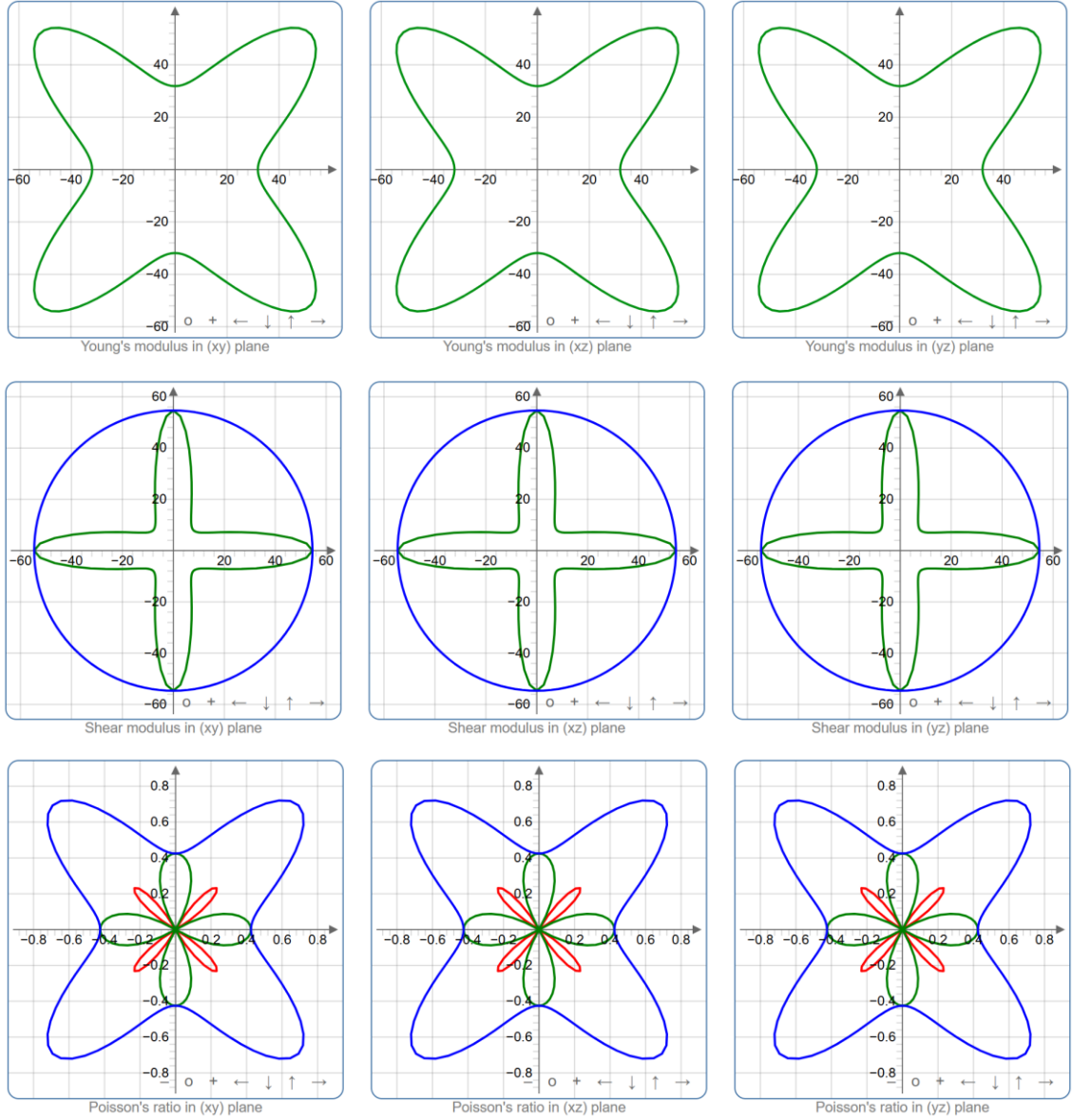
Tabloda sunulan bu sayısal anizotropi verilerinin uzaysal düzlemde nasıl bir dağılım sergilediğini görselleştirmek amacıyla oluşturulan iki boyutlu (2D) izdüşüm grafikleri (Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10) incelendiğinde, kristallerin anizotropik doğası net bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Sürekli ortamlar mekaniği teorisine göre, eğer incelenen Heusler alaşımları tamamen izotropik (yönden bağımsız) bir mekanik karaktere sahip olsaydı, bu iki boyutlu izdüşüm grafiklerinin kusursuz birer daire formunda olması gerekirdi. Ancak her üç alaşıma ait şekillerde dairesel formdan tamamen uzaklaşmış, kristal eksenleri boyunca farklı uzunluklarda belirgin çıkıntıların ve içe doğru bükülmelerin yer aldığı karmaşık yıldızsı geometriler elde edilmiştir. Grafikler üzerindeki bu ciddi geometrik bozulmalar ve dairesel simetriden sapmalar, ELATE analizlerinin de doğruladığı üzere malzemenin yüksek anizotropi derecesinin kristal uzayındaki doğrudan görsel kanıtıdır. Şekillerin merkezden dışa doğru olan uzanım farklılıkları, dışarıdan uygulanan bir kuvvetin malzemenin içyapısında hangi yönlerde daha hızlı ilerleyip hangi yönlerde sönümleneceğini haritalandırmakta ve mekanik tasarım süreçleri için hayati bir yapısal profil sunmaktadır.



Şekil 4.8. Sc_2CdGa alaşımının yönelimlere göre elastik modüllerinin 2D gösterimi



Şekil 4.9. Sc_2CdIn alaşımının yönelimlere göre elastik modüllerinin 2D gösterimi

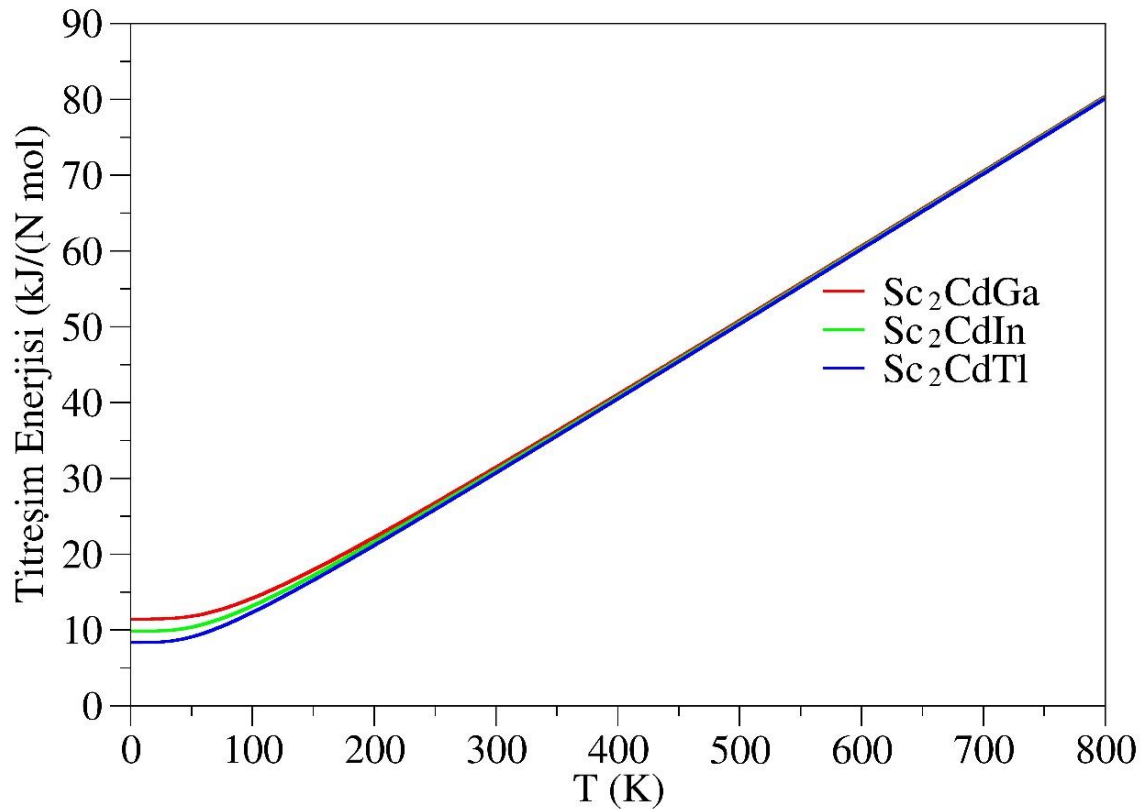


Şekil 4.10. Sc_2CdTi alaışımının yönelimlere göre elastik modüllerinin 2D gösterimi

4.4. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) Alaışımalarının Termodinamik Özellikleri

Malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki fiziksel davranışlarını, termal kararlılıklarını ve faz geçiş dinamiklerini anlamak için termodinamik özelliklerin incelenmesi kritik bir öneme sahiptir. Katı hal fiziğinde, kristal yapının termodinamik fonksiyonları olan titreşim enerjisi, serbest enerji, entropi ve ısı sığası, mutlak sıfır sıcaklığındaki elektronik yapı hesaplamalarından elde edilen fonon durum yoğunluğu verileri kullanılarak yarı harmonik yaklaşım çerçevesinde elde edilmektedir (Baroni ve ark., 2001). Bu bölümde, Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) Heusler alaışımalarının 0 K ile 800 K sıcaklık aralığındaki termodinamik tepkileri detaylı olarak analiz edilmiştir.

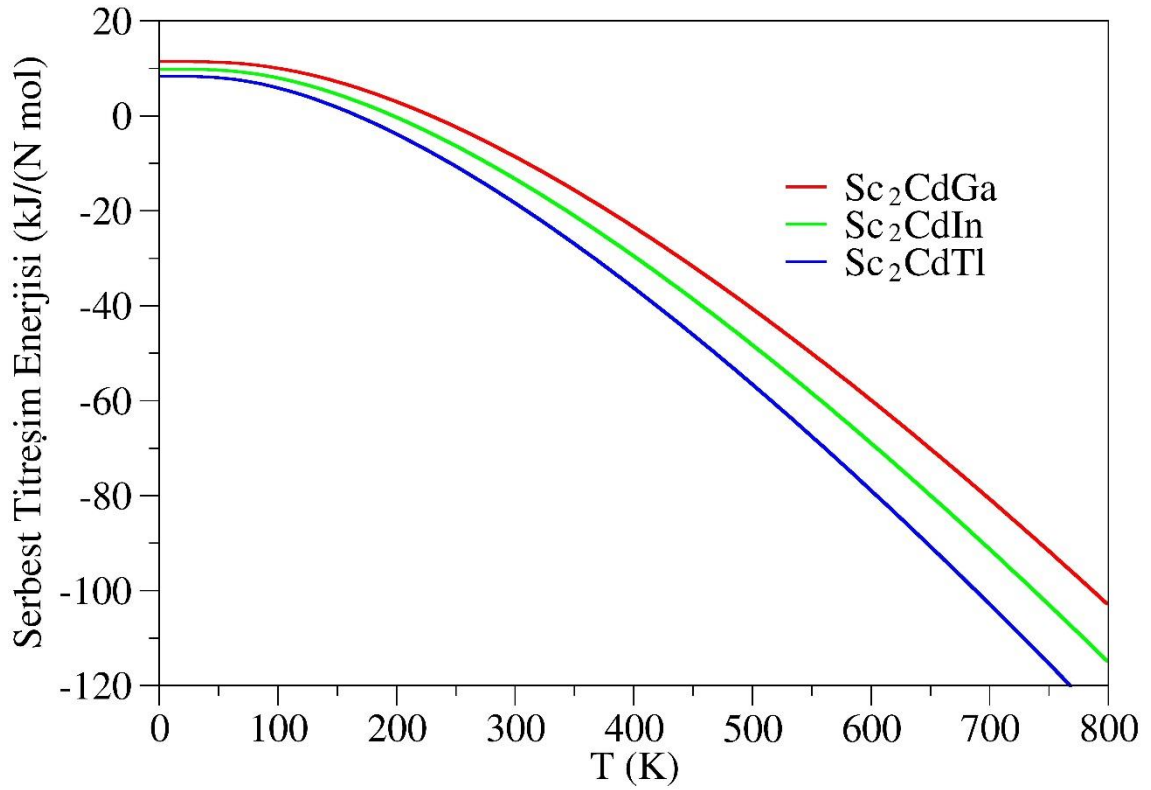
Katıların termal davranışlarını karakterize eden en temel parametrelerden biri Debye sıcaklığıdır. Debye sıcaklığı, kristal içerisindeki tüm fonon modlarının (titreşim seviyelerinin) termal olarak uyarıldığı karakteristik sıcaklık sınırını temsil eder ve malzemenin atomlar arası bağ kuvveti, mikroskopik sertliği ve termal iletkenliği ile doğrudan ilişkilidir (Kittel, 2004). Yapılan hesaplamalar neticesinde alaşımların Debye sıcaklıkları Sc_2CdGa için 306.008 K, Sc_2CdIn için 263.401 K ve Sc_2CdTl için 223.335 K olarak bulunmuştur. Bu değerler incelendiğinde, Z grubu elementinin kütlesi ve atomik yarıçapı Ga atomundan Tl atomuna doğru arttıkça Debye sıcaklığında sistematik ve belirgin bir düşüş yaşandığı görülmektedir. Ağır atomların sisteme dahil olması, kristal içindeki titreşim frekanslarını düşürmekte ve malzemenin akustik titreşimlerinin daha düşük sıcaklıklarda maksimum seviyeye ulaşmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.11. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) alaşımlarının titreşim enerjilerinin sıcaklık ile değişimi

Alaşımların titreşim enerjilerinin sıcaklıkla değişimini gösteren Şekil 4.11 incelendiğinde, mutlak sıfır noktasında (0 K) enerjinin sıfır olmadığı, sistemin belirli bir temel enerjiye sahip olduğu görülmektedir. Sıfır noktası enerjisi olarak adlandırılan bu kuantum mekaniksel olgu, atomların 0 K sıcaklıkta dahi mutlak hareketsiz kalamayacağını ve Heisenberg belirsizlik ilkesi gereği titreşmeye devam edeceğini

kanıtlar (Born ve Huang, 1954). Grafikte sıfır noktası enerjisinin en yüksek olduğu alaşım Sc_2CdGa iken, en düşük olduğu alaşım Sc_2CdTl olarak saptanmıştır. Bu durum, Ga atomunun serideki en hafif kütleye sahip olması nedeniyle en yüksek fonon frekanslarını üretmesinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık artmaya başladığında, her üç alaşımın titreşim enerjisi de artan termal uyarılmalar sebebiyle doğrusal bir artış eğilimine girmektedir.

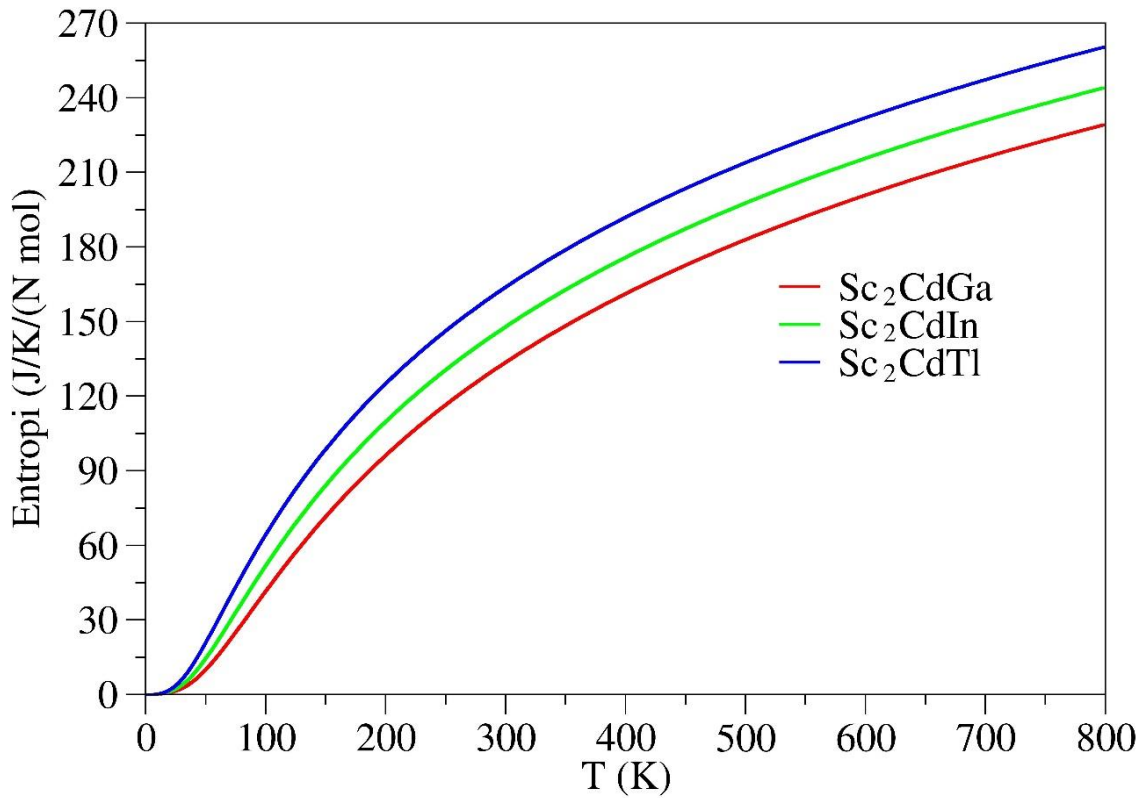


Şekil 4.12. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) alaşımlarının serbest titreşim enerjilerinin sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.12’de sunulan serbest titreşim enerjisi grafiği analiz edildiğinde ise, enerjinin sıcaklık arttıkça parabolik olarak azaldığı ve negatif değerlere doğru ilerlediği açıkça görülmektedir. Serbest enerjideki bu düşüşün temel sorumlusu, termodinamik denklemdeki eksi işaretli entropi terimidir. Sıcaklık yükseldikçe artan atomik titreşimler ve düzensizlik, sistemin serbest enerjisini baskılayarak aşağı çekmektedir. Grafikte en keskin düşüşü sergileyen eğrinin Sc_2CdTl alaşımına ait olması, Tl atomunun yüksek kütlesi sebebiyle daha fazla düşük frekanslı fonon moduna sahip olmasından ve bu modların düşük sıcaklıklarda bile kolayca uyarılarak serbest enerjiyi hızla minimize etmesinden kaynaklanmaktadır.

Sistemin termal düzensizliğinin bir ölçüsü olan entropinin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.13’te verilmiştir. Termodinamiğin üçüncü yasasına uygun olarak, her üç

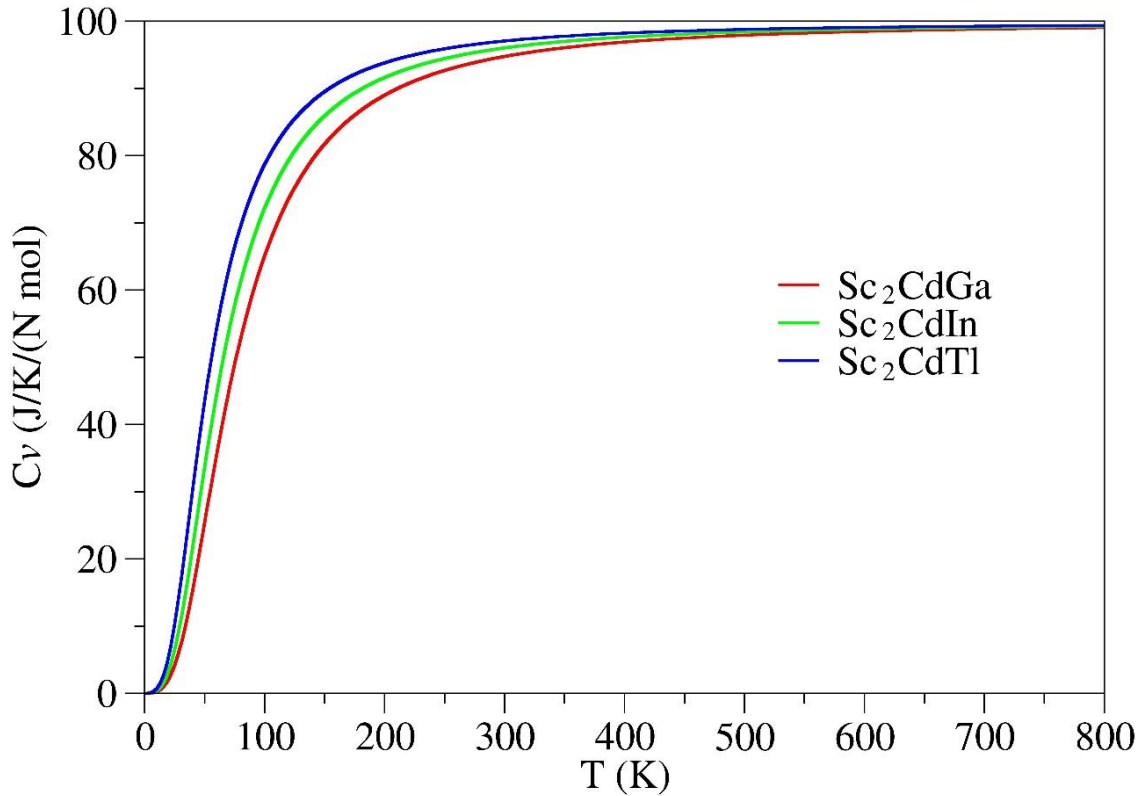
malzemenin entropi değeri 0 K sıcaklığında sıfır noktasından başlamaktadır. Sıcaklık arttıkça kristal kafesteki fononların uyarılma olasılığı artmakta ve entropi eğrisi önce hızlı, ardından daha stabil bir logaritmik artış profili sergilemektedir. Herhangi bir sabit sıcaklık değeri ele alındığında, en yüksek entropi değerine Sc_2CdTl alaışımının sahip olduğu görülmektedir. Ağır Tl atomu, kafes içerisindeki atomik titreşimlerin frekans spektrumunu alt enerjilere doğru kaydırduğu için, aynı termal enerji altında Tl tabanlı sistemde çok daha fazla sayıda mikro durum tetiklenmekte, bu da entropiyi Ga ve In tabanlı alaşımlara kıyasla maksimize etmektedir.



Şekil 4.13. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) alaşımlarının entropilerinin sıcaklık ile değişimi

Son olarak, malzemelerin sıcaklık artışına karşı gösterdikleri termal enerji depolama kapasitelerini tanımlayan sabit hacimde ısı sığası (C_v) davranışları Şekil 4.14 üzerinden değerlendirilmiştir. Düşük sıcaklık rejiminde, Debye teorisine uygun biçimde her üç alaışımın ısı sığasının sıcaklığın küpü ile orantılı olarak çok keskin bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Sıcaklık 300 K ve üzerine çıktığında ise bu keskin artış yerini asimptotik bir bükülmeye bırakmakta ve eğriler klasik Dulong-Petit sınırına yaklaşmaktadır (Ashcroft ve Mermin, 1976). İdeal bir kristalde Dulong-Petit sınırı $3NR$ formülüyle (N : birim hücredeki atom sayısı, R : evrensel gaz sabiti) ifade edilmektedir. Sc_2CdZ Heusler yapısında birim hücrede 4 atom bulunduğundan, ısı sığası değerlerinin yüksek

sıcaklıklarda yaklaşık olarak 99.7 J/(K mol) seviyesinde sabitlenmesi teorik beklentilerle birebir örtüşmektedir. Grafikte, Debye sıcaklığı en düşük olan Sc_2CdTl alaşımının Dulong-Petit sabit sınırına en erken ulaştığı, Debye sıcaklığı en yüksek olan Sc_2CdGa alaşımının ise bu limite ulaşmak için daha yüksek termal enerjilere ihtiyaç duyduğu açıkça gözlemlenmektedir.



Şekil 4.14. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) alaşımlarının ısı sığalarının sıcaklık ile değişimi

4.5. Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) Alaşımlarının Titreşim Özellikleri

Katıhal fiziğinde bir malzemenin kristal kafes kararlılığını, termal iletkenliğini, ısı sığasını ve elektron-fonon etkileşimlerini temelden belirleyen en önemli parametrelerden biri, atomların denge konumları etrafındaki kolektif titreşim hareketlerini ifade eden fonon dağılımlarıdır. Bu tez çalışmasında, Heusler yapısındaki Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) alaşımlarının dinamik kararlılıklarını (örgü kararlılıklarını) ve titreşim karakteristiklerini detaylı bir şekilde analiz etmek amacıyla, Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi (DFPT) kullanılarak Brillouin bölgesi boyunca hesaplanan fonon dispersiyon (dağılım) eğrileri ve fonon durum yoğunlukları (PHDOS) elde edilmiştir. Elde edilen grafikler, Şekil 4.15 (Sc_2CdGa), Şekil 4.16 (Sc_2CdIn) ve Şekil 4.17’de (Sc_2CdTl) sırasıyla sunulmuştur.

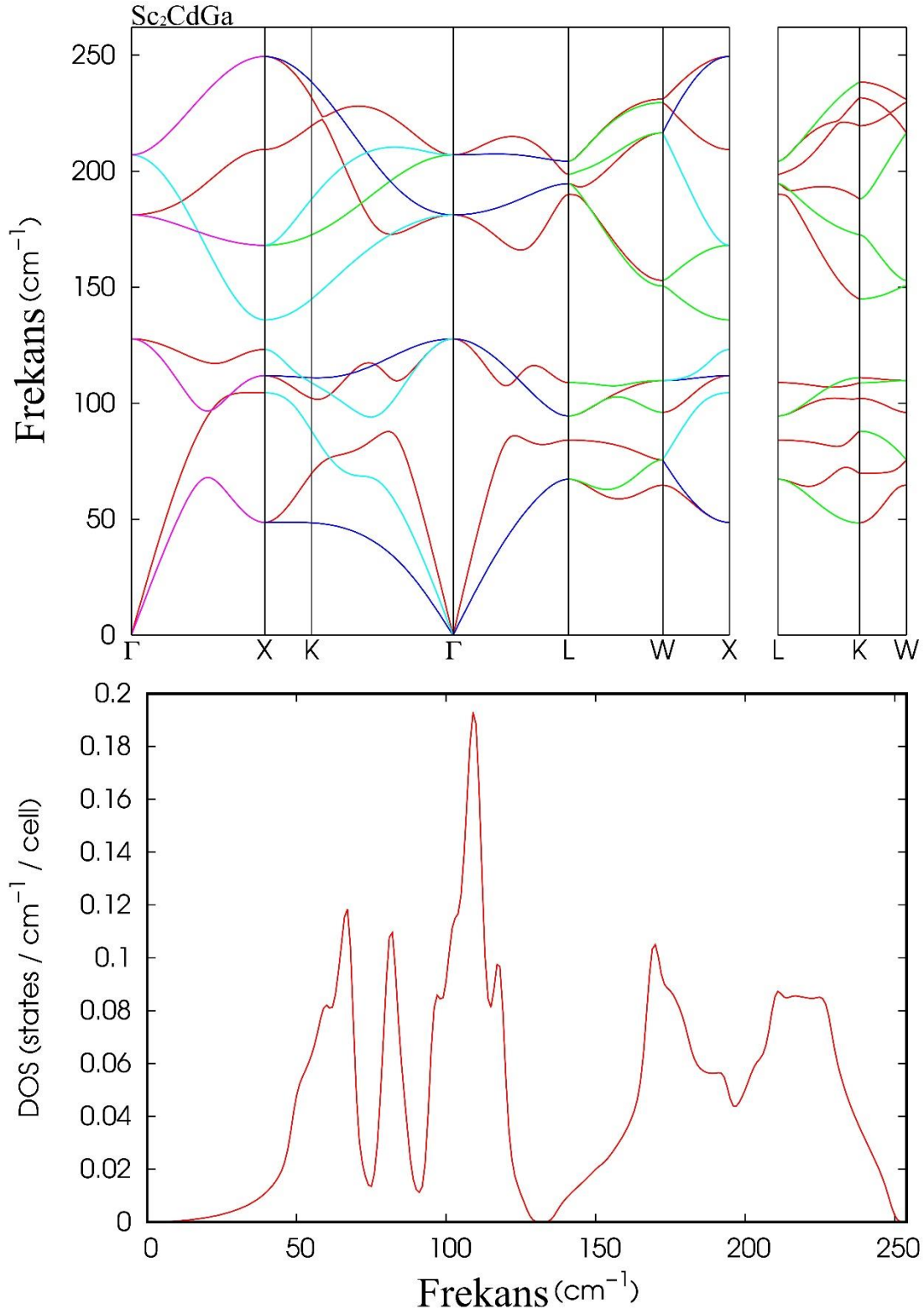
Fonon frekans analizlerinde malzemenin dinamik kararlılığının birincil ve en kesin kanıtı, spektrumdaki frekans değerlerinin işaretidir. Eğer bir malzemenin fonon spektrumunda, Brillouin bölgesinin herhangi bir noktasında negatif (sanal, imajiner) bir frekans değeri saptanırsa, bu durum malzemenin o dalga vektörü yönünde bir yapısal kararsızlığa sahip olduğunu ve uygulanan en ufak bir pertürbasyonda kristal yapının kendiliğinden başka bir faza dönüşeceğini (veya çökeceğini) fiziksel olarak kanıtlar (Baroni ve ark., 2001). Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17'deki fonon dispersiyon eğrileri incelendiğinde, her üç alaşımın da tüm yüksek simetri yönelimleri boyunca (Γ -X-K- Γ -L-W-X ve L-K-W) hiçbir şekilde negatif frekansa sahip olmadığı, tüm eğrilerin sıfır ve pozitif değerler bölgesinde seyrettiği net bir biçimde görülmektedir. Bu bulgu, her üç Heusler alaşımının da dinamik olarak tam bir kararlılık sergilediğini, yani kristal kafeslerinin oda sıcaklığında ve altında çökmeden yapısal bütünlüklerini koruyacaklarını ab initio hesaplamalar ile kesin olarak doğrulamaktadır. Daha önceki bölümlerde sunulan elektronik ve mekanik kararlılık sonuçları, bu aşamada dinamik (örgü) kararlılık ile de tam bir fiziksel tutarlılık içindedir.

Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) tam Heusler yapısının ilkel birim hücresinde 4 adet atom bulunmaktadır. Katıhal fiziğinin temel kafes dinamiği kurallarına göre, birim hücrede N adet atom bulunan üç boyutlu bir periyodik kristal sistemin uzaysal serbestlik derecesi $3N$ ile ifade edilmektedir. Bu teorik kural gereğince, incelenen alaşımların kafes titreşimleri uzaysal düzlemde toplam 12 bağımsız fonon dalına ayrılmaktadır. Bu 12 dalın 3 tanesi akustik fonon dalı, geriye kalan 9 tanesi ise optik fonon dalı olarak sınıflandırılmaktadır. Elde edilen dispersiyon spektrumlarının genel topolojik yapısı incelendiğinde, Brillouin bölgesinin merkezini temsil eden sıfır momentumlu Γ noktasından sıfır frekans ile başlayan 3 akustik dalın (bir adet boyuna akustik ve iki adet enine akustik dal) düşük enerjili ve düşük frekanslı bölgeleri kapsadığı açıkça görülmektedir. Diğer taraftan, kalan 9 optik dal (üç boyuna optik ve altı enine optik dal) ise çok daha yüksek enerjili frekans bölgelerinde konumlanarak spektrumun üst kısımlarını oluşturmaktadır. Bu iki farklı fonon modunun fiziksel kökenleri incelendiğinde farklı mekanizmaların devrede olduğu anlaşılmaktadır. Optik dallar, birim hücre içerisindeki farklı kütlelere sahip atomların (örneğin Sc ile Cd veya Z atomlarının) kütle merkezleri sabit kalacak şekilde birbirlerine göre zıt fazda ve karşılıklı olarak titreştiği durumları temsil etmektedir. Bu zıt yönlü atomik titreşimler, kristal içerisindeki lokal yük dağılımında anlık dalgalanmalara yol açarak malzemenin elektromanyetik dalgalarla (ışıkla) etkileşime girmesini sağlayan temel mekanizmadır. Akustik dallar ise,

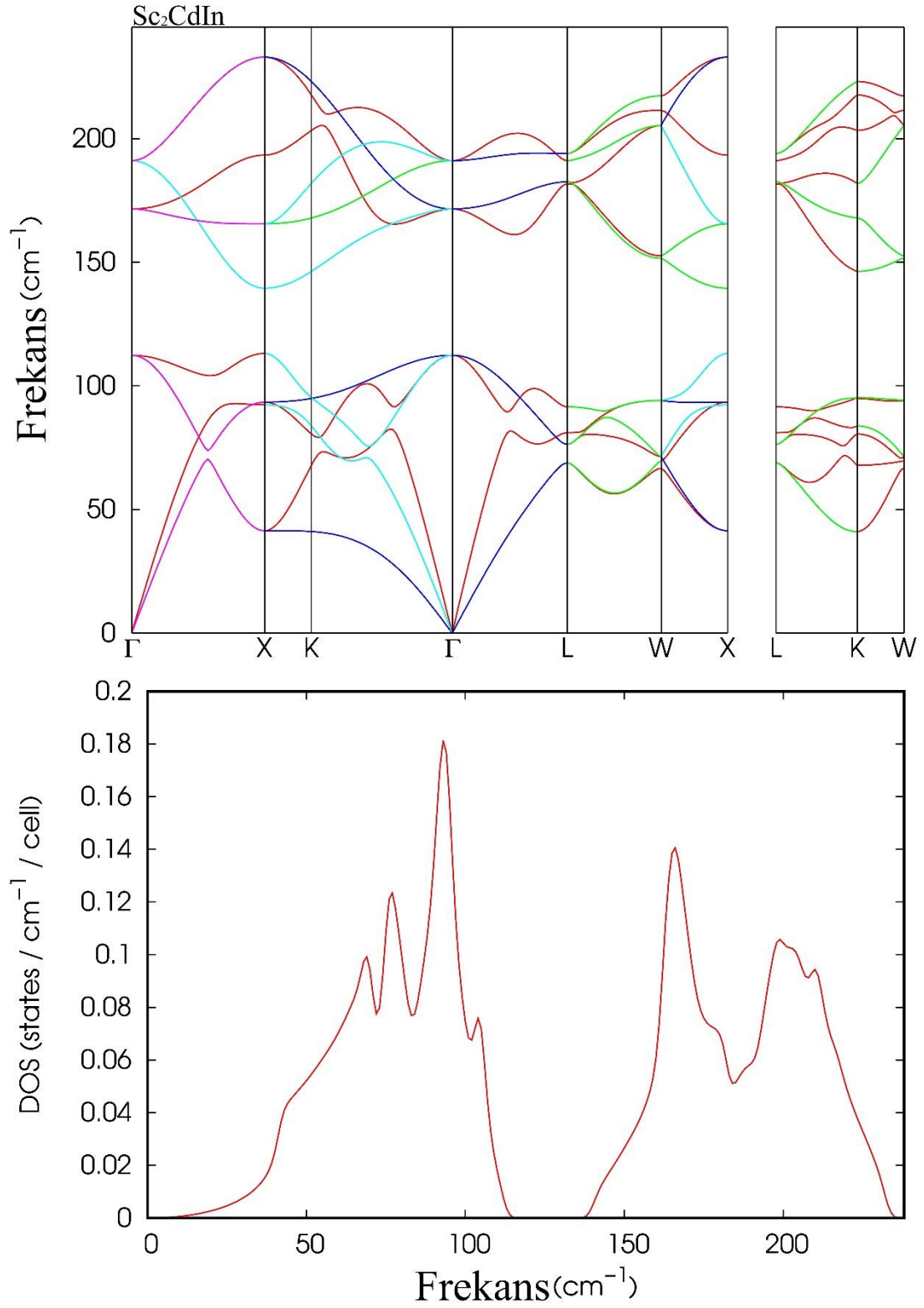
birim hücredeki tüm atomların komşularıyla birlikte aynı fazda ve aynı yönde, adeta katı bir kütle gibi bir bütün olarak hareket ettiği makroskobik ses dalgası benzeri titreşimleri ifade etmektedir. Γ noktası civarında akustik dalların dalga vektörüne göre sahip olduğu doğrusal eğim, o kristal içerisindeki boyuna ve enine ortalama ses hızlarının doğrudan mikroskobik bir ölçüsüdür (Kittel, 2004). Dolayısıyla düşük frekanslı bu akustik titreşimler, malzemenin bir önceki bölümde hesaplanan bulk modülü, kayma modülü, Debye sıcaklığı ve düşük sıcaklıklardaki ısı sığası (C_v) gibi makroskobik mekanik ve termodinamik özelliklerinin şekillenmesinde en temel rolü üstlenen dinamik unsurlardır.

Alaşımlar arasındaki kimyasal ve fiziksel değişimin fonon frekanslarına olan etkisi incelendiğinde; serinin ilk üyesi olan Sc_2CdGa alaşımında (Şekil 4.15) en yüksek optik fonon frekansının yaklaşık 250 cm^{-1} civarında (X ve W noktaları arasında) konumlandığı tespit edilmiştir. Z grubu elementi Ga'dan In'ye geçtiğinde (Şekil 4.16), artan atom kütlesinin etkisiyle en yüksek optik frekansın 230 cm^{-1} seviyelerine gerilediği, serinin son ve en ağır üyesi olan Tl'de ise (Şekil 4.17) bu değerin 210 cm^{-1} civarına kadar düştüğü açıkça görülmektedir. Fonon frekansının (ω) atom kütlesinin (M) karekökü ile ters orantılı ($\omega \sim 1/\sqrt{M}$) olduğu klasik harmonik osilatör kuralı gereğince, yapıya daha ağır atomların dahil olmasıyla titreşim frekanslarının sistematik bir şekilde alt enerjilere kayması teorik beklentilerle birebir örtüşmektedir. Optik dallardaki bu frekans düşüşü, aynı zamanda malzemenin termodinamik özelliklerinde saptanan “Debye sıcaklığının Ga'dan Tl'ye doğru azalması” bulgusunun mikroskobik ölçekteki temel nedenidir.

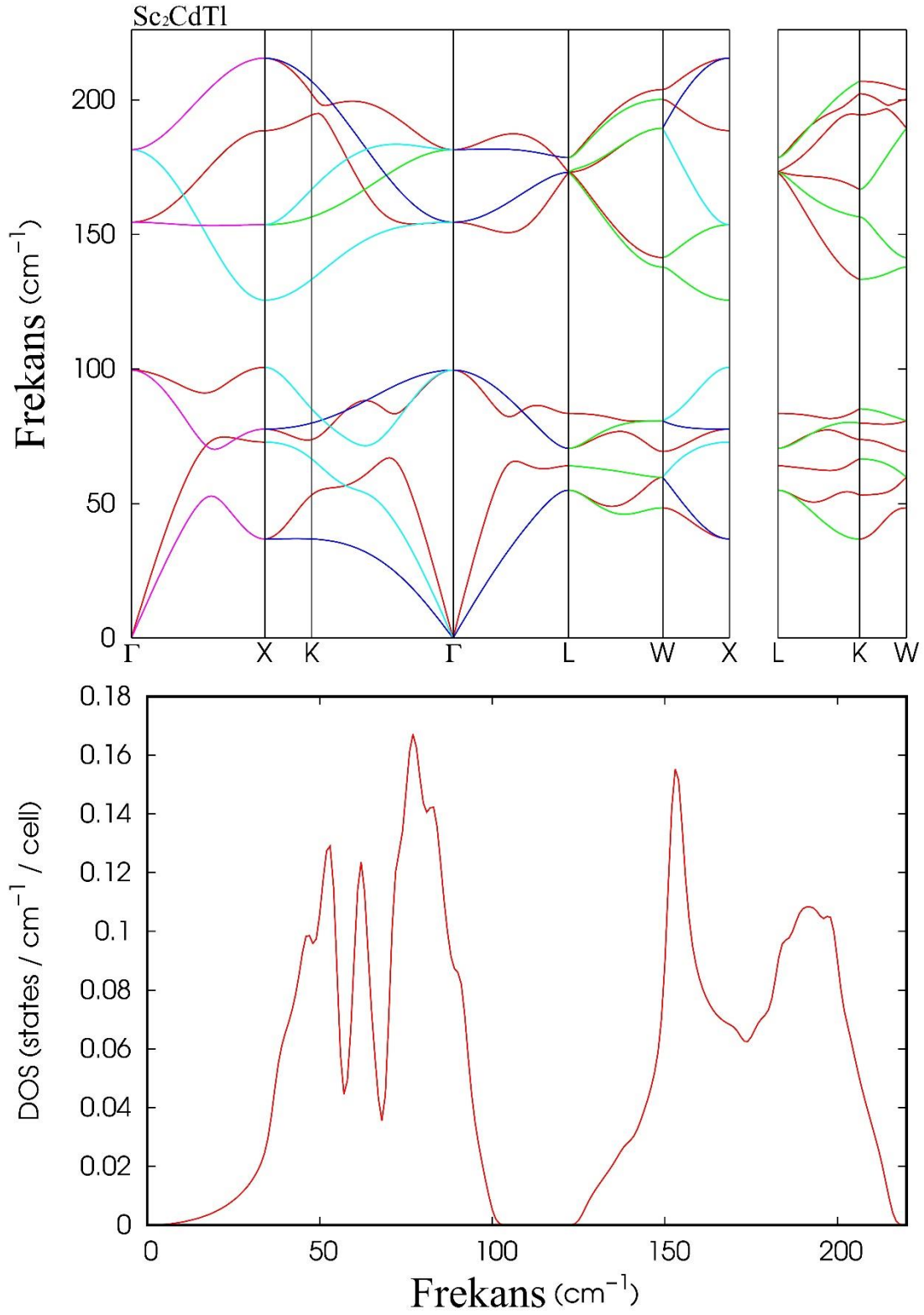
Akustik ve optik fonon dalları arasındaki enerji boşlukları (phonon gap) da malzeme biliminde ısı iletkenliğinin ve elektron-fonon saçılma mekanizmalarının analizinde önemli bir göstergedir. Şekiller incelendiğinde, akustik dallar ile en düşük frekanslı optik dallar arasında net bir yasaklı bölge (fonon boşluğu) bulunmadığı, dalların Brillouin bölgesi içerisinde sürekli olarak birbirleriyle kesiştiği ve kuvvetli bir şekilde etkileştiği saptanmıştır. Bu güçlü örtüşme ve melezleşme, elektronların iletim bandında hareket ederken fononlarla çok fazla saçılma olasılığına sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, malzemede ısı iletiminin büyük ölçüde elektronlar tarafından sağlandığı ve kafes termal iletkenliğinin, bu fonon etkileşimleri nedeniyle belirli bir seviyede baskılanacağı (dolayısıyla malzemenin termoelektrik uygulamalar için olumlu bir potansiyel sergilediği) teorik olarak öngörülebilir.



Şekil 4.15. Sc₂CdGa alaşıminin fonon dispersiyon eğrileri ve fonon toplam durum yoğunluğu



Şekil 4.16. Sc₂CdIn alaşımlarının fonon dispersiyon eğrileri ve fonon toplam durum yoğunluğu



Şekil 4.17. Sc_2CdTi alaşımının fonon dispersiyon eğrileri ve fonon toplam durum yoğunluğu

Fonon durum yoğunluğu (PHDOS) grafikleri, kristal kafes içerisindeki belirli titreşim modlarının hangi frekans aralıklarında yoğunlaştığını ve enerji uzayında nasıl bir dağılım sergilediğini kantitatif olarak detaylandırmaktadır. Katıhal fiziğinde durum

yoğunluğu, birim frekans aralığına düşen izinli titreşim durumu sayısını ifade eder ve kristalin termal enerjiyi nasıl depolayıp ileteceğinin mikroskobik bir haritasını sunar. Her üç alaşıma ait PHDOS grafikleri incelendiğinde, düşük frekanslı bölgelerde (yaklaşık 0 ile 100 cm^{-1} aralığında) birim hücrenin bir bütün olarak hareket ettiği akustik dallardan kaynaklanan geniş ve yoğun piklerin yer aldığı açıkça görülmektedir. Bu düşük frekans bölgesindeki titreşimler, doğası gereği kristaldeki daha ağır kütleli atomların (Kadmiyum ve ilgili Z grubu elementlerinin) nispeten yavaş ve kolektif hareketleri tarafından domine edilmektedir. Buna karşın, spektrumun 100 cm^{-1} ve üzerindeki daha yüksek frekanslı bölgelerinde ise, komşu atomların birbirlerine zıt yönde hareket ettiği optik dalların oluşturduğu keskin ve belirgin tepe noktaları kümelenmiştir. Bu yüksek frekanslı optik pikler, atomik kütlesi serideki diğer elementlere göre nispeten daha hafif olan Sc atomlarının kristal içindeki hızlı, sıkı ve lokalize titreşim karakteristiklerini doğrudan yansıtmaktadır. Serideki Z grubu elementinin kütsel olarak ağırlaşmasıyla, PHDOS profilinde çok belirgin kuantum mekaniksel değişimler saptanmıştır. Atom kütselinin artması, klasik harmonik osilatör modeline uygun olarak tüm kristalin titreşim frekanslarını yavaşlatmış ve grafikteki yüksek frekanslı optik piklerin belirgin bir şekilde daha düşük frekans bölgelerine (sol tarafa) doğru kaymasına neden olmuştur. Titreşim spektrumundaki bu yumuşama (softening) etkisi, fonon durumlarının enerji ekseninde çok daha dar bir alana sıkışmasıyla sonuçlanmıştır. Aynı zamanda, spektrumun sıkışmasıyla birlikte akustik ve optik modlar arasındaki pik genlik oranlarında ciddi yapısal değişimler meydana gelmiş, Tl tabanlı alaşımda titreşim durumlarının büyük bir çoğunluğu düşük enerji seviyelerinde yoğunlaşmıştır. Yoğunluk profillerinde kütle artışına bağlı olarak gözlemlenen bu daralma ve piklerin düşük frekanslara yığılması olgusu, malzemenin termodinamik fonksiyonlarının yüksek sıcaklıklarda sergileyeceği makroskobik davranışların doğrudan mikroskobik yansımasıdır. İstatistiksel mekanik prensiplerine göre, düşük frekanslı fonon modlarının uyarılma enerjileri çok daha düşük olduğu için, bu modlar oda sıcaklığının altındaki termal koşullarda bile kolaylıkla aktif hale gelebilirler (Dove, 1993). Sc_2CdTl alaşımında titreşim durumlarının düşük frekanslarda bu denli kümelenmesi, malzemenin ısı enerjisi absorbe etme kapasitesinin (ısı sığasının) düşük sıcaklıklarda daha hızlı artmasına ve sistemin serbest enerjisinin entropi katkısıyla çok daha hızlı bir şekilde minimize olmasına yol açmaktadır. Sonuç olarak, Bölüm 4.4'te makroskobik ölçekte tartışılan Debye sıcaklığındaki sistematik düşüş ve entropi değerlerindeki artış eğilimi, bütünüyle fonon durum yoğunluğundaki bu kütle kaynaklı frekans yumuşamasının ve mod sıkışmasının bir sonucudur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, tam Heusler yapısına sahip Sc_2CdZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) alaşımlarının yapısal, elektronik, mekanik, termodinamik ve titreşim (fonon) özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) temelinde ab initio hesaplama yöntemleri kullanılarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Quantum ESPRESSO yazılım paketi aracılığıyla gerçekleştirilen simülasyonlar neticesinde, literatürde henüz deneysel olarak detaylıca çalışılmamış bu malzemelerin temel fiziksel davranışları ortaya konmuş ve teknolojik potansiyelleri teorik olarak ispatlanmıştır.

Yapısal optimizasyon analizleri, her üç alaşımın da kübik Fm-3m uzay grubunda kristalleştiğini göstermiştir. Z grubu elementinin periyodik tabloda Galyumdan Talyuma doğru ilerlemesiyle artan atomik yarıçapa bağlı olarak, malzemelerin denge örgü sabitlerinin de 6.886 Å değerinden 7.108 Å değerine doğru sistematik olarak genişlediği tespit edilmiştir.

Elektronik bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) grafikleri değerlendirildiğinde, iletim ve değerlik bantlarının Fermi enerjisi seviyesinde (0 eV) kesiştiği görülmüş, bu da incelenen Sc_2CdZ serisi alaşımlarının tamamının kesin bir metalik iletkenlik karakterine sahip olduğunu doğrulamıştır. Durum yoğunluğu analizleri, bu iletkenlik mekanizmasının temel olarak skandiyum atomunun 3d orbitalleri tarafından kontrol edildiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, spin-yukarı ve spin-aşağı yönelimler için elde edilen elektronik durumların kusursuz bir simetri sergilemesi, alaşımların manyetik özellik göstermeyen (non-manyetik) kararlı bir temel duruma sahip olduğunu kesinleştirmiştir.

Mekanik özelliklerin incelendiği bölümde, tek kristal elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} , C_{44}) hesaplanmış ve elde edilen tüm değerlerin pozitif olmasıyla malzemelerin makroskobik mekanik kararlılık için şart olan Born kriterlerini eksiksiz sağladığı kanıtlanmıştır. Polikristal elastik modüller üzerinden Pugh kriterine ($B/G > 1.75$) göre yapılan analizlerde, tüm alaşımların yüksek süneklik değerlerine (sırasıyla 1.94, 2.14 ve 2.40) sahip olduğu; periyodik tabloda aşağı inildikçe (Talyuma doğru) malzemenin esneklik ve işlenebilirlik kabiliyetinin arttığı saptanmıştır. Yönelim bazlı elastik anizotropi hesaplamaları ise kristal eksenleri boyunca mekanik tepkilerin büyük farklılıklar gösterdiğini ortaya koymuş ve özellikle belirli yönelimlerde malzemelerin negatif Poisson oranına sahip olduğunu, yani oksetik bir karakter sergilediğini tespit edilmiştir.

Termodinamik ve titreşim (fonon) analizleri, tüm Brillouin bölgesi boyunca hiçbir sanal (negatif) frekansa rastlanmaması ile malzemelerin dinamik (örgü) olarak tam kararlı olduğunu doğrulamıştır. Atom kütlelerinin artışıyla optik fonon modlarının daha düşük frekans bölgelerine kaydığı ve buna bağlı olarak Debye sıcaklığının Ga tabanlı alaşımdan Tl tabanlı alaşıma doğru (306.008 K değerinden 223.335 K değerine) düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca fonon spektrumunda akustik ve optik dallar arasında belirgin bir boşluğun bulunmaması, termal iletkenliği baskılayan güçlü elektron-fonon saçılmalarının varlığına işaret etmiştir.

Tüm bu teorik bulgular ışığında, Sc_2CdZ Heusler alaşımlarının üstün fiziksel özellikleri sayesinde geleceğin ileri teknoloji uygulamalarında kendilerine yer bulma potansiyeli oldukça yüksektir. Bu alaşımlar için öngörülen başlıca potansiyel uygulama alanları şunlardır:

- **Oksetik ve Gelişmiş Yapısal Uygulamalar:** Anizotropik analizlerde tespit edilen negatif Poisson oranı (oksetik davranış), malzemeye bir yönde çekme kuvveti uygulandığında enine doğru da genişleme özelliği kazandırır. Bu sıra dışı mekanik karakter; şok emici zırh sistemlerinde, darbe sönümleyici havacılık ve uzay sanayi bileşenlerinde, akustik yalıtım panellerinde ve hasara karşı yüksek tokluk (kırılma direnci) gerektiren savunma sanayi teknolojilerinde bu alaşımların yenilikçi birer alternatif olmasını sağlar.
- **Termoelektrik Jeneratör Sistemleri:** Fonon dispersiyon eğrilerinde akustik ve optik modların güçlü şekilde örtüşmesi, malzemenin kafes termal iletkenliğini azaltma potansiyeline sahiptir. Alaşımların sahip olduğu bu düşük ısı iletkenlik potansiyeli, üstün metalik elektriksel iletkenlikleriyle birleştiğinde ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ için), atık ısıyı elektrik enerjisine dönüştüren termoelektrik jeneratör tasarımlarında verimliliği artıracak yapısal bir temel oluşturur.
- **Mikroelektronik ve İletken Kontaklar:** Alaşımların yüksek sünekliği ve Born kriterlerini sağlayan mekanik stabiliteyi, bu malzemelerin ince film veya tel formunda kolayca işlenebileceğini göstermektedir. Ayrıca, manyetik bir etkileşim yaratmayan (non-manyetik) yapıları ve kararlı metalik durumları sayesinde, spin bağımlı olmayan standart mikroelektronik devrelerde, entegre çiplerde ve spintronik aygıtların manyetik olmayan ara katmanlarında son derece güvenilir, korozyona veya termal gerilmelere dayanıklı iletken kontak malzemeleri olarak kullanılabilirler.

Öneriler: Bu tez çalışması ile elde edilen teorik veriler, Skandiyum ve Kadmiyum tabanlı tam Heusler alaşımlarının potansiyelini açıkça ortaya koymaktadır. Gelecekte yapılacak olan çalışmalar için; bu alaşımların ark ergitme, saçtırma (sputtering) veya moleküler demet epitaksisi (MBE) gibi gelişmiş deneysel yöntemlerle sentezlenmesi ve x-ışını kırınımı (XRD) ile kristal yapılarının doğrulanması önerilmektedir. Sentezlenecek numunelerin yüksek sıcaklıklardaki elektriksel iletkenlik, termal iletkenlik ve Seebeck katsayılarının deneysel olarak ölçülmesi, termoelektrik performans (ZT) değerinin kesinleşmesini sağlayacaktır. Ayrıca, yapıya farklı geçiş metallerinin doplama (katkılama) yöntemiyle ilave edilmesiyle veya yarı-Heusler formlarının araştırılmasıyla malzemenin enerji bandı profillerinin isteğe göre uyarlanabileceği teorik hesaplamalarla desteklenmelidir.

KAYNAKLAR

- Al, S., Arikan, N., Demir, S., & Iyigor, A. (2018). Lattice dynamic properties of Rh₂XAl (X= Fe and Y) alloys. *Physica B: Condensed Matter*, 531, 16-20.
- Arikan, N., Al, S., & Iyigor, A. (2022). Mechanical, electronic, thermodynamic and vibrational properties of X₂MgAl (X = Sc, Ti and Y) from first principles calculations. *Journal of Molecular Modeling*, 28(11), 366.
- Arikan, N., Ornek, O., Iyigor, A., & Canli, 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*. Holt, Rinehart and Winston.
- Baroni, S., de Gironcoli, S., Dal Corso, A., & Giannozzi, P. (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, 73(2), 515-562.
- Baughman, R. H., Shacklette, J. M., Zakhidov, A. A., & Stafstrom, S. (1998). Negative Poisson's ratios as a common feature of cubic metals. *Nature*, 392(6674), 362-365.
- Born, M. (1940). On the stability of crystal lattices. *I. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 36(2), 160-172.
- Born, M., Huang, K., & Lax, M. (1955). Dynamical theory of crystal lattices. *American Journal of Physics*, 23(7), 474-474.
- Born, M., & Huang, K. (1954). *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford University Press.
- Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484.
- Bradley, A. J., & Rodgers, J. W. (1934). The Crystal Structure of the Heusler Alloys. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 144(852), 340-359.
- Candan, A., Akbudak, S., Ozduran, M., & Iyigor, A. (2018). An examination of the structural, electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties of Ru₂YGa (Y= Sc, Ti and V) Heusler alloys. *Chinese Journal of Physics*, 56(4), 1772-1780.
- Dal Corso, A. (2014). Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Computational Materials Science*, 95, 337-350.

- 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.
- Dove, M. T. (1993). *Introduction to Lattice Dynamics*. Cambridge University Press.
- Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. *Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei*, 6, 602-607.
- Gaillac, R., Pullumbi, P., & Coudert, F. X. (2016). ELATE: an open-source online tensorial analysis tool for elastic tensors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(27), 275201. <https://progs.coudert.name/elate>
- 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.
- Heusler, F. (1903). Über magnetische Manganlegierungen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5, 217-219.
- Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), 349-354.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864.
- Iyigor, A., Al, S., & Arikan, N. (2022). Density functional theory investigation on structural, mechanical, electronic and vibrational properties of Heusler alloys AlXIr₂ (X = Co, Cr, Cu, Fe and Zn). *Chemical Physics Letters*, 806, 140052.
- Iyigor, A., Ornek, O., Saydam, A., & Arikan, N. (2023). Investigation of structural, electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of Mn₂Cr_{1-x}V_xSi (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1) alloys. *Indian Journal of Physics*, 98(4), 1343-1353.
- Iyigor, A., & Ugur, S. (2014). Elastic and phonon properties of quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z=Al, Si, Ga and Ge) from density functional theory. *Philosophical Magazine Letters*, 94(11), 708-715.
- 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.
- 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.

- Kittel, C. (2004). *Introduction to solid state physics* (8th ed.). John Wiley & Sons.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133.
- Materials Project. (2026). Material ID: mp-1186933. Retrieved from <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1186933>, Erişim Tarihi: 19.06.2026.
- Materials Project. (2026). Material ID: mp-861918. Retrieved from <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-861918>, Erişim Tarihi: 19.06.2026.
- Materials Project. (2026). Material ID: mp-862711. Retrieved from <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-862711>, Erişim Tarihi: 19.06.2026.
- Methfessel, M., & Paxton, A. T. (1989). High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40(6), 3616-3621.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188-5192.
- Nye, J. F. (1985). *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford University Press.
- Ornek, O., Iyigor, A., Meric, A. S., Canli, M., Ozduran, M., & Arikan, N. (2021). First-Principle Investigations of (Ti1-xVx)2FeGa Alloys. A Study on Structural, Magnetic, Electronic, and Elastic Properties. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 95(13), 2592-2599.
- Ozduran, M., Altay, M. O., Iyigor, A., Canli, M., & Arikan, N. (2021). Structural, electronic, elastic, magnetic, phonon and thermodynamic properties of inverse-Heusler-Ti2FeX (X= Si, Ge, and Sn): Insights from DFT-based computer simulation. *Materials Today Communications*, 26, 102036.
- Ozduran, M., Candan, A., Akbudak, S., Kushwaha, A. K., & Iyigor, A. (2020). Structural, elastic, electronic, and magnetic properties of Si-doped Co2MnGe full-Heusler type compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 845, 155499.
- Pauli, W. (1925). Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Zeitschrift für Physik*, 31(1), 765-783.
- Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-3868.
- Phillips, J. C., & Kleinman, L. (1959). New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(2), 287-294.
- 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.

- 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.
- 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.
- Sholl, D., & Steckel, J. A. (2022). *Density functional theory: A practical introduction*. John Wiley & Sons.
- Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542-548.
- 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.
- Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11), 7892-7895.
- Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., von Molnar, 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.

EK-1

Kongre Katılım Belgesi



Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Emrah BAYRAKTAR
Uyruğu:	T.C.
Orcid Numarası:	0009-0003-4322-7168

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Harran Üniversitesi
Fakülte	Fen Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Fizik
Mezuniyet Yılı	2016
Yüksek Lisans	
Üniversite	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Mezuniyet Tarihi	2026

Tezden Üretilen Makaleler ve Bildiriler
Bayraktar, E., Karakuş, C. & İyigör, A. (2026, Haziran). <i>Ab initio thermodynamic, mechanical, and electronic properties of the Sc₂CdGa full-heusler alloy</i> [Sözlü bildiri]. 6th Ahi Evran International Conference on Scientific Research, Kırşehir, Türkiye.