

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Rh₂XAl (X=Fe Ve Y) ALAŞIMLARININ ÖRGÜ DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK İNCELEMESİ

Süleyman DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR
Şubat 2018

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Rh₂XAl (X=Fe ve Y) ALAŞIMLARININ ÖRGÜ DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİ
TEORİK İNCELENMESİ

(THEORETICAL INVESTIGATION OF LATTICE DYNAMIC PROPERTIES OF
Rh₂XAl (X=Fe and Y) ALLOYS)

Süleyman DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Nihat ARIKAN

KIRŞEHİR
ŞUBAT 2018

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından FİZİK Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan Doç. Dr. Hamza Yaşar OCAK

Üye Doç. Dr. Nihat ARIKAN

Üye Yrd. Doç. Dr. Osman ÖRNEK

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../20..

Prof. Dr. Yılmaz ALTUN

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez çalışmalarım içerisindeki bütün akademik kuralların ve bilgilerin dolaylı olarak eksiksiz bulunarak sunulduğunu, tez çalışmalarımda tez kurallarına uygun bir şekilde yazıldığına, ayrıca bana ait olmayan farklı kaynaklara eksiksiz olarak atıf yapıldığını bildiririm.

Süleyman DEMİR



Rh₂XAl (X=Fe Ve Y) ALAŞIMLARININ ÖRGÜ DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Süleyman DEMİR

AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2018

ÖZET

Rh₂FeAl ve Rh₂YAl alaşımlarının elektronik bant yapısı, elastik ve titreşim spektrumları, ab-initio pseudopotential yöntemi ve genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) içerisinde yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) şemasına dayanan bir lineer tepki tekniği kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanmış örgü sabitleri, hacim modülü ve elastik sabitler karşılaştırıldı. Rh₂YAl materyali, Rh₂FeAl'den daha yüksek hacim değişimine direnç göstermiştir. Elastik sabitleri, kesme modülü, young modülü, poisson oranı, B/G oranı elektronik bant yapısı, toplam ve kısmi durum yoğunluğu ve alaşımların toplam manyetik momenti de sunulmuştur. Rh₂FeAl'nin elektronik bant yapısı spin yukarı ve spin aşağı durumlarını gösterdi; oysa Rh₂YAl manyetik olmadığı için böyle bir durum söz konusu değildir. Her iki materyal için hesaplanan toplam durum yoğunluğu, bu alaşımların metalik olduğunu ortaya koymaktadır. L₂₁ yapısındaki Rh₂FeAl ve Rh₂YAl alaşımlarının tam fonon spektrumu ab-initio lineer-tepki yöntemi kullanılarak toplandı. Elde edilen fonon frekansları pozitifdir, bu da her iki alaşımın dinamik olarak kararlı olduğunu gösterdi.

Bilim Kodu: 202.1.306

Anahtar Kelimeler: Elektronik bant yapısı, Elastik sabitler, Fonon, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Sayfa Adedi: 35

Danışman: Doç. Dr. Nihat ARIKAN

**THEORETICAL INVESTIGATION OF LATTICE DYNAMIC PROPERTIES OF
Rh₂XAl (X=Fe and Y) ALLOYS**

(Master of Science Thesis)

Süleymen DEMİR

Ahi Evran University, Institute of Science

February 2018

ABSTRACT

The electronic band structure, elastic and vibrational spectra of Rh₂FeAl and Rh₂YAl alloys were computed in detail by employing an ab-initio pseudopotential method and a linear-response technique based on the density-functional theory (DFT) scheme within a generalized gradient approximation (GGA). Computed lattice constants, bulk modulus and elastic constants were compared. Rh₂YAl exhibited higher ability to resist volume change than Rh₂FeAl. The elastic constants, shear modulus, Young modulus, Poisson's ratio, B/G ratio electronic band structure, total and partial density of states, and total magnetic moment of alloys were also presented. Rh₂FeAl showed spin up and spin down states whereas Rh₂YAl showed none due to being non-magnetic. The calculated total densities of states for both materials suggest that both alloys are metallic in nature. Full phonon spectra of Rh₂FeAl and Rh₂YAl alloys in the L2₁ phase were collected using the ab-initio linear response method. The obtained phonon frequencies were in the positive region indicating that both alloys are dynamically stable.

Science Code: 202.1.306

Key Words: Electronic Band Structure, Elastic Constants, Phonon, Density functional Theory

Page Number: 35

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nihat ARIKAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam Doç. Dr. Nihat ARIKAN a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam, annem, kardeşlerim, eşim ve canım kızıma çok teşekkür ederim.



Süleyman DEMİR

İÇİNDEKİLER

	sayfa
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ	X
SEMBOLLER DİZİNİ	XI
KISALTMALAR DİZİNİ	XII
1. GİRİŞ	1
2. KURUMSAL TEMELLER	2
2.1 AB-İNİTİO HESAPLAMALARI.....	2
2.1.1 KRİSTAL HAMILTONYEN.....	2
2.1.2 BORN-OPPENHEİMER YAKLAŞIMI.....	3
2.1.3 TEMEL DEĞİŞKEN OLARAK YOĞUNLUK.....	4
2.1.4 YOĞUNLUK FONKSİYON TEOREMİ.....	5
2.1.5 HOHENBERG-KOHN TEOREMİ.....	6
2.1.6 KOHN-SHAM YAKLAŞIMI.....	7
2.1.7 GENELLEŞTİRİLMİŞ GRADYANT YAKLAŞIMI (GGA).....	8
2.2 GÜÇ TEOREMİ.....	10
2.3 YOĞUNLUK FONKSİYONELİ PERTÜRBASYON TEORİSİ (YFPT).....	11
2.4 DÜZLEM DALGA VE PSEUDOPOTANSİYEL.....	12
3. MATERYAL VE METOT	13
3.1 KUANTUM-ESPRESSO PAKET PROĞRAMI.....	14
4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR	16

4.1 GİRİŞ.....	16
4.2 X_2YA_1 ($X = Rh, Ru$ ve $Y = Fe, Y, Zr$) HEUSLER ALAŞIMLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİ.....	18
4.3 Rh_2FeA_1 ve Rh_2YA_1 HEUSLER ALAŞIMLARININ MEKANİK ÖZELLİKLERİ.....	19
4.4 Rh_2FeA_1 ve Rh_2YA_1 HEUSLER ALAŞIMLARININ MANYETİK VEELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ.....	21
4.5 Rh_2FeA_1 ve Rh_2YA_1 HEUSLER ALAŞIMLARININ FONON ÖZELLİKLERİ.....	25
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	28
KAYNAKLAR.....	30
ÖZGEÇMİŞ.....	34

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 4.1. $L2_1$ yapıdaki Rh_2FeAl ve Rh_2YAl alaşımlarının kristal yapısı.....	16
Şekil 4.2. $L2_1$ kübik yapıdaki Rh_2FeAl alaşımının hesaplanan elektronik bant yapısı ve ona ait durum yoğunluk eğrisi.....	23
Şekil 4.3. $L2_1$ kübik yapıdaki Rh_2YAl alaşımının hesaplanan elektronik bant yapısı ve ona ait durum yoğunluk eğrisi.....	24
Şekil 4.4. $L2_1$ kübik yapıdaki Rh_2FeAl alaşımının hesaplanan fonon dağılım eğrileri ve buna ait parçalı fonon durum yoğunluk eğrileri.....	26
Şekil 4.5. $L2_1$ kübik yapıdaki Rh_2YAl alaşımının hesaplanan fonon dağılım eğrileri ve buna ait parçalı fonon durum yoğunluk eğrileri.....	26
Şekil 4.6. $L2_1$ kübik yapıdaki Rh_2YAl alaşımının sabit basınç, farklı sıcaklıklarda hesaplanan ısı sığası.....	27

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 4.1. $L2_1$ kristal yapısındaki X_2YA1 ($X = Rh, Ru$ ve $Y = Fe, Y, V$ ve Zr) alaşımların örgü sabiti a , bulk modülü B ve bulk modülünü basın türevi B' 18

Tablo 4.2. $L2_1$ kübik kristal yapıdaki Rh_2FeAl ve Rh_2YAl alaşımları için hesaplanan elastik sabit değerleri.....20

Tablo 4.3. $L2_1$ kübik kristal yapıdaki Rh_2FeAl ve Rh_2Yal alaşımlarının Bulk, Kayma ve Young modülü, poisson's ve B/G oranları.....20

SEMBOLLER DİZİNİ

E_{TH}	Thomas Fermi enerjisi
Z_I	Çekirdeklerin Atom numarası
B'	Yığın modülün birinci türevi
C_{ij}	Elastik sabitleri
M_I	Çekirdek kütlesi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_H	Hartree enerjisi
E_{int}	Temas enerjisi
P_0	Taban durum yoğunluğu
$F[n(r)]$	Evrensel fonksiyonel
\hat{H}	Hamiltonyen operatörü
E_{HF}	Hartree –Fock enerjisi
$n(r^{\rightarrow})$	Elektron yoğunluğu
E_C	Korelasyon enerjisi
$V_{exc(r)}$	Dışsal potansiyel
V_H	Hartree potansiyeli
$E_{XC[n]}$	Değiş – Tokuş bağlanma enerjisi
ψ	Dalga fonksiyonu
δ	Zor miktarı
\vec{G}	Ters örgü vektörü
G	Kayma modülü (shear modülü)
E	Young modülü
V_{ps}	Pseudopotansiyel
σ	Poisson oranı
B	Bulk modülü
Mt	Toplam manyetik moment

KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
BBB	Birinci Brillouin Bölgesi
BB	Brillouin Bölgesi
GM	Geçiş Metalleri
GGA	Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
HF	Hartree-Fock metodu
KS	Kohn-Shom
TO	Enine Optik Mod
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
IBB	İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi
TA	Enine Akustik Mod
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
Hf	Hafniyum Elementi
MedeA	Materials Desing Paket Programı
Q-E	Kuantum Espresso paket Programı
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
HK	Hohenberg - Kohn
LAPW	Lineer Arttırılmış Düzlem Dalgaları
PP	Pseudopotansiyel
XRD	X-Işını Kırınımı
MSA	Mikro Analizi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EMPA	Elektron Mikro Analizi
(VRH)	Voigt- Reuss- Hill Yaklaşımı
SPD	Slater Pauling Davranışı
FLASTO	Full-potential linearizeed augmented slater-type orbital

1. GİRİŞ

Heusler alaşımlar enerji uygulamalarında soy alaşımlar oldukları için ve ferromanyetik özelliklerinden dolayı 1500'den fazla numuneye büyük öneme sahiptirler [1,2]. Cu_2MnAl bileşiği bu ailenin ilk üyesi Alman Mühendis Fritz Heusler tarafından keşfedilmiştir [3]. Bu, Heusler alaşımlar kendini oluşturan elementlerin hiçbirini kendiliğinden ferromanyetik olmadığından dolayı üçlü alaşımlarda eşsiz özellikler gösterir. Bu üçlü alaşım bileşimlerinden hiçbirini tek başına Ferromanyetik değildir. Bu XYZ Farmüllü ve $C1_b$ yapısıyla bu alaşımlar Half-Heusler ailesine mensubuyken X_2YZ karışımları $L2_1$ yapısı olan X ve Y'nin geçiş metali ve Z'nin de değerlik grup III ve V 'in bir üyesi olan Heusler ailesine aittir [4]. Heusler ailesi, termoelektrik uygulamalar ve spintronik, manyetik kavşaklarının uygunluğunu yapan tek curie sıcaklıkları, yapısal manyetokalorik ve optiksel gibi farklı çeşitliklerde özellikler sergiler [5,9]. Heusler alaşımlarının atomik sırası onların özelliklerini güçlü bir şekilde etkiler. Hatta manyetik ve nakil özellikleri elektronik yapılarındaki büyük bir fark örgü yerlerindeki dağılımlarından küçük atomik karışılıklar yaratabilirler [10,12]. Alaşımların büyük çoğunluğu farklı şekillerde çalışılmış ve üretilmiş olmasına rağmen her olası kompozisyonlarda sentezlemek imkansızdır. Örneğin, hesapsal metotlar (kuantum mekaniksel) en iyi kompozisyonları ve onun özelliklerini ortaya çıkarmak için en uygun araçtır. Bazı full-Heusler alaşımlarının yapısal kararlılıkları magnetik özellikleri ve oluşum entalpileri deneysel olarak şimdiye kadar çalışılmıştır [4,13,14].

Bir grup Heusler alaşımlarının oluşum entalpileri ve elektronik yapıları Gilliben ve arkadaşları [15] tarafından ilk tepki-yöntem hesaplamaları kullanılarak hesaplanmıştır. Onların sonuçları 810 Heusler alaşımları arasında önerilmiştir. Sadece onların %12'si deneysel olarak senteze uygundur. Diğer Hesaplamalar Rh_2YAl bileşeğinin ait olduğu, BiF_3 fazlı 50 X_2YA1 alaşımlarının oluşum entalpilerini bulmak için Watson ve arkadaşları [16] tarafından incelenmiştir. Rh_2YAl 'un elektronik yapısı Weinert ve arkadaşları [17] tarafından araştırılmıştır. Rh_2YA1 'un standart oluşum entapisi Yin ve arkadaşları [4] tarafından yüksek sıcaklıkta direkt reaksiyon kalorimetresi kullanılarak ayrıca ölçülmüştür. Bu alaşımların olası kombinasyonlarını araştırmak için pek çok çaba sarf edilmişken, bu kombinasyonların teorik, manyetik, yapısal elektronik ve fonon özelliklerini açığa çıkarmak için daha az çaba harcanmıştır.

Faz geçişleri, termodinamik, denge, iletim ve termal özellikler gibi çeşitli özellikler birçok deneye gerek kalmadan bu alışımları uygun deneylerde çalışmadan, kullanmaya olanak sağlayacaktır. Örneğin, tam fonon dağılım eğrileri, daha sonra kararlılıkta önemli bir rol oynayacak örgü dinamiklerinin mikroskobik anlaşılmasında gereklidir. Bu nedenle bu çalışma bu iki olası kombinasyonu (Rh_2FeA1 ve Rh_2YA1) elektronik yapısal dinamik ve manyetik özellikleri bir hesaplama metodu kullanarak bu iki mümkün kombinasyonu araştırmayı amaçlamaktadır. Bu çalışmanın sonuçları, bu alışımların tam bir tasvirini sunacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Bu çalışmanın ilerleyen bölümlerinde ab-initio tekniklerine dayalı değişik metodolojiler sıkça yer alacaktır. Bu sebeple mevcut çalışmanın çekirdeği özellikle bu tarz tekniklerin gelişimi değil de yüksek basınç fiziğindeki uygulamalarını içerse de, yine de bu metotları açıklayan bir bölüm gerekli gözükmemektedir ve bütünlük açısından buraya dahil edilmiştir. Burada değişik parçalar halinde alınmış olan bölümler, işlenen değişik görüşleri hâlihazırda değişik kitaplar ve araştırmalar [18, 19, 20, 21] ayrıntılı bir biçimde içermekte olup, parçaları bu çalışmanın ilerleyen bölümlerini anlayabilmek adına bana uygun görünen bir biçimde birleştirildi.

2.1 AB-İNİTİO HESAPLAMALARI

Ab-initio hesaplamalarında hedef çok-cisim probleminde kuantum mekaniksel çözümün tamamını uygulayabilmektir. İlerleyen bölümlerde bunun nasıl yapılacağı anlatılmaktadır; her ne kadar her zaman bu hedefe ulaşmak mümkün olmasa da pratikte bu problem yine de bazı fiziksel varsayımlar uygulanarak açıklanabilir. Böylece problemin tamamında makul yaklaşımlar uygulanabilir.

2.1.1 KRİSTAL HAMILTONYEN

Öncelikle, prensipte çok-cisim sisteminin tüm fiziğini içeren kristal Hamiltonyen'i açıklanmalıdır. Onun çözümünden tüm ölçülebilen değerleri türetebiliriz. Formu şöyledir:

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (2.1)$$

İlk terim elektronik kinetik enerji, m elektronik kütle ve ∇_1^2 ise $\{r_i\}$ elektronik koordinatlarında hareket eden Laplasyendir. İkinci terim çekirdeğin hareketine karşılık veren enerji olup, M_α çekirdek kütlesi ve ∇_α^2 ise $\{r_\alpha\}$ çekirdek koordinatlarında hareket eden Laplasyendir. Üçüncü ve dördüncü terimler sırasıyla; $r_{ij} = |r_i - r_j|$ ve $R_{\alpha\beta} = |R_\alpha - R_\beta|$ değerlendirilen elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek ayrımları ve Z_α α 'nci çekirdeğin yükü olmak üzere, elektrostatik elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek etkileşimleridir. Son olarak beşinci terim elektron-çekirdek etkileşmesine karşılık gelir.

Yukarda verilmiş olan Hamiltonyene, karşılık gelen Schrödinger eşitliğindeki bağımsız değişkenlerin sayısının dahil olan parçacıkların sayısıyla belirlendiği açıktır. (makroskopik bir kristal için 10^{23} cm^{-3}). Bundan dolayı bu tarz bir eşitliğe realistik sistemlerde kesin sonuç olması mümkün değildir. Bunun sonucu olarak insanlar bu tarz problemlerle uğraşırken sistemin fizikini modellemek için değişik başarılı yaklaşımlar uygulayarak çözmeye çalışırlar, ki bu bazı durumlarda sonucun doğruluğunu bozabilir ya da çok da genel olmayan sonuçlar verilebilir. Genellikle bu durum sadece bazı sistemlerde ve harici koşullarda iyi çalışan temel prensiplere aykırı modellere yol açabilir. (ör, Harici parametreler içeren modeller). İnsanların oldukça sık olarak kullandıkları yaklaşım adyabatik ya da Born-Oppenheimer [22] yaklaşımıdır. Bu yaklaşım doğruluk kayıplarında çok da kritik değildir, aksine problemimizi önemli ölçüde basitleştirir. Bu nedenle bir sonraki bölümde bunun kısa bir tanıtımı sunulacaktır.

2.1.2 BORN-OPPENHEIMER YAKLAŞIMI

Eğer sistemi hafif partiküller (elektronlar) ve ağır olanlar (atom çekirdeği) olarak ayırırsak, termodinamik denklemde iki tür partikül için de kinetik enerjinin ortalama değeri eşit değerde olur, fakat protonlar+nötronların ve elektronların arasındaki büyük kütle farkından dolayı elektronik hızları çekirdektekilerden çok daha fazladır. Atom çekirdeğinin pozisyonundaki her değişiklik için elektronlarda neredeyse anında yeni çekirdek pozisyonunu takip eden bir düzenleme meydana gelir. Bu durum, en azından ilk yaklaşıma kadar elektronların hareketinin sanki irrotasyonel bir alanın etkisi altında, sabit bir çekirdeğe bağlı olduğunu düşünmeye olanak tanır. Çekirdeğin hareketleri incelenirken ise aksine sadece ortalama elektronik uzaysal dağılımın yarattığı potansiyel (ve anlık olan değil) dikkate alınmalıdır.

Bu tarz bir yaklaşım genel olarak adyabatik ya da Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu çerçevede Schrödinger eşitliği şu şekilde tekrar yazılabilir:

$$\left(-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_0(\mathbf{R}) \right) \Phi(\mathbf{R}) = \varepsilon \Phi(\mathbf{R}) \quad (2.2)$$

Eşitlikte $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_{\alpha}\}$ tüm çekirdeğin koordinatları kümesi, $E_0(\mathbf{R})$ sistemin Born-Oppenheimer enerji yüzeyi olarak adlandırılan iyon kenetli enerjisi ve $\Phi(\mathbf{R})$ atomik özdeğerlerdir. Pratikte $E_0(\mathbf{R})$ sabit çekirdekli bir alanda birbirleriyle etkileşen elektronların oluşturduğu sistemin temel haldeki enerjisidir. Bu durum Schrödinger eşitliğine uymaktadır. $H_{BO}(\mathbf{R})_{\phi_n} = E_n(\mathbf{R})_{\phi_n}$ eşitliğinde Hamiltonyen elektronik değişkenler üzerine etki eder ve parametrik olarak \mathbf{R} 'ye bağlıdır.

$$H_{BO}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad (2.3)$$

Yukardaki ifade 2.1 'deki eşitliğin yeniden düzenlenmesi olarak düşünülebilir, ancak şimdi elektronik kısım geri kalanlardan ayrıştırılmış olduğundan ve bağımsız olarak çözülebildiğinden, çekirdek hareketleri kümesi olan \mathbf{R} yalnızca parametre olarak kullanılabilirliğine dikkat edilmesi önemlidir.

2.1.3 TEMEL DEĞİŞKEN OLARAK YOĞUNLUK

Born- Oppenheimer yaklaşımında, çekirdeğin koordinatları elektronik Hamiltonyen' deki parametrelerin görevini görür, $H_{BO}(\mathbf{R})$ temel haldeki enerjisi elektronik yoğunluğu dikkate alınarak beklenen değeri yinelemeli olarak minimize edilerek bulunmuştur. Bunu görmek için enerji yüzeyi $E_0(\mathbf{R})$ 'nin Schrödinger'in çekirdek eşitliğindeki görünümünü değerlendirelim:

$$E_0(\mathbf{R}) = \langle \phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | H_{BO}(\mathbf{R}) | \phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle \quad (2.4)$$

Yukardaki eşitlikte, $\phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ Born-Oppenheimer Hamiltonyendeki elektronik temel hal dalga fonksiyonu, $\mathbf{r} \equiv \{r_i\}$ tüm elektronik koordinatlar kümesi ve $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_{\alpha}\}$ dir.

Bu Hamiltonyen, yalnızca elektron yük yoğunluğu aracılığıyla elektronik özgürlük derecelerine bağlanan elektron-çekirdek etkileşimi yoluyla R'ye bağlıdır. Bu durumda, ifade şu şekilde de yazılabilir.

$$E_0(R) = \int n_R(r) \left(\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) dr - \left(\frac{e^2}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \right) + E_{ee}(n_R(r)) \quad (2.5)$$

İfadede $n_R(r)$, çekirdek konfigürasyonu olan R'ye tekabül eden temel haldeki elektron yük yoğunluğudur ve tamamen çekirdeksel olan kısım her bir konfigürasyon için hesaplanabilen bir sayıdan ibarettir. E_{ee} teriminde elektron- elektron etkileşimini de katıldı ve bunun anlamı da Hartree artı değiş-tokuş ve korelasyon terimleridir. Ayrıca burada son terimin elektronik yoğunluk $n_R(r)$ için iyi tanımlanmış bir fonksiyon olarak da yazılabileceği kabul edilmiştir.

Önceki tartışmalara göre, Born- Oppenheimer temel hal enerjisinin hesaplanması ve daha sonra göreceğimiz gibi ayrıca çekirdeksel koordinatlarla alakalı enerji yüzeyi türevlerinin hesaplanması yalnızca elektronik yük yoğunluk dağılımı bilgisi gerektirmektedir. Bu unsur, açıklanamayacak ancak Hohenberg ve Kohn teoremi(1964) olarak bilinen etkileşen elektronlar sisteminin daha genel özelliklerinden daha özel değildir.

2.1.4 YOĞUNLUK FONKSİYON TEOREMİ

Yoğunluk fonksiyon teoremindeki temel inanç, etkileşen birçok cisimden oluşan bir sistemin herhangi bir niteliği temel haldeki yoğunluğun $[n_0(r)]$ bir fonksiyoneli olarak görülebileceğidir, yani prensipte $n_0(r)$ 'nin pozisyonunun sayısal bir fonksiyonu temel hal ve tüm uyarılmış hallerde çok-cisim dalga fonksiyonları için tüm bilgiyi belirler. Böyle fonksiyonlar için kanıtlar Hohenberg ve Kohn [23] ve Mermin'in [24] orijinal çalışmalarında verilmiştir. Ancak her ne kadar anlamaları kolay olsa da fonksiyonları kurmak için herhangi bir rehberlik sağlamazlar ve şu ana dek bir elektrondan fazla herhangi bir sistem için kesin fonksiyoneller bilinmemektedir. Yoğunluk fonksiyonel teoremi(DFT) Kohn ve Sham tarafından, çok elektronlu gerçek sistemler için kullanışlı ve yaklaşık temel hal fonksiyonları yapabilme yolu sağlayan bir yaklaşım olmasaydı, bugün hala merak konusu olacaktı. Kohn-Sham[25]yaklaşımı etkileşimli çok-cisim problemini değiş-tokuş korelasyon fonksiyonundaki tüm çok-cisim etkilerini içeren yardımcı bağımsız parçacık problemiyle değiştirir.

Bu yaklaşım prensipte, her ne kadar şimdiye dek hiç kimse minimize edilmesi gereken fonksiyonelin kesin formülünü bilmesede de çok-cisim sistemlerin özelliklerinin bağımsız-parçacık metotları kullanılarak kesin hesaplanmasına götürür ve önemli derecede başarılı olduğu kanıtlanmış muhtemel yaklaşık formülasyonlar meydana getirmiştir. Mevcut çalışma için kapsamlı bir şekilde DFT için Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımlar(GGA) kullanıldı. GGA değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri için olan başarılı, pratik formülasyonlardan biridir ve fonon modları ve kütle katsayısı gibi iyi temel hal elastik özellikleri elde etmemize imkan verir.

2.1.5 HOHENBERG-KOHN TEOREMİ

Hohenberg-Kohn teoremine [23] göre belirli bir sistemin elektronları üzerinde hareket eden hiçbir iki farklı potansiyel(belli bir sabite göre farklı) aynı temel hal elektronik yük yoğunluğuna sebep olamaz. Kanıt oldukça basittir ve olmayana ergi yöntemiyle ulaşılır: Bir sabitten daha fazlasıyla farklılık gösteren ve aynı temel hal elektronik yoğunluğu sürdüren iki harici potansiyel $V_1(r)$ ve $V_2(r)$ olduğunu farz edelim. Bu durumda eğer H_1 ' in, $V_1(r)$ 'e denk gelen Hamiltonyen ve ψ_1 bu Hamiltonyenle ilişkilendirilen temel hal dalga fonksiyonu olduğu ve $V_2(r)$ için de aynı eşitlik tanımlamalarının olduğu kabul edilirse:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \quad (2.6)$$

Burada bunların bozulmamış temel haller olduğu kabul edildiğinden eşitsizlik bir önceki formüldeki gibidir. Şimdi bu ifadeyi kullanarak ve bazı terimleri yeniden düzenleyerek:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle &= \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | H_1 - H_2 | \Psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int [V_1(r) - V_2(r)] n_R^0(r) dr \end{aligned} \quad (2.7)$$

Böylece

$$E_1 < E_2 + \int [V_1(r) - V_2(r)] n_R^0(r) dr \quad (2.8)$$

Diğer taraftan eğer E_2 'yi aynı şekilde değerlendirirsek yalnızca 1 ve 2 alt takıları değişmiş olarak aynı eşitliği buluruz.

$$E_2 < E_1 + \int [V_2(r) - V_1(r)] n_R^0(r) dr \quad (2.9)$$

Son olarak eğer (2.8) ve (2.9) ifadelerini toplarsak, istenen sonucu belirleyen karşıt eşitsizlik $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$ ulaşılır. Aynı bozulmamış temel hal yük yoğunluğunu veren ve bir sabitten fazlasıyla değişkenlik gösteren iki harici potansiyel olamaz. Bu durumda, yoğunluk eşsiz olarak bir sabit içindeki harici potansiyeli belirler.

Bu teorem yoğunluk-fonksiyon teoremi için dayanak oluşturur (DFT; Parr and Yang [26], Dreizler and Gross [27]). Dalga fonksiyonlarına (N elektronların sayısı olmak üzere, 3N sayıda bağımsız değişkene dayanan) dayalı geleneksel tanımı yalnızca üç değişkene dayalı olarak yük yoğunluğu açısından daha izlenebilir tanımla değiştirdiği için etkileşen elektronlar sisteminin temel hal özelliklerine muazzam bir kavramsal yalınlaştırma sağlamıştır. Bunu görebilmek için, iyon-iyon etkileşim enerjisini (denklem 2.5'den) referans noktası alalım. Bu durumda temel hal enerjisini ve elektronik yoğunluk dağılımını elde edebilmek için minimize edilmesi gereken aşağıdaki ifadeyle kalırız:

$$E[n_R] = F[n_R] + \int n_R(r)V(r) dr \quad (2.10)$$

Burada görüyoruz ki $V(r)$ iyonlardan dolayı olan elektronik yük yoğunluğuna göre hareket eden harici potansiyeldir ve büyük zorluklar gösteren kalan parçadır. Aslında iki ana problem vardır: ilki Hohenberg ve Kohn $F[n_R]$ fonksiyoneli için kesin bir form önermemiştir ve ikincisi de n_R fonksiyonunun kabul edilebilir temel hal yük dağılımı olarak değerlendirilebilmesi için gerekli koşullar yetersiz nitelendirilmiştir. Son problemle ilgili olarak, Lagrange çarpanı kullanılarak yük yoğunluğunun uygun normalizasyonunun uygulanmasına hazır olunmalıdır. İlk problemle ilgili olarak, bu durum tam da Kohn ve Sham'ın değinmeye çalıştığı şeydir, bu yüzden bir sonraki bölümde ne yaptıklarına dair kısa bir açıklama verilecektir.

2.1.6 KOHN-SHAM YAKLAŞIMI

Bir önceki bölümde değinildiği üzere Hohenberg ve Kohn teoremine göre etkileşen elektronlar sisteminin tüm fiziksel özellikleri benzersiz olarak temel hal yük yoğunluk dağılımıyla belirlenir. Bu özellik elektron-elektron etkileşiminin kesin formunu bağımsız bir şekilde tutar. Özellikle bu etkileşimin gücü yok olduğunda enerji fonksiyoneli etkileşmeyen elektronlar sisteminin temel hal kinetik enerjisini belirler ki bu da sınırlama durumu olarak ya da genel bir fonksiyonelin oluşturulmasında başlangıç noktası olarak kullanılabilir.

Bu olgu Kohn ve Sham [25] tarafından etkileşen elektronlar sisteminin probleminin buna denk etkileşmeyen probleme aktarılmasında kullanılmıştır. Bu maksatla bilinmeyen enerji fonksiyoneli şu formda yazılabilir:

$$F[n_R] = T_0[n_R] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n_R(r)n_R(r')}{r-r'} drdr' + E_{xc}[n_R] \quad (2.11)$$

$T_0[n_R]$ daha önce bahsedilmiş olan yoğunluğa sahip $n_R(R)$ etkileşmeyen elektronlar sisteminin kinetik enerji fonksiyoneli, ikinci terim elektron yük yoğunluk dağılımının klasik elektrostatik öz-etkileşimi(Hartree terimi olarak da bilinir) ve son olarak $E_{xc}[n_R]$ yeni bir nicelik belirtilmiştir ve değiş-tokuş korelasyon enerjisini temsil eder. Gerçekten bilinmeyen tek nicelik bu değiş-tokuş korelasyon enerjisi fonksiyoneli ve prensipte çok-cisim problemin tamamının çözümünün kalitesi yalnızca kullanılacak yaklaşımın kalitesiyle sınırlandırılacaktır.Homojen değerindeki yoğunluk sapması küçük olan ve homojen olmayan durumda Kohn ve Sham değiş-tokuş korelasyon enerjisinin şu şekilde yazılabileceğini önerdiler:

$$E_{xc}[n_R] = \int n_R(r)\epsilon_{xc}[n_R(r)]dr \quad (2.12)$$

$E_{xc}[n_R]$ yoğunluğu n olan homojen sistemin her partikül için değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Bu yaklaşım homojen olmayan bir sistemin parçalı homojen bir sistemle yer değiştirdiğine işaret eder; tam da bu sebeple bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) olarak adlandırılır ve tam homojen olmayan sistemlere uygulandığında bile DFT' nin öne çıkan kapasitelerini açıkladığı ispatlanmıştır. Yerel yoğunluk yaklaşımında kesinlikle bilmemiz gereken tek bilgi homojen gazın yoğunluk fonksiyonu olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Bu açıdan korelasyon enerjisi Monte Carlo metotları [28,29] ile büyük bir kesinlikle hesaplanırken homojen gazın değiş-tokuş enerjisi basit bir analitik formla verilmiştir.

2.1.7 GENELLEŞTİRİLMİŞ GRADYANT YAKLAŞIMI(GGA)

Yerel yaklaşımdan bir adım ötesi her noktadaki n değerinin yanı sıra yoğunluğun gradyant büyüklüğünün $|\nabla n^\sigma|$ fonksiyoneli. Ancak böyle bir “gradyant büyüme yaklaşımının” LDA üzerinde süregelen bir gelişmeye yol açmadığı gözlenmiştir. Temel problem gerçek materyallerdeki gradyantlar o kadar geniştir ki büyüme kırılır.

Gerçekten de böyle gradyantların büyüklüğüne bazı ön koşullandırmalar eklenmesi ihtiyacı geliştirilmiş gradyant büyümesinde geliştirmelere yol açmıştır ve “GGA” kısaltması buradan gelir. Böyle bir $E_{\chi c}$ inşa edebilmek için birçok yöntem geliştirilmiştir, bazılarında parametre yokken diğerlerinde moleküler veriye uyabilmek ya da örneğin Monte Carlo teknikleri gibi yöntemlerle elde edilen parametresiz kesinliğe ekstrapole edebilmek için bazı parametrelerin ayarlanması gerekmiştir.

LDA'nın değiş-tokuş ve korelasyon terimleriyle beklenenden daha iyi performans gösterdiği kanıtlanınca, her ne kadar izole edilmiş moleküller veya moleküler kristallerle çalışmak için çok iyi olmadığı bilinse de genel olarak büyük kütlelerde(ör. güçlü elektronik korelasyonlardan etkilenmeyenler) gözlemlenen özellikleri de açıklayabileceğine inanılmıştır. Bu sebeple 1983 yılında Langreth ve Mehl [30] tarafından tanıtılmasından sonra GGA'nın LDA üzerine, kristalize fazlar ve ilgili stabiliteleri özellikle yüksek basınçlarda [31] gerçekleşen faz geçişleri anlamlı gelişmeler önerebileceğinin belirlenmesi için 12 yıl geçmesi gerekmiştir. Bugünlerde, özellikle LDA ve GGA arasında karşılaştırmalar yapıp, kullanımının avantajları onaylandığından beri değiş-tokuş ve korelasyon enerjisinde bu tarz yaklaşımların kullanımı yaygın bir uygulama halini almıştır.

Ancak hata iptalleri, oldukça sık LDA'yı gözlemlerle daha uyumlu gösterdiğinden (Örneğin bazı özel kristaller arasındaki atomlar arası uzaklıkları çoğaltma denemelerinde) bu iddianın her zaman doğru olması beklenmemelidir. Fakat yine de ikisi arasından GGA yaklaşımının, temel bakış noktasından bakıldığında elektron-elektron değiş-tokuşu ve korelasyon içi hareketleri daha doğru biçimde açıklayabilmesi gerekmektedir. Bu; GGA'nın üstel yük zayıflamalarında bölgesel olarak LDA'dan daha iyi çalışması sebebiyle değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi yoğunluğunda daha doğru işleyişi olmasından dolayı özellikle açık (düşük yoğunluklu) yapılarla uğraşılırken doğrudur.

2.2 GÜÇ TEOREMİ

Adyabatik yaklaşımın ekstra bir avantajı da, elektronların çekirdeksel bir hareketten sonra çok çabuk dengeye oturdukları varsayımı sayesinde elektronların her zaman dengeli halde buldukları düşünülür ki bu da Hellmann-Feynman güç teoreminin [32,33] geçerli sayılabilmesi için esas koşuldur.

Güç teoremi bir Hamiltonyenin özgül değerinin λ parametresine bağlı ilk türevi (H_λ) Hamiltonyenin beklenen özgül değeriyle belirlenir, böylece şu şekilde kullanılabilir:

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle \quad (2.13)$$

Ψ_λ , E_λ özgül değerine yanıt veren H_λ ' nin özgül fonksiyonudur. $H_\lambda \Psi_\lambda = E_\lambda \Psi_\lambda$ Born-Oppenheimer yaklaşımında çekirdek koordinatları elektronik Hamiltonyendeki parametreler görevini görür ve Schrödinger'in çekirdek eşitliğinde $H_{BO}(R)$ 'nin temel hali, $E_0(R)$ enerji alanını belirler. Birinci çekirdek üzerindeki güç bu durumda şöyle olur:

$$F_\alpha = -\frac{\partial E_0(R)}{\partial R_\alpha} = \left\langle \phi_0(r, R) \left| \frac{\partial H_{BO}}{\partial R_\alpha} \right| \phi_0(r, R) \right\rangle \quad (2.14)$$

$\phi_0(r, R)$, Born Oppenheimer Hamiltonyenin elektronik temel hal dalga fonksiyonu ve $r \equiv \{r_i\}$ tüm koordinatların kümesidir. Bu Hamiltonyen yalnızca elektronik yük yoğunluğuyla elektronik serbestlik derecelerine katlanan elektron-çekirdek etkileşimi R 'ye bağlıdır. Hellmann- Feynman teoremi bu durumda:

$$F_\alpha = \int n_R(r) \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \left(\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) dr - \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \left(\frac{e^2}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \right) \quad (2.15)$$

$n_R(r)$ çekirdek konfigürasyonu R 'ye karşılık veren temel hal elektron yük yoğunluğu ve tamamen çekirdek olan kısım her bir konfigürasyon için hesaplanabilecek sayılardır.

Eşitlik 2.28'de görünen Born-Oppenheimer Hessian enerji yüzeyi bu sayede çekirdeksel koordinatlar dikkate alınarak Hellmann-Feynman güçleri ayırt edilerek elde edilir.

$$\frac{\partial^2 E_0(R)}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \equiv -\frac{\partial F_\alpha}{\partial R_\beta} = \int \frac{\partial n_R(r)}{\partial R_\beta} \frac{\partial V_R(r)}{\partial R_\alpha} dr + \int n_R(r) \frac{\partial^2 V_R(r)}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} dr + \frac{\partial^2 E_N(R)}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \quad (2.16)$$

Bu eşitlik, Born-Oppenheimer Hessian enerji yüzeylelerinin hesaplanması çekirdeksel geometrideki $\partial n_R(r)/\partial R_\alpha$ bozukluğa verilen lineer tepki kadar temel hal elektron yük yoğunluğunun da hesaplanması gerektiğini belirtir. Hessian matrisi genelde atomlar arası güç sabitleri matrisi veya basitçe dinamik matris olarak adlandırılır. Bilgisayar programımızın kullanacağı bu matrislerle alakalı önemli bir gerçek de adyabatik yaklaşım içinde bir fononla ilişkilendirilmiş çapraz bozukluk basitçe elektronlar üzerindeki statik bir karışıklık olarak görülebilir, bu durum materyalin aynı zamanda fonon hesaplamalarını da kolaylaştıran dinamik ve elektronik özellikleri arasındaki bağlantıyı gösterir. Bu temel sonuçlar daha önce de belirtildiği üzere ilk olarak 1960'ların sonunda De Cicco ve Johnson(1969) tarafından belirtilmiş ve 1970 yılında Pick, Cohen ve Martin tarafından Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi [17] olarak adlandırılmıştır.

2.3 YOĞUNLUK FONKSİYONELİ PERTÜRBASYON TEORİSİ(YFPT)

Önceki kısımda bahsedildiği üzere YFPT çalışması sistemin fonon sıklıklarını bulmak için kullanılabilir. Bu problem için sistemin gerçek dinamiklerini tekrar üretmenin gerekmeceği basitçe iki yaklaşım vardır. Biri, esas avantajı çekirdek pozisyonlarının fonksiyonu olarak yalnızca güçleri hesaplanmasını gerektirmesi olan ancak dezavantajı sayısal türevler değerlendirilirken ve 3N atomik yerleşmeleri için DFT hesaplamalarını tekrar ederken çok dikkatli olunması gereken donmuş-fonon metodudur [34]. İkinci yaklaşım ise tepki fonksiyonu metodudur. Bu metotta güç sabitleri elektronik katkılar ve iyonik katkılar olarak adlandırılan iki parçaya ayrılır:

$$\check{C}_{s\alpha, s'l\alpha'}(k) = \check{C}_{s\alpha, s'l\alpha'}^{ele}(k) + \check{C}_{s\alpha, s'l\alpha'}^{ion}(k) \quad (2.17)$$

Elektronik terim, yük yoğunluğu n 'e olan doğrusal tepki cinsinden açıklanmıştır ve saf iyonik potansiyel V_{ion} atomik bozulmalar cinsinden açıklanmıştır:

$$\check{C}_{s\alpha, s'l\alpha'}^{ele}(k) = \frac{1}{N_c} \left[\int \left\{ \frac{\partial n(r)}{\partial u_{s,\alpha}(k)} \right\} * \frac{\partial V_{ion}(r)}{\partial u_{s,\alpha}(k)} dr + \int n(r) \frac{\partial^2 V_{ion}(r)}{\partial u_{s,\alpha}^*(k) \partial u_{s'l,\alpha'}^*(k)} dr \right] \quad (2.18)$$

İyonik terim Ewald toplamının [18] ikinci türevinden elde edilmiştir. Bu metodun avantajı DFT hesaplamasının yalnızca bir kere yapılması gerekmektedir, ancak elektronik durumözellikleri hesaplaması uzun zaman almaktadır [20].

2.4 DÜZLEM DALGA VE PSEUDOPOTANSİYEL

Oppenheimer yaklaşımı ve Hohenberg-Kohn teoremi ve Kohn-Sham yaklaşımının yardımlarıyla bile çok-cisim probleminin çözümü çok zordur; çünkü eğer kesinlik isteniyorsa yalın çekirdeğin alanı hesaba katılmalı ve bu alandaki tüm elektronların hareketleri değerlendirilmelidir. Bu çok fazla partikül içerir ve çok uzun hesaplama zamanları gerektirir, 1- Kohn-Sham elektronik yoğunluğunun her yerde aynı kesinlikte olduğu ve 2- Standart bilgisayar algoritmaları için enerjiyi minimize etme sürecini kolaylaştırma işlevlerini yerine getirecek bir fonksiyon bulmak çok zordur.

Hesaplama için gerekli bilgisayar gücünde daha da azaltmaya gidebilmek için ve aynı zamanda problemin fiziğini de dikkate alarak insanlar periyodik sınır koşulları geliştirdiler. Böylece sistemi sonsuz bir kristal gibi düşündüler. Bu durum elektronik yoğunluğun düzlem dalgaların süperpozisi olarak düşünülmesine de imkan vermiştir. Her problem için kullanılacak düzlem dalga kümesinin boyutu $G_{\max}^2 \sim E_{\text{cut}}$ şeklinde bir enerji kesintisi tanımlayarak ayarlanabilir, böylece kullanabileceğimiz düzlem dalga sabitlerinin sayısı da otomatik olarak sınırlanmış olur.

Bu yaklaşımın amacı, sonucun hassasiyetini etkilemeden bu tarz problemlerin çözümünde kullanılacak etkili algoritmalarla birlikte elektronik yoğunluklar yapılandırmak için mümkün olduğunca az düzlem dalgaları kullanarak hızlı hesaplamalar yapmaktır. Bu metod en azından harici elektronlardan gelen yoğunluğun çoğaltılmasında düzgün çalışabilmelidir, bunun yanında dahili elektronlarda elektronik yoğunluklar eğer atomik dalga fonksiyonlarının süperpozeleri aracılığıyla çalışılırsa daha doğru modellenebilir. Bunun sebebi bu elektronların daha yerleşmiş olması ve bir düzlem dalga şemasında doğru temsil edilebilmeleri için daha geniş bir dalga fonksiyon kümesi gerekmesidir. Bu yaklaşımın getirdiği karmaşıklık, valans yaklaşımı olarak bilinen ve sıkça kullanılan bir yaklaşımı yerine getirmiştir. Bu yaklaşım bir kristaldeki atomların tüm ilginç fiziksel özelliklerinin valans elektronlarından kaynaklandığı fikrine dayanır.

Bu yaklaşım altında her atomdaki çekirdek elektronları çekirdekle birlikte iyon benzeri bir yapı içinde kaynaşmış olan oluşumlar olarak değerlendirilir. Bu iyonlar daha sonra sistemdeki değişik tür atomları temsilen gerçek yapılaşma blokları olarak sisteme yerleştirilebilir. Bu da pratikte uygun bir temel kümeyle modellendikten sonra bu iyonlar etkili bir potansiyel aracılığıyla temsil edilebilirler, bunun için de pseudopotansiyel [35, 36, 37, 38] olarak karşımıza çıkarlar. Pseudopotansiyelleri yapılandırırken kaç tane elektronun çekirdeğin bir parçası olacağını ve bunların kaç tanesinin valence bölgesinde olacağını değerlendirmek bizim elimizdedir. Her ne kadar bu farklılaştırma bugünlerde standart olsa da yine de pseudopotansiyellerin yapılandırılması pek çok faktör sebebiyle kendi başına bir sanattır.

3. MATERYAL VE METOT

Bütün hesaplamalar Quantum-Espresso programı adı verilen bir program paketi kullanılarak gerçekleştirilmiştir[39]. Program yoğunluk fonksiyonel teori ve düzlem dalgası tabanlı setten oluşmaktadır. Korelasyon potansiyeli Perdew-burke-emzerhof (PBE) yaklaşımını kullanarak hesaplanmıştır [39]. Elektron ve iyon arasındaki etkileşim ultrasoft vanderbilt pseudopotential kullanılarak hesaplanmıştır [41]. Brillouin-zone entegrasyonlarında $10 \times 10 \times 10$ k-nokta örgü kullanıldığında 40 Ry kesme enerjisi tüm hesaplamalarda kullanılmıştır. Fermi yüzeyinin altındaki entegrasyon için 0,02 Ry olan bir örnekleme tekniği kullanılmıştır [42].

Kohn-sham eşitlikleri için çözümleri bulmayı takiben örgü dinamik özellikleri yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi içerisinde hesaplanmıştır [20, 43]. Fanon dağılım hesaplamaları sekiz dinamik matrisi ve durumların yoğunluğunu elde etmek için $4 \times 4 \times 4$ q-noktalı karışımından yapılmıştır. Fourier deconvolution ise matrislerin değerlendirilmesinde bu karışım üzerine uygulanmıştır. Karışımların sabit bir hacimdeki özgül ısıları yarı harmonik yaklaşımları (QHA) kullanılarak hesaplanmıştır [44].

3.1. KUANTUM-ESPRESSO PAKET PROGRAMI

Maddelerin yapısal ve fonon özelliklerini gerçekçi zeminlerde incelemek için Yoğunluk Fonksiyon Teorisine dayalı ab-initio metotların artık yaygın ve yerleşmiş araçlar olduğu görülür. Düzlem dalga pseudopotansiyel metodu ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımından Yoğunluk Fonksiyon Teorisine kesinliği ve tahmin edilebilirliğiyle pek çok sistemde uygulanarak basit bir çalışma sağlamıştır. Gerçek maddelerde fonon spektrası ve diğer dinamik özelliklerin hesaplanması DFT kullanılarak yapılır.

Quantum Espresso, modüler bir araç olup her bir modül veya alt programın kullanımıyla sistemin tam bir karakterizasyonunun her parçasının sorumluluğundadır. Örneğin pw.x modülü, sınırlı sayıda düzlem dalgadan oluşan kümenin süperpozisi aracılığıyla uygun olan en iyi temel hal elektronik yoğunluğu elde edilmiş bir atomlar kümesinin elektronik temel hal enerjisini bulmakla görevlidir. Kendi içinde tutarlı olmayan şekillerde bile pek çok şey yapmak mümkündür, örneğin: pw.x'le minimizeden sonra bulunan dalga fonksiyonlarının temel hal kümesi kullanılarak sistemin Brillouin bölgesi içinde planlı olmayan k noktaları kümesi için elektronik enerjiler hesaplanabilir ve bant diyagramı çizilebilir. Daha önce optimize edilmiş düzlem dalgaları kümesinin avantajıyla DFPT kullanılarak verilen herhangi bir k noktaları kümesinde fonon frekanslarını hesaplayan ve çift taraflı uzayın herhangi bir yönünde fonon dağılım eğrileri yapımı için kullanılan pw.x gibi başka alt programlar da kullanılabilir. Yapılabilecek diğer bir şey de sistemin geometrisinin optimize edilmesidir. Bu da dinlenme modu kullanılarak elde edilir. Atomlar için plansız ilk pozisyonlar veri olarak verilir ve program tüm atomlar üzerindeki gücün sifıra yakın olduğu noktaya kadar atomlar arası güçleri minimize ederek iyonik pozisyonları dönüştürür.

Bu şekilde elde edilen sıfır güç iyonik konfigürasyonunun sistemin toplam enerjisinin yerel bir asgarisi olduğuna dikkat edilmelidir ancak şu ana dek hiçbir metot plansız atomlar kümesinin global asgarisinin elde edilmesini garanti edememiştir, ayrıca temel hal durum enerjisi haricinde başka fiziksel niceliklerin de deneylerle çapraz kontrol yapılması gerekmektedir.

Pw.x programı genel olarak Brillouin bölgesindeki tüm k noktaları kümesi için tutarlı enerji minimizasyonu yapmamaktadır, bunun yerine biz birbirine yakınsanmış kabul ettiğimiz k noktaları sağlamak zorundayız. Böylece herhangi bir çift taraflı uzay yönünde değerlendirilen k noktalarının sayısını arttırsak buna bağlı olan temel hal enerjisindeki düşüş fark edilir olmayacaktır.

Kuantum Espresso'nun girdi dosyalarındaki en önemli parametreler arasında şunlar bulunmaktadır:

ibrav, simülasyonun gerçekleştirildiğimiz Bravais örgü türüdür, ibrav = 1 basit kübik için, ibrav = 2 yüzey merkezli kübik için, vb.

celldm (i) i = 1,2,3, kristalin örgü parametreleridir ve i = 4,5,6 iken Bohr-yarıçapı birimleri cinsinden verilir; her örgü çifti arasındaki açıların kosinüsleridir.

ecutwfc, minimum kesim işlemi sırasında programın kullanacağı düzlem dalgalarının miktarını sınırlayan enerji kesme değeridir.

nat, atom sayısını, yani birim hücre başına kaç tane atomumuz olacağını ifade eder. Örnek olarak Rh₂FeAl ve Rh₂YAl örneğinde nat = 4 kullandık, oysa ki A15 fazdaki Au₃Ti için bu sayı 8 dir.

ntyp, atom türlerinin sayısı anlamına gelir; yani, ntyp = 4 gibi, ne kadar çok farklı atom çeşidi söz konusu ise bu sayı ona eşittir.

Atomic species, atomların sembollerini, bunlara karşılık gelen adları (periyodik tabloda yazılı olduğu gibi) ve poseudopotansiyelleri içeren fiillerin adını koymamız gereken bölümdür.

Atomik positions, atomların mekansal dağılımını vermemiz gereken bölümdür. Bu alanda bir gevşeme işlemi sırasında hangi atomları sabit tutmak istediğimizi ve hangilerinin serbestçe hareket edebileceğini de belirtebiliriz.

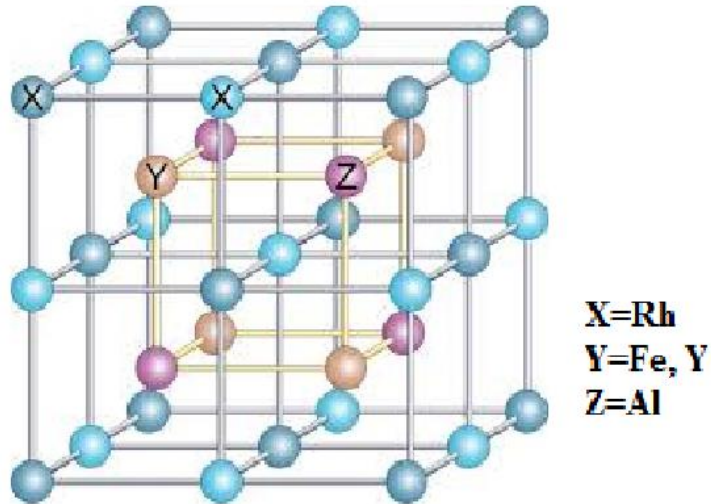
k points, programın örneklemesi gereken karşı (k-uzayı) uzayda noktaların sayısı, yani, enerjinin fiili olarak kendi kendine tutarlı en aza indirgenmesinin yapılacağı noktalardır.

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

4.1. GİRİŞ

Tez çalışmasının bu bölümünde, yoğunluk fonksiyonel Teorisi içerisinde bir düzlem dalga pseudopotansiyel şeması kullanan Quantum-ESPRESSO paket programı [40] üzerinden, kübik $L2_1$ yapısında ve Fm-3m uzay grubunda, X_2YZ genel formüllü tam-Heusler alaşımlarının taban durum özellikleri araştırıldı.

Tüm hesaplamalarda değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu olarak Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GGA) içerisinde Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [39] pseudopotansiyeli alındı. İlk önce $L2_1$ kristal yapısında ve Fm-3m uzay grubunda yer alan Rh_2FeAl ve Rh_2YAl alaşımlarının, sırasıyla, Rh atomları 8a (0.25, 0.25, 0.25), Fe ve Y atomları 4a (0, 0, 0) ve Al atomları da 4b (0.5, 0.5, 0.5) Wyckoff pozisyonlarını doldururlar. Şekil 4.1' de kübik $L2_1$ malzemelerin alaşımının kristal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 4.1. $L2_1$ yapıdaki Rh_2FeAl ve Rh_2YAl alaşımlarının kristal yapısı.

Elektron ve ion arasındaki etkileşme ultrasoft Vanderbilt pseudopotential [41] tarafından verildi. 40 Ry'lik kinetik kesme enerjisi ile tek parçacık dalga fonksiyonları düzlem dalgalarda genişletildi. Elektronik yük yoğunluğu, 400 Ry kinetik enerji kesintisine kadar değerlendirildi.

Brillouin bölge integrasyonları, 10x10x10 k-nokta mesh kullanılarak gerçekleştirildi. Smearing parametresi [42] olarak $\sigma = 0.02$ Ry hesaplandı. Kohn-Sham denklemlerinin kendi kendine tutarlı çözümlerini elde ettikten sonra, örgü dinamik özellikleri, kendinden tutarlı Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi (DFPT) [20, 43] çerçevesinde belirlendi. Tam fonon dispersiyonlarını, toplam ve parçalı durum yoğunluklarını bulmak için, sekiz dinamik matris 4x4x4 q-nokta mesh üzerinden hesaplanmıştır. Sonra, keyfi dalga vektörlerindeki dinamik matrisler, bu q-nokta mesh üzerinde Fourier dekonvolüsyonu kullanılarak değerlendirildi. Sabit hacimdeki özgül ısı sığası, farklı sıcaklıklarda QuasiHarmonik Yaklaşım (QHA) [44] ile elde edilen fonon frekanslarından hesaplandı.

Elastik sabitler kübik simetriyi kırarak hacim korunumlu zorlamanın bir fonksiyonu olarak toplam enerji hesaplanarak elde edilebilir. Hacim modülü B, C_{44} , ve kayma modülü $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, sırasıyla; hidrostatik basınç $e = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$, tri-axial kayma modülü $e = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta)$ ve hacim korunumlu orthorhombic gerilim $e = (\delta, \delta, (1+\delta)^{-2}, 0, 0, 0)$ 'den hesaplanmışlardır [45]. Burada δ zor miktarıdır. Hesaplamalar yapılırken 21 veri için $\delta = 0.02$ olarak alındı. Böylece, B aşağıdaki eşitlikten hesaplanır:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad (4.1)$$

Burada, V basınç uygulanmamış örgü hücresinin hacmidir, ΔE , $e = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ vektör ile uygulanan basıncın bir sonucu olarak enerji farklarıdır. C' aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C' \delta^2 + 0\delta^3 \quad (4.2)$$

Yukarıdaki iki ifade $C_{11} = (3B + 4C')/3$ ve $C_{12} = (3B - 2C')/3$ ve C_{44} aşağıdaki eşitlik tarafından verilir:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 \quad (4.3)$$

Elastik sabitlerinin hesaplanmasında ayrıntılar Arıkan ve ark [46], Uğur ve ark [47] tarafından yapılan çalışmada tanımlanmıştır.

4.2. X₂YA1 (X = Rh, Ru ve Y = Fe, Y, V ve Zr) HEUSLER ALAŞIMLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Fm-3m (No:225) uzay grubundaki Rh₂FeAl ve Rh₂YA1 alaşımların atomları Rh için 8c(0.25, 0.25, 0.25), Fe (Y) için 4b(0.5, 0.5, 0.5) ve Al için 4a (0, 0, 0) atomik koordinatlara yerleştirilerek L₂₁ yapısında Şekil 1'deki gibi kübik kristal yapı oluşturuldu. Bu alaşımların L₂₁ yapısında oluşturulan kristal yapısı için farklı örgü sabiti değerlerine karşılık gelen toplam enerji değerleri hesaplandı ve minimum enerjiye karşılık gelen örgü sabiti değeri alaşımların denge durumundaki örgü sabiti olarak belirlendi. Daha sonra Murnaghan denklemi [48] yardımıyla toplam enerji-hacim verileri kullanılarak bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre birinci türevleri elde edildi. Elde edilen bu değerler Tablo 1'de verildi.

Watson ve ark. tarafından the full-potential linearized augmented slater-type orbital method (FLASTO) ile yapılan çalışmada Rh₂YA1 Heusler alaşımı Fm-3m uzay grubunda incelenmiş ve örgü sabiti elde edilmiştir [16]. Elde edilen örgü sabiti değeri ile bu çalışmadaki sonucun oldukça uyumlu olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca bu alaşımlar için beklenildiği gibi örgü sabitleri ile Bulk modülleri arasında ($a \propto 1/B$) şeklinde ters bir orantı olduğu Tablo 1'de yer alan değerlerden anlaşılmaktadır.

Tablo4.1. L₂₁kristal yapısındaki X₂YA1 (X = Rh, Ru ve Y = Fe, Y, V ve Zr) alaşımların örgü sabiti a, bulk modülü B ve bulk modülünün basınç türevi B'.

Alloys	Ref.	a ₀	B	B'	Mt
Rh ₂ FeAl	This work	6.012	198.164	5.02	4.80
	Ref. [15]	-	-	-	4.26
Rh ₂ YA1	This work	6.347	175.583	4.17	0
	Ref. [16]	6.347	-	-	0

4.3. Rh₂FeAl ve Rh₂YAl HEUSLER ALAŞIMLARININ MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Elastik sabitler, belirli bir malzemenin, bu malzemeye bir stres uygulandığında elastik veya elastik olmayan deformasyona tepkisini nicelik olarak belirleyen sayılar olarak bilinir. Katıların elastik sabitler, o katının mekanik özellikleri hakkında değerli bilgiler sağlar. Özellikle, malzemelerin sağlamlığı ve stabilitesi hakkında bilgi sağlarlar. Nötron saçılması, ultrasonik dalga yayılımı ve Brillouin saçılması gibi elastik sabitlerin ölçümü için çeşitli deneysel teknikler mevcuttur.

Elastik sabitler hesaplamasının etkili bir yolu önemlidir, çünkü bu sabitler malzemelerin doğrudan pratik kullanımlarında kullanılmaktadır. Belirli sıcaklıklarda elastik sabitlerin hesaplanması aynı zamanda bu sıcaklıklardaki atomlar arası potansiyelin güvenilirliğini ölçmek için de kullanılabilir. Ayrıca kristallerin mekanik ve dinamik davranışları arasında bağlantı oluştururlar [49]. Fm-3m uzay grubunda L₂₁ yapıdaki kübik kristaller için bir birinden farklı C₁₁, C₁₂ ve C₄₄ şeklinde tanımlanan üç tane elastik sabit vardır. İlk olarak daha önceki çalışmadaki gibi C_{ij}'leri hesaplamak için denge durumundaki örgüye küçük zorlamalar uygulanarak toplam enerjideki değişimlerde edildi. Daha sonra metot kısmında yer alan eşitlikler kullanılarak elastik sabitler hesaplandı.

Rh₂FeAl ve Rh₂YAl Heusler alaşımları için elde edilen elastik sabiti değerleri Tablo 2'de verildi. L₂₁ kübik kristal yapıda yer alan bu alaşımların Born kararlılık ilkeleri [50] elastik sabitler için;

$$C_{11} > 0, (C_{11} / C_{12} > 1), (C_{11}^2 - C_{12}^2) \text{ ve } (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (4.4)$$

Tablo 2'deki değerler incelendiğinde bu alaşımların kararlılık şartlarını sağladığı açıkça görülmektedir. Bundan dolayı Rh₂FeAl ve Rh₂YAl Heusler alaşımlarının Fm-3m uzay grubundaki L₂₁ yapısında mekanik olarak kararlı yapıya sahip oldukları söylenebilir. Ayrıca, Rh₂YAl alaşımının C₁₁ değeri daha büyükken Rh₂FeAl alaşımının ise C₁₂ ve C₄₄ değerlerinin büyük olduğu görülmektedir.

Hesaplanan elastik sabit değerlerinden yararlanılarak eşitlikleri verilen Bulk, Kayma ve Young modülü, poisson's ve B/G oranları elde edilerek Tablo 3'de verildi. Bu alaşımlar için Bulk ve Kayma modülleri incelendiğinde Bulk modülü değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Bundan dolayı bu alaşımlar az sıkıştırılabilir özelliktedir.

Ayrıca, Rh_2YAl alaşımının Rh_2FeAl alaşımına göre sıkışabilirlik derecesinin fazla olduğunu söylemek mümkündür. Aynı zamanda Pugh kriterine göre B/G oranı 1.75'den büyük malzemeler sünek, küçük olanlar ise kırılğan bir yapıya sahiplerdir [51]. Bu alaşımların B/G oranları Rh_2FeAl için 2.36 ve Rh_2YAl için 2.17 olarak hesaplandı. Bundan dolayı bu iki alaşımın sünek bir doğaya sahiptir ve Rh_2FeAl alaşımının süneklik derecesi Rh_2YAl alaşımına göre daha fazladır. Bunların yanı sıra, Sertliğin bir göstergesi olan Young modülü incelendiğinde her iki alaşımında sert bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Çünkü Young modülü ne kadar yüksekse malzeme o kadar serttir. Bu iki alaşım arasında ise sertliği daha fazla olan Rh_2FeAl alaşımıdır. Aynı zamanda elastik özellikler malzemelerin elektronik yapısı ile ilgili olarak da bilgiler içermektedir. Pugh kriterine göre poisson's oranı (σ) kovalent malzemeler için 0.1 civarındayken iyonik malzemeler için ise 0.25 civarındadır [52]. Buna göre bu alaşımların poisson's oranı 0.25'e yakın olduklarından iyonik-metalik özellik gösterdikleri söylenebilir.

Tablo4.2.L₂₁ kübik kristal yapıdaki Rh_2FeAl ve Rh_2YAl alaşımları için hesaplanan Elastik sabit değerleri.

Materyal	Ref.	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Rh_2FeAl	This work	258.022	168.235	127.262
Rh_2Yal	This work	274.728	126.010	85.651

Tablo4.3. L₂₁ kübik kristal yapıdaki Rh_2FeAl ve Rh_2YAl alaşımlarının Bulk, Kayma(G, G_v, G_r) ve Young modülü (E), poisson's ve B/G oranları.

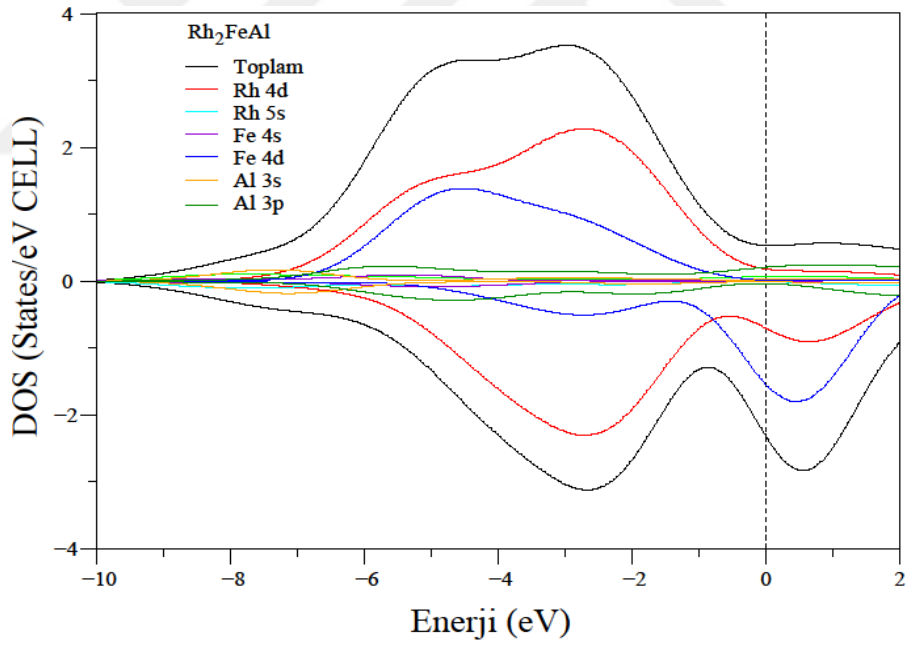
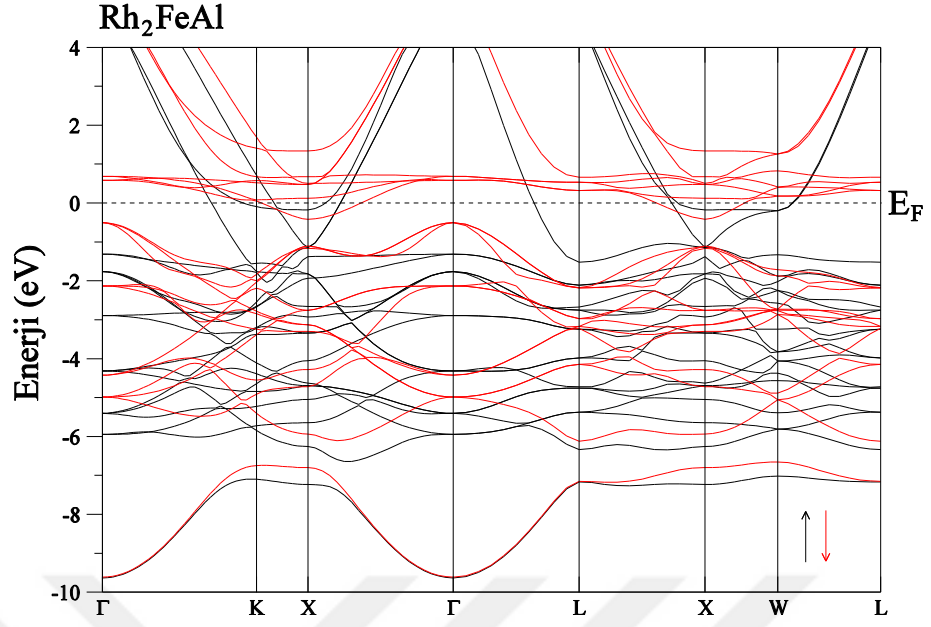
Materyal	Ref	B	G	G_v	G_r	B/G	E	σ
Rh_2FeAl	This work	198.164	83.855	94.314	73.396	2.36	220.468	0.31
Rh_2YAl	This work	175.583	80.940	81.134	80.746	2.17	210.479	0.30

4.4. Rh₂FeAl ve Rh₂YAl HEUSLER ALAŞIMLARININ MANYETİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

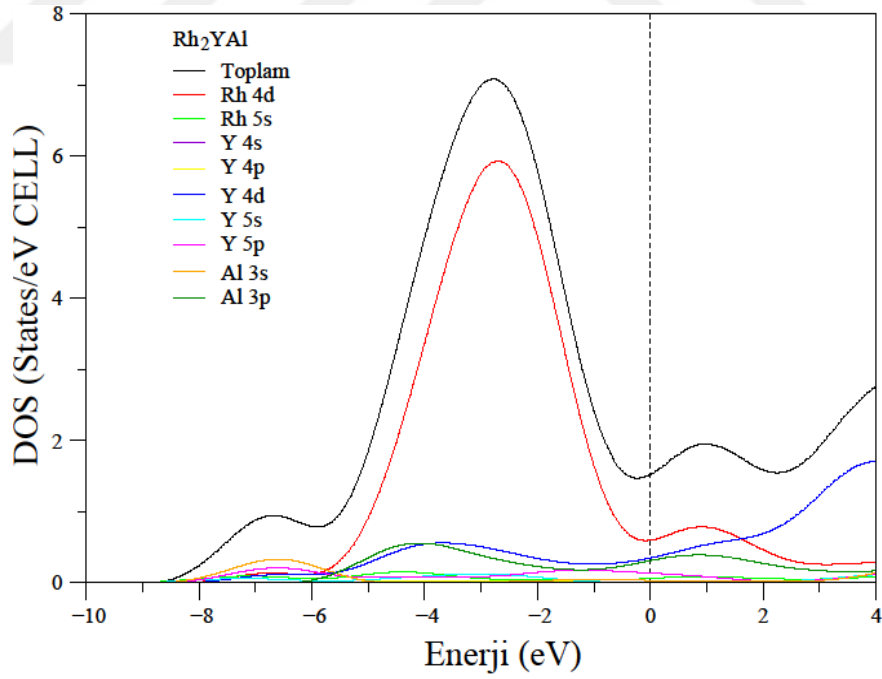
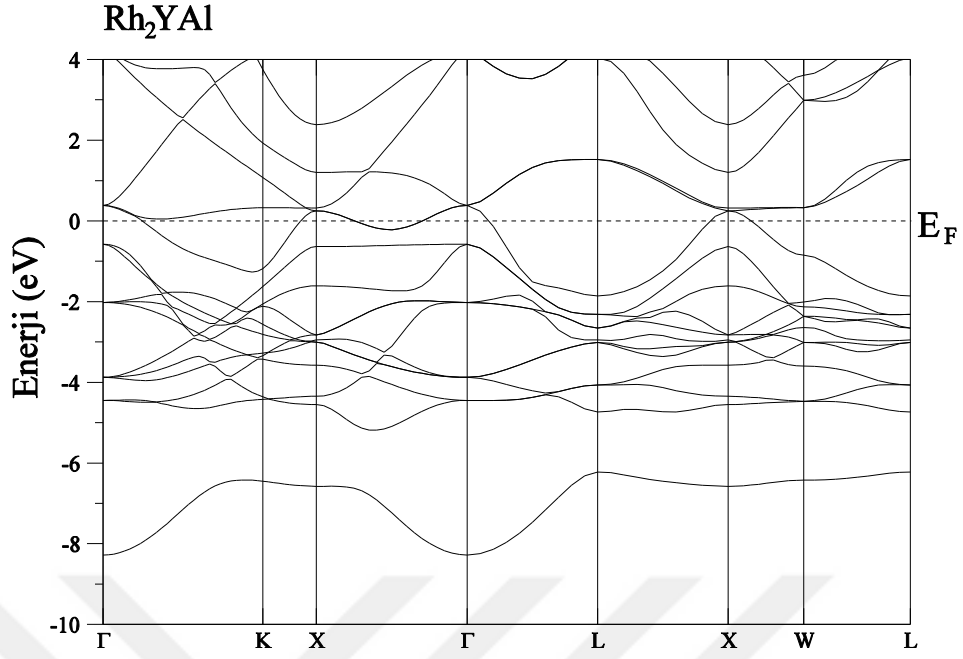
Heusler alaşımlarının toplam manyetik momentleri Slater-Pauling davranışı (SPD) sergilemektedir. SPD'ye göre tam Heusler alaşımlarının 12 azınlık bandı tamamıyla dolu olduğu için toplam manyetik momentleri $M_t = (Z_t - 24)\mu_B$ kuralı ile ifade edilir. Buradaki Z_t alaşımdaki değerlik elektronların toplamı veya spin-yukarı ve spin-aşağı elektronların sayısının toplamıdır ($Z_t = N \uparrow + N \downarrow$) [54, 54]. Rh₂FeAl ve Rh₂YAl tam Heusler alaşımlarının seçilen pseudopotansiyellerindeki elektronlarına ait elektronik konfigürasyonu; Rh atomu için [Kr] 4d⁸ 5s¹, Fe atomu için [Ar] 3d⁷ 4s¹, Y atomu için [Kr] 4d¹ 5s² ve Al atomu için [Ne] 3s² 3p¹ şeklindedir. Bundan dolayı, Rh₂FeAl ve Rh₂YAl alaşımlarının toplam manyetik momentlerinin SPD'ye göre sırasıyla 5 μ_B ve 0 μ_B civarında olması beklenir. Yapılan hesaplamalarda bu alaşımlar için hesaplanan manyetik moment değerleri SPD'de beklenildiği gibi Rh₂FeAl için 4.80 μ_B ve Rh₂YAl için 0 μ_B olarak elde edildi. Buna göre Rh₂FeAl alaşımı manyetik özellik gösterdiği, Rh₂YAl alaşımının ise non-manyetik olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca Rh₂FeAl alaşımı için literatürdeki mevcut Gillissen ve Dronskowski [15] tarafından elde edilen toplam manyetik moment değeri ile yakın değerdedir.

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de elektronik bant ve durum yoğunluğu eğrileri çizilerek verilen bu alaşımlardan Rh₂FeAl alaşımı manyetik özellik gösterdiğinden dolayı spin-yukarı ve spin-aşağı yönelimlerindeki bant eğrileri anti simetriktir. Rh₂YAl ise non-manyetik olduğundan spin yönelimleri simetriktir ve bir birleriyle çakışmaktadır. Bundan dolayı bant eğrileri ve durum yoğunlukları, Rh₂FeAl için her iki spin durumu için ayrı ayrı çizilirken Rh₂YAl için ise spin yönelimi hesaba katılmaksızın çizildi. Bu iki alaşım için Şekil 4. 2 ve Şekil 4. 3'de yer alan elektronik bant eğrileri incelendiğinde Fermi enerji seviyesini (şekillerde 0 eV olarak alınmıştır) valans bant eğrileri ile iletkenlik bant eğrilerinin kestiği açıkça görülmektedir. Dolayısı ile bu iki alaşımın metalik özellik gösterdiği söylenebilir. Bundan dolayı her hangi bir gap yoktur. Ayrıca iletkenliğe katkı bakımından daha detaylı olarak incelemek için Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te yer alan toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri incelendiğinde Rh₂FeAl için $n(E_F \uparrow) = 0.53$ States/eV Cell, $n(E_F \downarrow) = 2.30$ States/eV Cell ve Rh₂YAl için $n(E_F) = 1.52$ States/eV Cell olarak elde edildi. Bu değerler neticesinde Rh₂FeAl alaşımının spin aşağı yönelimindeki iletkenliğinin spin yukarı yönelimine göre daha yüksek olduğunu söylemek mümkündür.

Ayrıca Fermi üzerindeki en fazla elektronik katkı Rh_2FeAl Heusler alaşımı için spin yukarı yöneliminde Al-3p ve Rh-4d durumlarından, spin aşağı yöneliminde ise Fe-3d ve Rh-4d durumlarından ağırlıklı olarak sağlanmaktadır. Rh_2YAl Heusler alaşımı için ise sırasıyla Rh-4d, Y-4d ve Al-3p durumları iletkenliğe ağırlıklı olarak katkı sağlamaktadır. Bunların yanı sıra, Rh_2FeAl için -1eV değerinin altındaki spin aşağı durumları ağırlıklı olarak Rh-4d'ten kaynaklanırken üzerindeki durumlarda ise Fe-3d'den kaynaklanmaktadır. Rh_2YAl için ise 1.5 eV değerinin altındaki durumlar Rh-4d'ten üzerindeki durumlar ise Y-4d'den ağırlıklı olarak kaynaklanmakta olduğu Şekil 3'den açıkça görülmektedir. Ayrıca bu alaşımların hesaplanan elektronik özellikleri ile ilgili Rh_2FeAl alaşımı için Gillessen ve Dronskowski [15] tarafından yapılan çalışma ile Rh_2YAl alaşımı için Weinert ve Watson [16] tarafından yapılan çalışmanın sonuçlarıyla uyum içerisinde dir.



Şekil 4. 2. L₂1 kübik yapıdaki Rh₂FeAl alaşımının hesaplanan elektronik bant yapısı ve ona ait durum yoğunluk eğrisi.



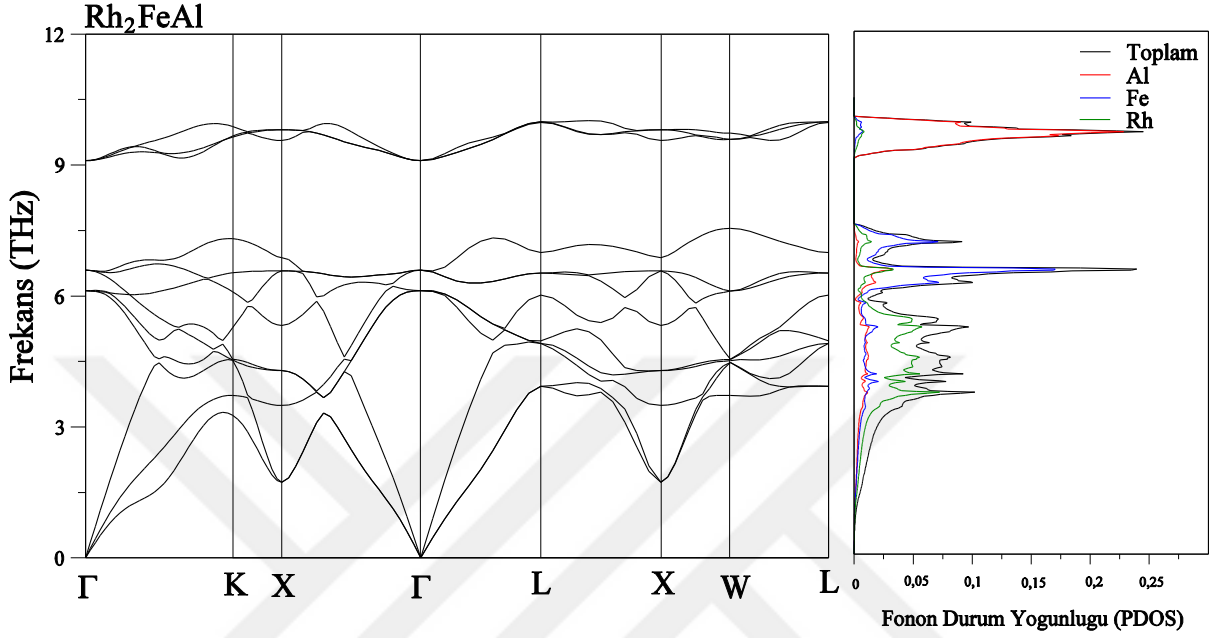
Şekil 4. 3.L₂₁ kübik yapıdaki Rh₂YAl alaşımının hesaplanan elektronik bant yapısı ve ona ait durum yoğunluk eğrisi.

4.5Rh₂FeAl ve Rh₂YAl HEUSLER ALAŞIMLARININ FONON ÖZELLİKLERİ

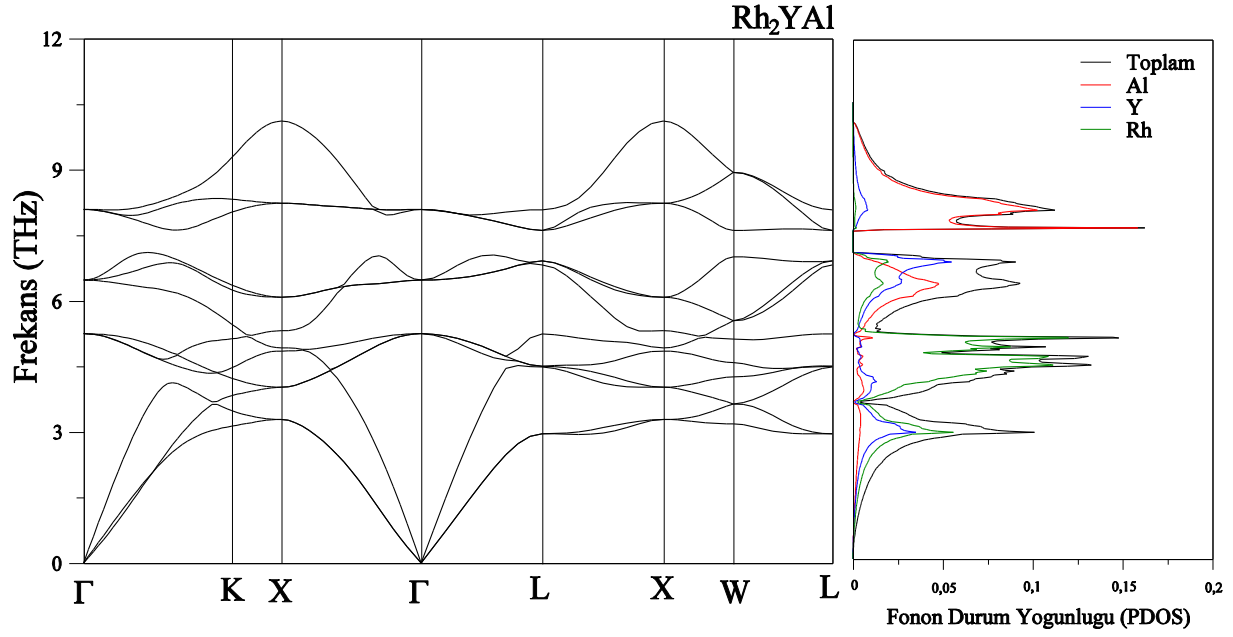
Birim hücrede dört atom bulunan L2₁ yapıdaki Rh₂FeAl ve Rh₂YAl Heusler alaşımlarının 3N serbestlik derecesinden dolayı üçü akustik, dokuzu optik olmak üzere toplam on iki fonon dalı bulunur. Bu alaşımların fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunlukları Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verildi. Elde edilen fonon dispersiyon eğrilerinde ikili dejenerelik durumundan dolayı X-Γ-L yüksek simetri eksenleri arasındaki fonon modlarının on iki den sekize düştüğü şekillerden açıkça görülmektedir. Hesaplanan full fonon dispersiyon eğrileri beklenildiği gibi pozitif frekanslarda elde edildi. Bundan dolayı bu alaşımların her ikisinin de dinamik olarak kararlı yapıda olduklarını söylemek mümkündür. Ayrıca bu alaşımların optik fonon modları arasında bant aralığı bulunmaktadır. Bu bant aralıkları Rh₂FeAl alaşımı için 1.55 THz ve Rh₂YAl alaşımı için ise 0.59 THz olarak hesaplanmıştır. Bant aralıklarının üstündeki frekansların ağırlıklı olarak Al atomundan geldiği kısmi durum yoğunluğundan görülmektedir. Bunun nedeninin ise Al atomunun alaşımlardaki diğer atomlardan daha hafif olması olarak söylenebilir. Ayrıca Rh₂YAl alaşımının Γ-K ve X-Γ yüksek simetrisin eksenleri arasındaki Γ_A (boyuna akustik)'larda bir yumuşama olduğu görülmektedir. Akustik modlardaki frekans değerleri ise Rh₂FeAl alaşımı için Büyük oranda Rh atomundan sağlanırken Rh₂YAl alaşımı için ise Rh atomunun yanı sıra Y atomunun da titreştiği şekillerden anlaşılmaktadır. Bu alaşımların Brillouin bölgesinin merkezindeki (Γ noktasının üzerindeki) optik fonon modlarında Rh₂FeAl için 6.118, 6.593 ve 9.098 THz, Rh₂YAl için 5.122, 6.461 ve 8.072 THz olarak elde edilmiştir. Bu frekans değerlerinde ise Heusler alaşımlarının Raman ve IR aktif durumlarının olduğu söylenebilir. Ayrıca bu alaşımlar ile ilgili yapılan literatür çalışmasında hiçbir deneysel veya teorik fonon çalışması bulunamadığından her hangi bir karşılaştırma yapılamamıştır. Bu çalışma ile bu iki alaşımların fonon özellikleri literatüre ilk defa eklenmiş olacaktır. Bundan sonraki yapılan deneysel ve teorik çalışmalara ise ışık tutacağını ümit etmekteyiz.

Şekil 4.6'de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Rh₂FeAl ve Rh₂YAl alaşımlarının sabit hacimde hesaplanan özgül ısı kapasitesini(C_v) göstermektedir. Hesaplanan ısı sığası değeri (C_v) Şekil 4.6'dan görüleceği gibi 0 ile 200 K arasında hızla arttığı gözlenmektedir.

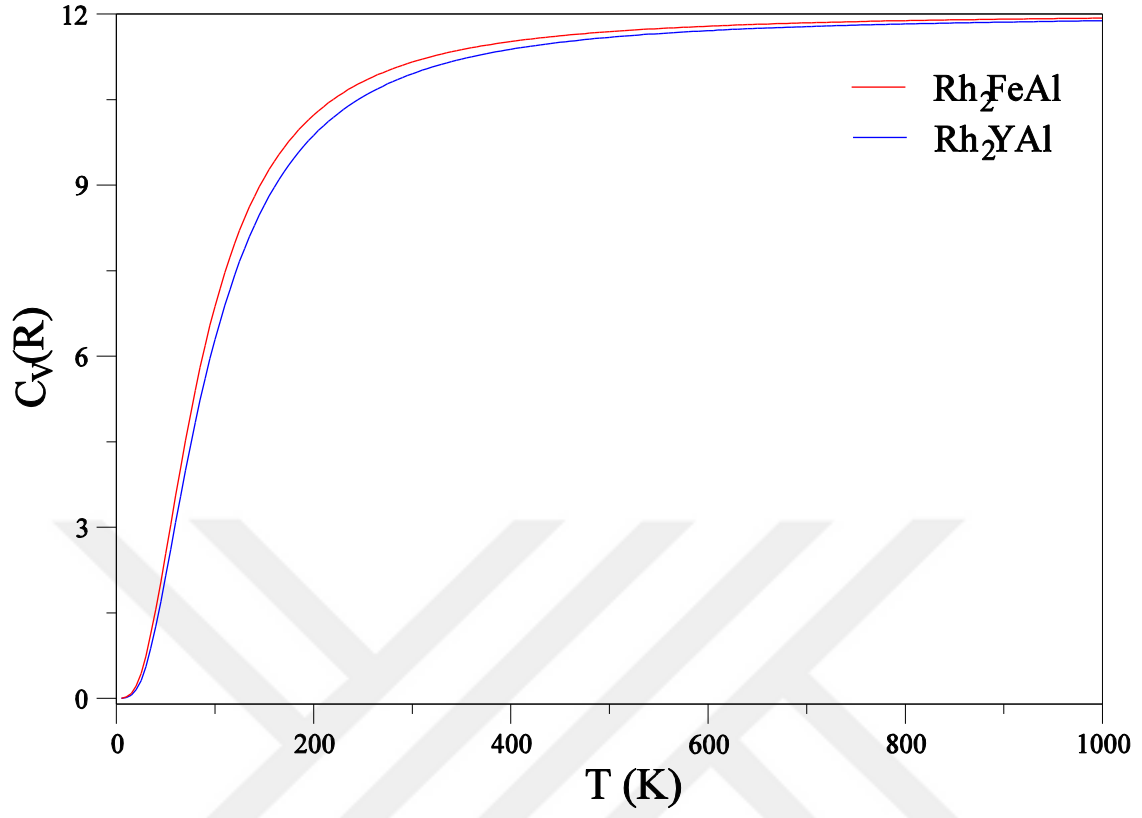
Hesaplanan özgül ısı kapasitesi C_v , yüksek sıcaklıklarda tüm katılardan sıklıkla ulaşılmış olan Dulong-Petit limitine [55] oldukça yakındır. Tüm malzemeler için, sıcaklık 200 K üzerinde arttıkça C_v fonksiyonları düzleşir.



Şekil 4. 4. $L2_1$ kübik yapıdaki Rh_2FeAl alaşımının hesaplanan fonon dağılım eğrileri ve buna ait parçalı fonon durum yoğunluk eğrileri.



Şekil 4. 5. $L2_1$ kübik yapıdaki Rh_2YAl alaşımının hesaplanan fonon dağılım eğrileri ve buna ait parçalı fonon durum yoğunluk eğrileri.



Şekil 4. 6. $L2_1$ kübik yapıdaki Rh_2YAl alaşımının sabit basınçta, farklı sıcaklıklarda hesaplanan ısı sığası.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Fm-3m (No:225) uzay grubunda $L2_1$ yapısındaki Rh_2FeAl ve Rh_2YAl üçlü full Heusler alaşımlarının Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi içerisindeki GGA-PBE yaklaşımı ile yapısal, elektronik, manyetik, elastik ve fonon özellikleri incelendi.

Yapısal özellikleri kapsamındaki yapılan hesaplamalarda bu alaşımların $L2_1$ yapısındaki örgü sabiti değerleri elde edildi. Rh_2YAl alaşımı için literatürde bulunan mevcut değerle oldukça uyum içerisinde olduğu görüldü. Ayrıca elde edilen örgü sabiti değerlerinin beklenildiği gibi Bulk modülleri ile ters orantılı olduğu sonucuna varıldı.

Manyetik özellikleri incelenen bu alaşımların Rh_2FeAl alaşımının manyetik özellik gösterdiği, Rh_2YAl alaşımının ise non-manyetik olduğu belirlendi. Bu alaşımlara ait toplam manyetik momentler SPD'de beklenen değerlerle uyumlu olarak elde edildi. Aynı zamanda elektronik özelliklerinden bu alaşımların metalik özellik gösterdikleri anlaşıldı.

Elastik özellikleri elde edilen bu alaşımların her ikisinde mekanik kararlılık şartlarını sağladıklarından, $L2_1$ yapısında mekanik olarak kararlı oldukları tesbit edildi. Ayrıca elastik sabitlerinden elde edilen Bulk, Kayma ve Young modülleri, B/G ve Poisson's oranları detaylı olarak incelendi. B/G oranı değerlerinden bu alaşımların sünek bir doğaya sahip oldukları, Young modülü değerinden sert malzemeler oldukları, Bulk ve Kayma modüllerinden ise sıkışabilirliklerinin az olduğu sonucuna varıldı. Aynı zamanda Poisson's oranlarından ise iyonik-metalik özellik gösterdikleri anlaşıldı.

Full fonon dispersiyon eğrileri ve toplam, kısmi durum yoğunlukları incelenen bu alaşımlarının dinamik olarak kararlı yapıda oldukları görüldü. Bu alaşımların Brillouin bölgesinin merkezindeki (Γ noktasının üzerindeki) optik fonon modlarında Rh_2FeAl için 6.118, 6.593 ve 9.098 THz, Rh_2YAl için 5.122, 6.461 ve 8.072 THz olarak elde edilmiştir. Her iki materyal için de en üst optik modlar diğerlerinden ayrılmış olduğu gözlemlendi. Böylelikle iki materyalde de optik modlar arasında bant aralığı hesaplandı. Sırasıyla bu bant aralık değerleri Rh_2FeAl ve Rh_2YAl için 1.55 THz ve 0.59 THz olarak hesaplanmıştır.

Elastik özellikleri ile ilgili olarak bu alaşımların $L2_1$ yapısındaki belirtilen atomik koordinatlarda daha önceden literatürde yapılan deneysel veya teorik sonuca ulaşılamadığından her hangi bir karşılaştırma yapılamamıştır. Aynı zamanda yapılan literatür taramasında bu alaşımlara ait fonon özellikleri ile ilgili hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma ile literatüre yeni bilgiler eklenmiş olup gelecekte yapılacak olan çalışmalara ışık tutulacağını ümit etmekteyiz.

En sonunda, her iki alaşım içinde sabit basınç da farklı sıcaklıklar için özgül ısı sığası (C_V) hesaplandı. Beklenildiği gibi hesaplanan C_V değeri yüksek sıcaklık bölgesinde Dulong-Petit limitine yaklaştığı gözlemlendi.



KAYNAKLAR

1. M. Yin, *Thermodynamic Properties and Phase Equilibria of Selected Heusler Compounds*, PhD, Illinois Institute of Technology, Ann Arbor, p. 257, **2015**
2. T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, *Computational Study of Al and Sc NMR Shielding in Metallic ScT'Al Heusler Phases*, *Progress in Solid State Chemistry*.**2011**, 39(1)1-50.
3. F. Heusler, V. Dtsch, *The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment*, *Phys. Ges.***1903**, 12, 219-223.
4. M. Yin, P. Nash, J. Alloys, *Standard enthalpies of formation of selected Ru₂YZ Heusler compounds*, *comps.***2015**, 634, 70–74.
5. P.G.V. Engen, K. H. J. Buschow and R. Jongereur, *Half- metallic ferromagnets and their magneto- optical properties (invited)*, *Appl. Phys. Lett***1983**, 42, 202–204.
6. T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, & A. Planes, *Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys*, *Nature Materials* **2005**, 4 (6), 450–454.
7. R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata & K. Ishida, *Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation*, *Nature***2006**, 439 (7079), 957–960.
8. S. Wurmehl, M. C. M. Alves, Jonder Morais³, V. Ksenofontov.¹, S.R. Teixeira, G. Machado, G. H. Fecher and C. Felser, *Structural characterization of the Co₂FeZ Heusler compounds by x-ray diffraction and extended x-ray absorption fine structure spectroscopy*, *Journal of Physics D: Applied Physics***2007**, 40 (6), 1524-1533.
9. W. Wang, E. Liu, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, G. H. Wu, K. Inomata, S. Mitani, and K. Hono, *Coherent tunneling and giant tunneling magnetoresistance in Co₂FeAl/MgO/CoFe magnetic tunneling junctions*, *Physical Review B***2010**, 81 (14), 140402.
10. S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, *Role of structural defects on the half-metallic character of Co₂MnGe and Co₂MnSi Heusler alloys*, *Physical Review B* **2004**, 69 (9), 094423.
11. Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, *Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys Co₂(Cr_{1-x}Fex)Al: A first-principles study*, *Physical Review B***2004**, 69 (14), 144413.
12. H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri and C. Felser, *Electronic structure, magnetism and disorder in the Heusler compound Co₂TiSn*, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2007**, 40 (6) 1587-1592.

13. H. Yako, T. Kanomata, K. Endo, R. Y. Umetsu, A. Fujita, R. Kainuma, H. Nishihara, K. R. A. Ziebeck, *Phys. B Condens. Matter* **2012**, 407 (3), 311–315.
14. J.C. Suits, *Basics and prospective of magnetic Heusler compounds*, *Solid State Commun.* **1976**, 18 (3), 423–425.
15. M. Gilleßen, R. Dronskowski, J. Comput. *Ab initio screening methodology applied to the search for new permanent magnetic materials* *Chem.* **2009**. 30 (8), 1290–1299.
16. R.E. Watson, M. Weinert, M. Alatalo, *Ternary transition-metal aluminide alloy formation: The BiF₃ structure*, *Phys. Rev. B* **1998**, 57 (19), 12134–12139.
17. M. Weinert, R.E. Watson, *Hybridization-induced band gaps in transition-metal aluminides*, *Phys. Rev. B* **1998**, 58 (15), 9732–9740
18. R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*, Cambridge, University Press, **2004**.
19. M.P. Allen & D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford Clarendon Press, **1987**.
20. S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*, *Rev. Mod. Phys.* **2001**, 73, 515-562.
21. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, *Revs. Mod. Phys.* **1992**, 64, 1045-1097.
22. M. Born and J. R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Ann. Phys.* **1927**, 457-484.
23. P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
24. N. D. Mermin, *Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas*, *Phys. Rev.* **1965**, 137, A1441.
25. W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
26. R. G Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, N.Y, **1989**.
27. R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer, Berlin, **1990**.

28. D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, Phys. Rev. Lett. **1980**, 45, 566-569.
29. J. P. Perdew and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. **B1981**, 23, 5048-5079.
30. D. C. Langreth and M.J. Mehl, *Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties*, Phys. Rev. **B1983**, 28, 1809-1834.
31. D. R. Hamann, *Generalized gradient theory for silica phase transitions*, Phys. Rev. Lett. **1996**, 76, 660-663.
32. H. Hellman, *Einführung in die quanten theorie*, Deuticke, Leipzig, **1937**.
33. R. P. Feynman, *Forces in Molecules*, Phys. Rev. **1939**, 56, 340-343.
34. K. Kunc and R. M. Martin, *Ab Initio Force Constants of GaAs: A New Approach to Calculation of Phonons and Dielectric Properties*, Phys. Rev. Lett. **1982**, 48, 406-409.
35. D. R. Hamann, J. B. Bachelet, and M. Schlüter, *Pseudopotentials that work: From H to Pu*, Phys. Rev. **B1982**, 26, 4199-4228.
36. M. Schlüter, D. R. Hamann, and C. Chiang, *Iteratively generated pseudopotentials in electronic structure calculations*, Phys. Rev. Lett. **1979**, 43, 1494-1497.
37. U. Von Barth and R. Car, *Basic Density-Functional Theory—an Overview*, Physica Scripta **2004**, T109
38. G. B. Bachelet and N. E Christensen, *Relativistic and core-relaxation effects on the energy bands of gallium arsenide and germanium*, Phys. Rev. B **2 1985**, 31, 879-887.
39. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. **1996**, 77, 3865-3868. S.
40. Baroni, et al. *Quantum ESPRESSO: open-source package for research in electronic structure, simulation, and optimization*, Code available from: <http://Quantum-espresso.org>, **2005**.
41. D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, Phys. Rev. **B1990**, 41 7892-7895.
42. M. Methfessel, A. Paxton, *High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals*, Phys. Rev. **B1989**, 40 (6), 3616-3621.

43. S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, *Green's-function approach to linear response in solids*, Phys. Rev. Lett. **1987**, 58 (18), 1861–1864.
44. S. Baroni, P. Giannozzi, E. Isaev, *Ab initio study of Rh₃La compound in L1₂ phase*, Rev. Mineralogy Geochem. **2010**, 71 (1), 39-57.
45. S.Q. Wang, *First-principles study on elastic properties and phase stability of III–V compounds*, H.Q. Ye, Phys. Stat. Sol. (b) **2003**, 240 45-54.
46. N. Arıkan, A. İyigör, A. Candan, Ş. Uğur, Z. Charifi, H. Baaziz, G. Uğur, *Structural, elastic, electronic and phonon properties of scandium-based compounds ScX₃ (X = Ir, Pd, Pt and Rh): An ab initio study*, Computational Materials Science **2013**, 79, 703–709.
47. Ş. Uğur, A. İyigör, Z. Charifi, H. Baaziz & M.R. Ellialtıoğlu, *Structural, electronic and vibrational properties of ordered intermetallic alloys CoZ (Z = Al, Be, Sc and Zr) from first-principles total-energy calculations*, Philosophical Magazine **2013**, 93, 3260–3277.
48. F. D. Murnaghan, *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*, Proc. Natl. Acad. SCI. USA. **1944**, 30, 244-247.
49. A. İyigör, Ş. Uğur, *Elastic and phonon properties of quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z = Al, Si, Ga and Ge) from density functional theory*, Philosophical Magazine Letters, **2014**, 94 (11), 708–715.
50. M. Born, H. Kun, *Dynamical Theory of Crystal Lattice*, Clarendon Press, Oxford, **1940**.
51. S. F. Pugh, *XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*, Philos. Mag.: Series **1954**, 7 (45), 823-843.
52. V. V. Bannikov, I. R. Shein, and A. L. Ivanovskii, *Physica status solidi(RRL)* **2007**, 1, 89-91.
53. S. Picozzi, A. Continenza, A. J. Freeman, *The Effect of Cobalt-Sublattice Disorder on Spin Polarisation in Co₂Fe_xMn_{1-x}Si Heusler Alloys*, Phys. Rev. B **2002**, 66, 094421-9.
54. I. Galanakis, N. Papanikolaou, P.H. Dederichs, *Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys*. Phys. Rev. B **2002**, 66, 134428-10.
55. T. Petit, P.L. Dulong, *Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur*, Ann. Chim. Phys. **1819**, 10, 395-413.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, Soyadı : Süleyman DEMİR
Uyruğu : T.C
Doğum tarihi ve yeri : 26.04.1984, KIRŞEHİR
Medeni hali : evli
Telefon : 0 (542) 746 88 69
E-Posta : suleymandemir40@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Ahi Evran Üniversitesi / FİZİK	Şubat 2018
Formasyon	Ahi Evran Üniversitesi / FİZİK	Haziran 2013
Lisans	Gazi Üniversitesi / FİZİK	Haziran 2008
Lise	Kırşehir Lisesi	Mart 2002

Yabancı Dil

İngilizce

YAYINLAR

A. SCI, SCI-EXP., SSCI, AHCI Tarafından Taranan Makaleler

1. Selgin Al, Nihat Arıkan, Süleyman Demir, Ahmet İyigör, *Lattice dynamic properties of Rh₂XAl (X^{1/4}Fe and Y) alloys*, Physica B: Condensed Matter 531 (2018) 16–20.

B. Uluslararası Toplantılarda, Konferanslarda ve Seminerlerde Sunulan Bildiriler

1. Nihat Arıkan, Süleyman Demir, Ahmet İyigör, *A first principle study of Rh₂FeAl and Rh₂YAl alloys: electronic structural and phonon properties*, 3rd International Conference on Engineering and Natural Science, 3-7 May 2017 Budapest-HUNGARY.

2.S. Demir, O. Örnek and N. Arıkan, *The Structural, Elastic and Electronik Properties of Pd₂VAl Compound in Heusler Structure*, 1st International Turkic Worls Conference on Chemical Science and Technology, 27 October-01 November 2015, Sarejevo-Bosnia and Herzegovina.