

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**L₂₁ YAPISINDAKİ HEUSLER TİPİ Ni₂XGa (X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V ve
Zn) ALAŞIMLARININ YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE
FONON ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ
İLE İNCELENMESİ**

Kemal TURGUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR 2014

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**L₂₁ YAPISINDAKİ HEUSLER TİPİ Ni₂XGa (X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V ve
Zn) ALAŞIMLARININ YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE
FONON ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ
İLE İNCELENMESİ**

Kemal TURGUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

KIRŞEHİR 2014

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

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

Başkan : Prof. Dr. Gökay UĞUR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nihat ARIKAN

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2014

Doç. Dr. Mahmut YILMAZ
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Kemal TURGUT

**L₂₁ YAPISINDAKİ HEUSLER TİPİ Ni₂XGa (X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V ve Zn)
ALAŞIMLARININ YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE FONON
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE
İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Kemal TURGUT

**AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2014**

ÖZET

Bu tezde, L₂₁ yapıdaki Ni₂XGa (X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V ve Zn) Heusler alaşımlarının elastik, elektronik ve fonon özellikleri genelleştirilmiş eğim yaklaşım (GEY) içerisindeki first-principle hesaplamaları ile incelendi. Örgü sabiti, hacim modülü ve hacim modülünün birinci türevi hacmin bir fonksiyonu olarak Murnaghan durum denklemi ile toplam enerjiye fit edilerek belirlendi. Ni₂CoGa, Ni₂CuGa ve Ni₂NiGa alaşımları için hesaplanan elastik sabitleri Born kararlılık ilkesine göre kararsızken diğer bileşikler karalıdır. Bu materyallerin elektronik bant yapıları spin polarize durumları da dâhil edilerek sunuldu. Ni₂CoGa için hesaplanan toplam manyetik moment 1.90 μ B olarak bulundu. Diğer bileşikler için 0 μ B olarak hesaplandı. Lineer-tepki metoduna dayalı fonon dağılım eğrileri tüm materyaller için araştırıldı. Bu sonuçlara göre, tüm materyallerin fonon özellikleri dinamik olarak kararsız bulundu.

Bilim Kodu : 202.1.166
Anahtar Kelimeler :Heusler-tipi alaşımlar, Yoğunluk fonksiyonel teorisi, pseudopotansiyel, fonon
Sayfa Adedi : 87
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

**THE INVESTIGATION OF L₂₁ IN THE STRUCTURE, HEUSLER TYPE
Ni₂XGa (X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V ve Zn) ALLOYS, IN TERMS OF THEIR
STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTIC AND PHONON PROPERTIES
USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

(M.Sc. Thesis)

Kemal TURGUT

**AHI EVRAN UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2014

ABSTRACT

In this thesis, elastic, electronic, and phonon properties of Ni₂XGa (X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V ve Zn) Heusler alloys in L₂₁ structure have been investigated via first-principles calculations within the generalized gradient approximation. Ground state properties such as lattice constant, bulk modulus and its first derivative have been determined by fitting the total energy as a function of the volume to the Murnaghan equation of states. The computed elastic constants for Ni₂CoGa, Ni₂CuGa ve Ni₂NiGa alloys are unstable by Born stability criteria, while the ather alloys are stable. The electronic band structure of these materials is presented by including spin-polarized state. The calculated total magnetic moment for Ni₂CoGa has been founded as 1.90 μ B, while the other materials have been calculated as 0 μ B. The phonon-dispersion curves based on the linear-response method have been investigated for all materials. According to these results, the phonon properties of all materials have been found as dynamically unstable.

Science Code : 202.1.166

Key Words :Heusler-type alloys, Density functional theory, pseudopotential, phonon

Page Number : 87

Adviser : Assist. Prof. Dr. Mustafa ÖZDURAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaştığım tüm zorlukların çözümlenmesinde yakın ilgisini esirgemeyen değerli hocam ve danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen Linux işletim sistemi Ubuntu 13.10 64-bit ve quantum-ESPRESSO programını bilgisayarıma kurmamda ve tez yazımında yardımcı olan Sayın Uzman Ahmet İYİGÖR'e ve Sayın Uzman Abdullah CANDAN'a ilgisi ve desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Dostlukları, yardımseverlikleri ve her konuda bana destek oldukları için Tamer GÜZEL'e, Kadir GÜZEL'e Cavit GÜZEL'e Ahmet URTEKİN'e ve Yakup DURMUŞ'a sonsuz teşekkür ediyorum.

Hepsinden daha önemlisi maddi ve manevi desteğini esirgemeyen anneme, babama ve ablama, ayrıca tez çalışmalarım sırasında gerekli sabrı göstererek bana her konuda destek olan kıymetli eşime şükranlarımı sunarım. Aynı zamanda tez çalışmalarım sırasında dünyaya gözlerini açan biricik kızıma bu tezi ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KRİSTAL YAPILARLA İLGİLİ TEMEL TEORİK BİLGİLER	3
2.1. Kristal Yapılar	3
2.2. Heusler Tipi Alaşımların Kristal Yapısı	7
2.3. Ters Örgü Vektörleri	8
2.4. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi Ve Yüksek Simetri Noktaları	12
3. TEMEL ÖZELLİKLER	14
3.1. Hacim Modülü	14
3.2. Elastik Sabitler	15
3.3. Elektronik Bant Yapısı	22
3.4. Durum Yoğunluğu	24
3.5. Fononlar ve iki atomlu örgüde örgü titreşimleri	25
3.6. Kristallerin üç boyutta örgü titreşimleri	25
3.7. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği	28
3.8. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi içinde Lineer Tepki	32
3.9. Fonon Frekanslarının Durum Yoğunluklarının Hesaplanması	33
4. KURAMSAL TEMELLER	35
4.1. Etkileşme Halindeki Elektronlar ve Çekirdek Sistemi İçin Temel Eşitlikler	35
4.1.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı	35
4.1.2. Hartree ve Hartree Fock yaklaşımı	37

	Sayfa
4.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)	42
4.3. Kohn-Sham (K-S) Denklemleri	43
4.4. Yerel Yoğunluk ve Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımları	47
4.4.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)	47
4.4.2. Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (GGY)	49
4.5. Pseudo-Potansiyel Yaklaşımı	51
4.5.1. Bloch fonksiyonları	51
4.5.2. Pseudo-Potansiyel metodu	52
4.5.3. Norm-Conserving pseudo-potansiyeller	55
4.5.4. Pseudo-Potansiyel üretimi	56
5. MATERYAL VE METOT	58
5.1. Quantum-Espresso Programı	58
5.2. Quantum-Espresso Programının Kod Yapısı	60
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	63
6.1. Giriş	63
6.2. Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri	63
6.3. Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) Bileşiklerinin Elektronik Bant yapıları	64
6.4. Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) Bileşiklerinin Elastik Özellikleri	73
6.5. Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) Bileşiklerinin Fonon Özellikleri	75
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	87

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge		Sayfa
Çizelge 2.1.	Yedi kristal sistemi ve bunların Bravais örgü örnekleri	4
Çizelge 3.1.	$C_{\alpha\beta}$ ile C_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki Voigt bağıntıları	18
Çizelge 6.1.	Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) Heusler alaşımlarının örgü sabiti (a), Murnaghan dekleminde elde hacim modülü (B_m) ve hacim modülünün basınca göre 1. türevi (B')	64
Çizelge 6.2.	Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) Heusler alaşımlarının toplam manyetik momentleri (M_t)	65
Çizelge 6.3.	Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) Heusler alaşımlarının $n(E_F)$ değerleri	66
Çizelge 6.4.	Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) Heusler alaşımlarının ikinci mertebeden elastik sabitleri (GPa)	74
Çizelge 6.5.	Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) Heusler alaşımlarının hacim modülü (B), kayma modülü (G), hacim modülünün kayma modülüne oranı (B/G), young modülü (E), poisson oranı (σ) ve anisotropi faktörü (A)	74

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil		Sayfa
Şekil 2.1.	Wagner Seitz ilkel hücresinin gösterimi(a) Merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına bir çizgi çizilir. (b) Her çizginin orta dikmeleri çizilir (c) En küçük kapalı alan Wagner Seitz hücresini tanımlar	5
Şekil 2.2.	Üç boyutta Wagner Seitz hücresi(a) cisim merkezli kübik yapı (bcc) (b) cisim merkezli kübik yapının Wagner Seitz hücresi (c) yüzey merkezli kübik örgü(fcc) (*Wagner-Seitz hücresi için merkez örgü noktaları) (d) yüzey merkezli kübik yapının Wagner-Seitz hücresi	6
Şekil 2.3.	L ₂₁ yapıdaki Heusler alaşımının kristal yapısı	8
Şekil 2.4.	Basit kübik yapının ters örgü vektörleri	9
Şekil 2.5.	Yüzey ve cisim merkezli kübik yapının ters örgü vektörleri	10
Şekil 2.6.	Gerçek örgü ve ters örgü vektörleri	11
Şekil 2.7.	Kartezyen koordinatlarda yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları	13
Şekil 3.1.	İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri: (a) iletken, (b) yarı iletken, (c) yalıtkan	23
Şekil 4.1.	(a) Bir kabuk dalga fonksiyonunun, (b) Bir valans dalga fonksiyonunun karakteristik koordinat bağımlılığı	53
Şekil 4.2.	Tüm-elektronlar(devamlı çizgiler) ve pseudo elektron(kesikli çizgiler) potansiyelleri ile onlara eşlik eden dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi	54
Şekil 6.1.	Ni ₂ CoGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenleri boyunca spin polarizeli elektronik bant eğrileri	66
Şekil 6.2.	Ni ₂ CoGa Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	66
Şekil 6.3.	Ni ₂ CuGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenleri boyunca elektronik bant eğrileri	67

	Sayfa
Şekil 6.4. Ni ₂ CuGa Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	67
Şekil 6.5. Ni ₂ NiGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenleri boyunca elektronik bant eğrileri	68
Şekil 6.6. Ni ₂ NiGa Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	68
Şekil 6.7. Ni ₂ ScGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenleri boyunca elektronik bant eğrileri	69
Şekil 6.8. Ni ₂ ScGa Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	69
Şekil 6.9. Ni ₂ TiGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenleri boyunca elektronik bant eğrileri	70
Şekil 6.10. Ni ₂ TiGa Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	70
Şekil 6.11. Ni ₂ VGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenleri boyunca elektronik bant eğrileri	71
Şekil 6.12. Ni ₂ VGa Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	71
Şekil 6.13. Ni ₂ ZnGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenleri boyunca elektronik bant eğrileri	72
Şekil 6.14. Ni ₂ ZnGa Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	72
Şekil 6.15. Ni ₂ CoGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	75
Şekil 6.16. Ni ₂ CuGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	76
Şekil 6.17. Ni ₂ NiGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	76
Şekil 6.18. Ni ₂ ScGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	77

	Sayfa
Şekil 6.19. Ni ₂ TiGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	77
Şekil 6.20. Ni ₂ VGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	78
Şekil 6.21. Ni ₂ ZnGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	78

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
a	Örgü sabiti
B	Hacim modülü
B'	Hacim modülünün birinci türevi
bcc	Cisim merkezli kübik örgü
fcc	Yüzey merkezli kübik örgü
C	Elastik sabiti
ϵ	Zorlanma tensörü
E_{cut}	Kesme enerjisi
E_F	Fermi enerjisi
E_H	Hartee enerjisi
E_{xc}	Değiş-tokuş enerjisi
\vec{G}	Ters örgü vektörü
\hat{H}	Hamiltonyen operatörü
ρ	Elektron yoğunluğu
r_c	Kor yarıçapı
T	Kinetik enerji fonksiyoneli
$V_{dış}$	Dışsal potansiyel
V_{SCF}	Öz-uyum(SCF) yoğunluk fonksiyonel potansiyeli
V_{xc}	Değiş-tokuş bağlanma enerjisi
σ	Zor tensörü
Ψ	Dalga fonksiyonu
δ	Zor miktarı
$n(E_F)$	Fermi seviyesindeki elektron yoğunluğu
M_t	Toplam manyetik moment

Kısaltmalar**Açıklama****GGY**

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

HF

Hartree fonksiyonu

K-S

Khon-Sham

PP

Pseudo-potansiyel

PW

Düzlem dalga

SCF

Öz uyum denklemi

YFT

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

YYY

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

1. GİRİŞ

Heusler tipi alaşımlar, birebir kompozisyonu X_2YZ ($X=Co, Ni, Cu, Fe, \dots$, $Y=Mn, Cr, Ti, \dots$, $Z=Ge, Si, Ga, Al, \dots$) ve kristal yapısı $L2_1$ tipinde olan kübik alaşımlardır. Spintronik ve magnetoelektronik aygıtlarda kullanılmasından dolayı son yüzyılda oldukça yoğun çalışılan malzemeler arasında yer almıştır. Friedrich Heusler $CuMn$ alaşımına, 3. grup elementlerden olan alüminyum ilave ederek ilk Heusler tipi alaşımı Cu_2MnAl intermetalik bileşiminde üretmiştir [1,2]. Heusler tipi alaşımların birçoğu ferromanyetiktir ve ilginç manyetik özellikler gösterirler. Heusler tipi alaşımlar iki sınıf olarak bilinir. Yarı ve tam Heusler tipi alaşımlar sırasıyla XYZ ve X_2YZ genel formülü ile belirtilir. Yarı ve tam Heusler alaşımlar sırasıyla $C1_b$ ve $L2_1$ yapıları ile adlandırılır.

Heusler tipi alaşımlar, alaşım içindeki elementlerin bir araya geldiklerinde alaşımın ferromanyetik özelliklerinin değiştirilebilmesini farklı kılmaktadır. Bu alaşımların önemli özelliklerinden biri de manyetik şekil hafıza etkisine sahip olabilmeleridir. Böylelikle uygun bir ısıl işlem ile esas şekline ve boyutuna geri dönebilme becerisine sahip olabilirler. Teknolojinin birçok alanında manyetik şekil hafıza etkisi sayesinde bu alaşımlar kullanılmaktadır. Bu alaşımların son yıllarda çok ilgi çekmesinin bir nedeni de birçoğunun yarı-metalik davranış göstermesidir [2,3]. Bant yapıları üzerine yapılan teorik hesaplamalar bu alaşımların bir kısmının yarı-metalik Ferromanyet olduğunu göstermiştir. Bu özelliklerinden dolayı Heusler tipi alaşımların birçok elektronik cihaz yapımında kullanılacak ideal bir malzeme sınıfı olduğunu göstermektedir.

Heusler tipi alaşımların üzerinde çalışılan temel konular arasında manyetik duygunluk ve geçirgenlikleri, manyetik alan uygulanmasıyla oluşan şekil değişiklikleri, Curie sıcaklığı, Histeresis eğrileri, Manyetooptik Kerr etkisi, Hall olayı ve FMR açılımı sayılabilir.

Ferromanyetik şekil hafızalı Ni_2YGa ($Y=Mn, Fe$ ve Co) alaşımlarının kristalografik, manyetik ve elektronik özellikleri [4], enerji ve manyetik yapısı [5] Bai

ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Bunlardan başka yapısal ve manyetik özellikleri Ni_2CoGa ve bazı Heusler alaşımları için A. Ayuela ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [6].

M. Gilleben ve R. Dronskowski tarafından ilk prensipler hesaplama metodu ile Ni_2NiGa alaşımının oluşum entalpisi değerleri ve bazı Heusler alaşımlarının ise manyetik momentini hesaplamışlardır [7].

Bu tez çalışmasında, $L2_1$ tipi Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve fonon özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi ve pseudo-potansiyel metodu kullanılarak incelendi. Ayrıca hesaplamalarda $40 R_y$ 'lik kinetik kesme enerjisiyle, bir düzlem dalga seti kullanarak genişletildi ve smearing parametresi ($\sigma = 0.02$) Methfessel-Paxton olarak alındı. Brillouin bölgesi integrasyonu için $12 \times 12 \times 12$ \mathbf{k} -noktaları kullanıldı. Örgü dinamiği özellikleri, öz uyumlu yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon kuramı çerçevesinde incelendi 8 dinamik matris için $4 \times 4 \times 4$ \mathbf{q} -nokta takımı kullanılarak hesaplandı.

2. KRİSTAL YAPILARLA İLGİLİ TEMEL TEORİK BİLGİLER

Bu kısımda kristal yapılar, Heusler tipi alaşımların kristal yapısı, ters örgü vektörleri, Brillouin bölgesi ve yüksek simetri bölgeleri ile alakalı bigilere kısaca değinilmiştir.

2.1. KRİSTAL YAPILAR

Kristal yapılar, belirli bir düzende bir arada bulunan atomların bu dizilişlerini üç boyutlu periyodik olarak devam ettirmeleri sonucu oluşur. Atomların ortaya çıkardığı düzeni bir nokta ile gösterecek olursak, üç boyutta oluşan kristal, noktalardan yapılmış bir kafes gibi düşünülebilir. Bu kafese “örgü” denilir [8]. Örgüdeki her bir noktaya eşlik eden ve tamamen birbirinin aynısı olan atom veya molekül gruplarına ise “baz” denilir. Bir uzay örgüsünün her noktasına bir baz yerleştirilerek kristal yapı elde edilir. Yani bu yapı kısaca,

$$\text{Kristal Yapı} = \text{Örgü} + \text{Baz}$$

olarak ifade edilebilir. Üç boyutlu bir kristal \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 temel öteleme vektörleri ile tanımlanan örgü üzerinde atomların düzenlenmesi ile oluşur. Bu atomik düzenleme her bakış açısında aynı olmalıdır. Yani ρ gibi bir noktada nasıl gözüküyorsa,

$$\vec{\rho}' = \vec{\rho} + (n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3) \quad (2.1)$$

olan ρ' noktada da aynı olmalıdır. Burada n_1 , n_2 ve n_3 bütün değerleri alabilen üç tamsayı, $(n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3)$ ise öteleme vektörüdür [9].

İdeal bir kristal, özdeş atom veya atom gruplarının uzayda sonsuza kadar dizilişi ile oluşturulur ve bu yapının en küçük hacimsel birimine birim hücre denir. Birim hücre, toplam kristalin bütün geometrik özelliklerine sahiptir. Üç boyutta birim hücre boyutları (\vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3) ve eksenleri arası açılar (α , β , γ) göz önüne alınırsa, kristaller yedi grupta toplanırlar. Bunlara yedi kristal sistemi denir. Meydana gelen

yedi birim hücrenin değişik konumlarında da başka noktaların bulunması ile oluşan bu on dört çeşit nokta örgüye Bravais örgüsü denir [8,9].

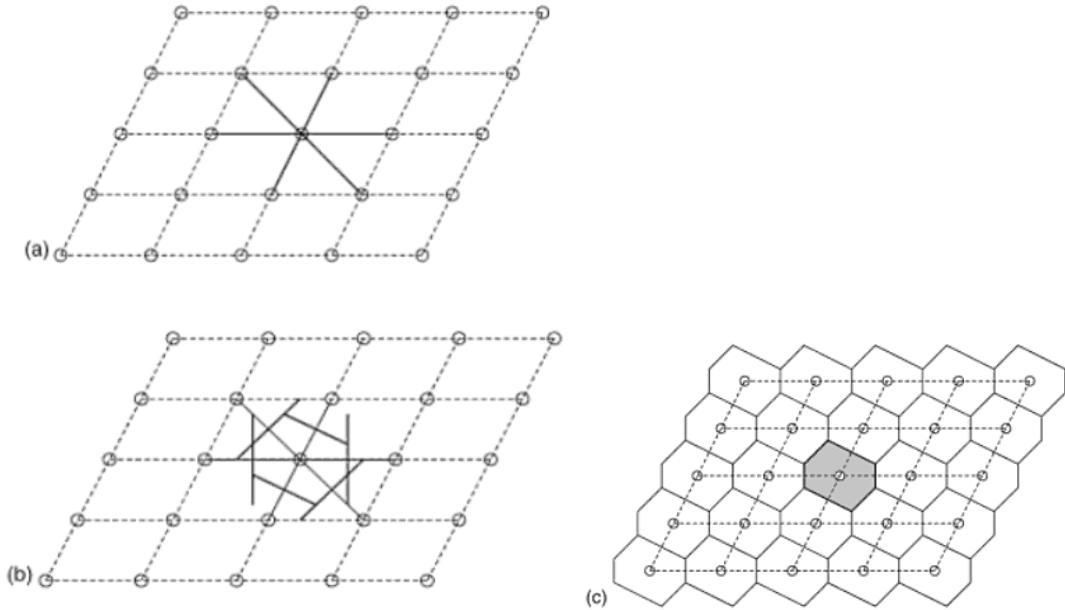
Çizelge 2.1. Yedi kristal sistemi ve bunların Bravais örgü örnekleri [10].

7 Farklı kristal sistemi	14 Bravais örgüsü örnekleri			
1. Trikinik	Basit			
	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$			
2. Monoklinik	Basit		Taban merkezli	
	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$		$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$	
3. Ortorombik	Basit			
	$a \neq b \neq c$			
	Taban merkezli		Cisim merkezli	
	Yüzey merkezli			
4. Rombohedral	Basit			
	$a = b = c \neq 90^\circ$			
5. Tetragonal	Basit		Cisim merkezli	
	$a \neq c$		$a \neq c$	
6. Hekzagonal	Basit			
7. Kübik	Basit			
	Cisim merkezli		Yüzey merkezli	
	a			

\vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 ilkel eksenleriyle tanımlanan paralel kenar prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak şartıyla tüm uzayı doldurur. Bu hücre aynı zamanda minimum hacimli hücredir ve bu hacim aşağıdaki gibi ifade edilebilir [9].

$$\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.2)$$

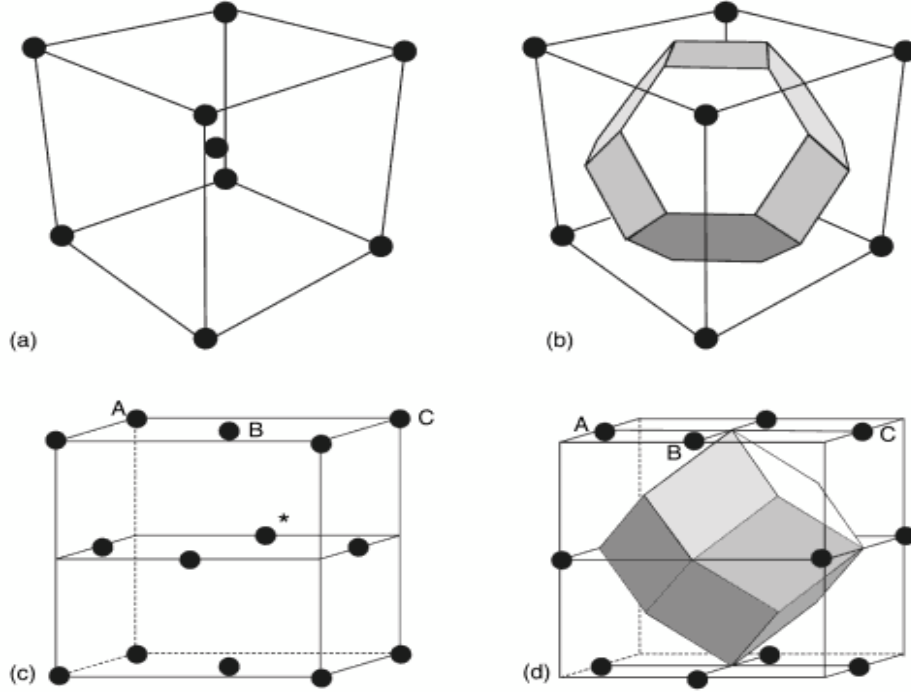
İlkel hücre türleri içinde en yaygın olarak kullanılanı Wagner Seitz hücresidir. Genel bir örgü için Wagner Seitz birim hücresi, seçilen örgü noktasının diğerlerine birleştiren vektörlerin orta noktalarından geçen dik düzlemlerin sınırladığı en küçük çok yüzlü alan olarak tanımlanır [11]. Şekil 2.1 iki boyutlu bir örgü için Wagner Seitz hücresinin elde edilmiş metotunu açıklamaktadır [12].



Şekil 2.1. Wagner Seitz ilkel hücresinin gösterimi (a) Merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına bir çizgi çizilir. (b) Her çizginin orta dikmeleri çizilir (c) En küçük kapalı alan Wagner Seitz hücresini tanımlar [9,12].

Üç boyutta Wagner Seitz hücresi örnekleri Şekil 2.2’de verilmiştir. Merkezi noktadan itibaren çizilen öteleme vektörlerinin orta dikme düzlemlerinin kapattığı bölgeye üç boyutta Wagner Seitz hücresi denir. Wagner Seitz hücresi hesaplamalarda, bir merkezi örgü noktasına en yakın noktaların oluşturduğu çok özel ve tek hücre

olması ve ilkel ötelemelerin seçiminden bağımsız olup Bravais örgünün tüm simetri özelliklerine sahip olduğu için çok faydalı olur.



Şekil 2.2. Üç boyutta Wagner Seitz hücresi(a) cisim merkezli kübik yapı (bcc) (b) cisim merkezli kübik yapının Wagner Seitz hücresi (c) yüzey merkezli kübik örgü(fcc) (*Wagner-Seitz hücresi için merkez örgü noktaları) (d) yüzey merkezli kübik yapının Wagner-Seitz hücresi [12].

Özellikle bilgisayar programları için formal bağıntılar türetmek açısından, ilkel vektörlerin seti $a_{ij} = (a_i)_j$ şeklinde bir kare matrisle ifade edilebilir. Tüm ilkel birim hücrelerin hacmi aynı olmalıdır, çünkü bu kategoriden bir hücre ötelenmesi tüm boşluğu kaplamaktadır. Hacminin ifade edilmesi açısından en uygun olanı, ilkel vektörlerin belirlediği paralel yüzlü bir birim hücreyi seçmektir. Eğer $\Omega_{hücre}$, herhangi bir d boyutundaki hacim olarak tanımlanırsa (d uzunluk boyutunda olmak üzere)

$$\Omega_{hücre} = |\vec{a}_1|, (d = 1); |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|, (d = 2); |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|, (d = 3) \quad (2.3)$$

olarak alınabilir [13]. Bu da herhangi bir boyut için, a matrisinin determinanı olarak yazılabilir:

$$\Omega_{hücre} = \det(a) = |a| \quad (2.4)$$

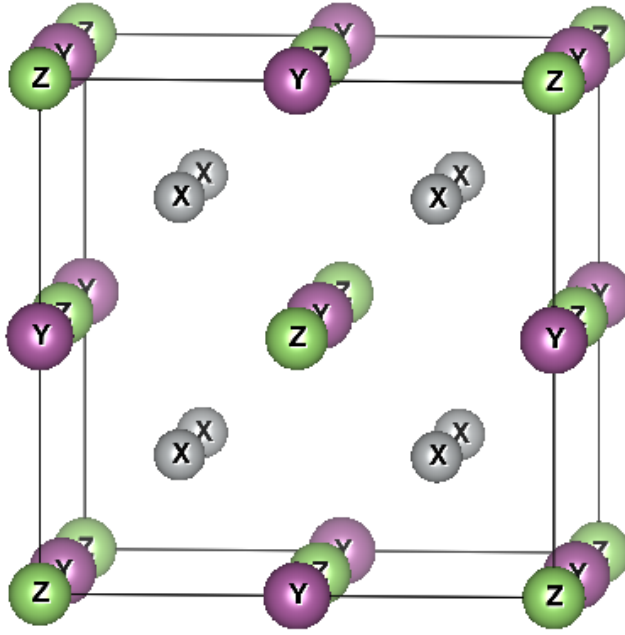
2.2. HEUSLER TİPİ ALAŞIMLARIN KRİSTAL YAPISI

Heusler tipi alaşımlar, stokiyometrik (bire bir) kompozisyonu X_2YZ türünde olan üçlü intermetalik alaşımlardır ve $L2_1$ tipi kübik yapıdadırlar. Heusler tipi alaşımların birim hücresi, X atomu için $(0, 0, 0)$ ve $(1/2, 1/2, 1/2)$ Y atomu için $(1/4, 1/4, 1/4)$ ve Z atomu için $(3/4, 3/4, 3/4)$, ve pozisyonları ile iç içe geçmiş 4 tane fcc alt örgüsü içerir.

Yarı-Heusler tipi alaşımlar ise XYZ türü alaşımlar olup birim hücreleri üç tane içi-içe girmiş fcc alt örgüsünden oluşmaktadır. Başka bir ifadeyle yarı-Heusler tipi alaşımlar; dört tane fcc alt örgüsünden oluşur, bu alt örgülerin üç tanesi X, Y ve Z atomları tarafından doldurulurken dördüncü alt örgü ise boştur. Yarı-Heusler tipi alaşımlar $C1_b$ yapısında kristallenir. $C1_b$ yapısı düzenli bir şeklin içinde X atomlarının yarısının değiştirilmesiyle $L2_1$ yapısından elde edilebilir. Sonuç olarak $C1_b$ yapısı merkezi simetrik değildir.

Heusler tipi alaşımlarında herhangi bir Y veya Z atomu bir oktahedral simetri pozisyonunda yerleşen birinci komşu olarak sekiz X atomuna sahiptir. Ancak her bir X atomu birinci komşu olarak dört Y ve dört Z atomuna sahip olduğundan dolayı kristalin simetrisi tetrahedral simetriye indirgenir. İki farklı alt örgüye yerleşen X atomları kimyasal olarak eşdeğerdir. Çünkü birinci alt örgünün çevresi 90° döndürülürse ikinci alt örgünün çevresiyle aynı çevreye sahip olur. Yarı-Heusler tipi alaşımlarda bundan farklı olarak $L2_1$ yapısında X atomları ikinci komşu konumuna yerleşmesine rağmen X atomlarının etkileşmeleri bu alaşımların manyetik özelliklerini açıklamak için oldukça önemlidir. Heusler tipi alaşımların birçoğunda Mn elementi Y elementi olarak yapıya girer.

X pozisyonunda Mn'in bulunduğu alaşımlara çok ender rastlanır. Bu zamana kadar sadece Mn_2VAl [14] ve Mn_2VGa [15] tipi iki sistem deneysel olarak çalışıldı. Şekil 2.3'de Heusler tipi alaşımların kristal yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.3. L2₁ yapıdaki Heusler alaşımının kristal yapısı.

2.3. TERS ÖRGÜ VEKTÖRLERİ

Periyodik yapıların analitik olarak incelenmesinde ters örgü önemli bir rol oynar. Ters örgü denilmesinin sebebi, bu örgüye ait temel örgü vektörlerinin biriminin gerçek uzaydaki vektörlerin biriminin tersi olmasıdır. Bir kristaldeki elektronların hareketi genellikle hem gerçek uzayda hem de \vec{k} -uzayında (ters örgüde) tanımlanır. Ters örgü işlemleri kolaylaştırmak için tanımlanan ve çok sık kullanılan bir ifadedir. Kristallerde meydana gelen kırınım yani Bragg koşulunun anlaşılmasını sağlar. Yarı iletkenlerin ve metallerin fiziksel, elektriksel ve optik özelliklerinin birçoğu ters örgü yardımıyla açıklanır. Genellikle bir düzlem dalga;

$$\Psi = \Psi_0 \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.5)$$

ile ifade edilir. Burada Ψ_0 sabit bir sayıdır ve dalganın genliğini ifade eder. \vec{k} dalga vektörü, \vec{r} ise dalganın temsil ettiği konum vektörüdür.

Gerçek uzayda bravais örgüsü içine bir düzlem dalga yollanırsa genel olarak düzlem dalganın periyodu ile örgünün periyodu aynı değildir. \vec{k} dalga vektörünün $\vec{k}=\vec{G}$ özel seçimiyle oluşan düzlem dalga, $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ Bravais örgüsünün periyodikliğini sağlasın. \vec{G} dalga vektörleri setinin oluşturduğu Bravais örgüsünün periyodikliğini sağlayan düzlem dalgalar ters örgü olarak bilinir. Gerçek örgüdeki Bravais örgüsünü oluşturan \vec{R} vektör seti ile ters örgüdeki \vec{G} vektör seti

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1 \quad (2.6)$$

koşulunu sağlamalıdır. Gerçek örgüdeki \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 ilkel öteleme vektörleri ile ters örgüdeki ilkel öteleme vektörleri arasında

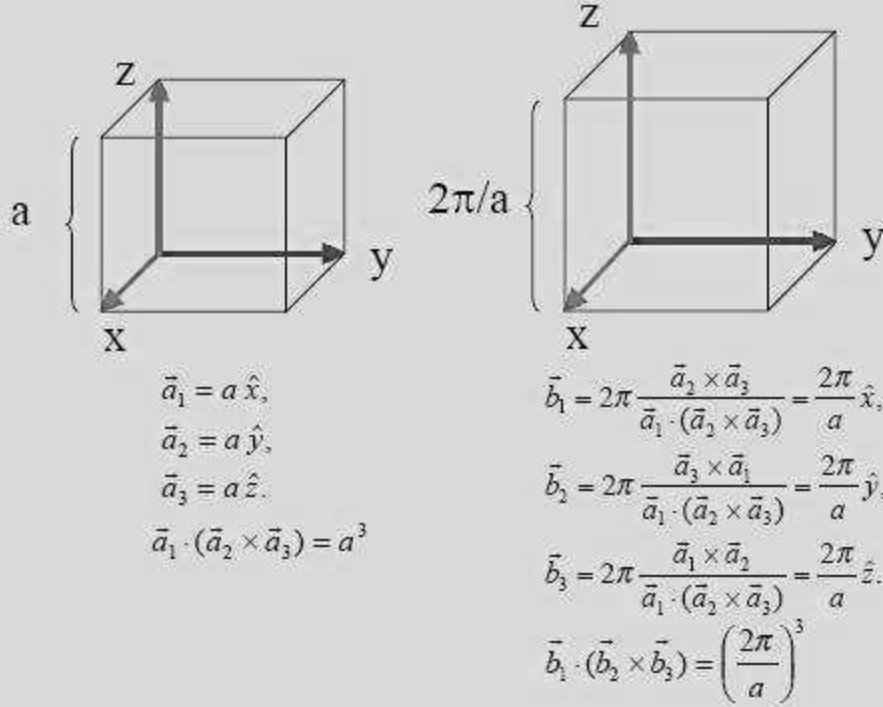
$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (2.7)$$

bağıntısı vardır. Dolayısıyla ters örgü ilkel vektörleri genel olarak;

$$b_i = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_j \times \vec{a}_k) \quad (2.8)$$

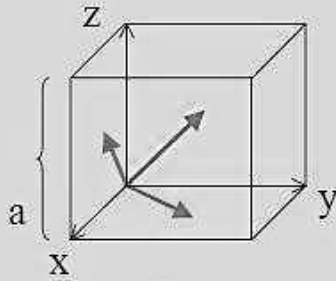
ile ifade edilebilir. Şekil 2.4 ve Şekil 2.5’de basit kübik örgü (sc), cisim merkezli kübik örgü (bcc) , yüzey merkezli kübik örgü (fcc) için gerçek örgü ve ters örgü vektörleri arasındaki ilişkiler verilmiştir.

Basit Kübik Yapı



Şekil 2.4. Basit kübik yapının ters örgü vektörleri

FCC Yapı



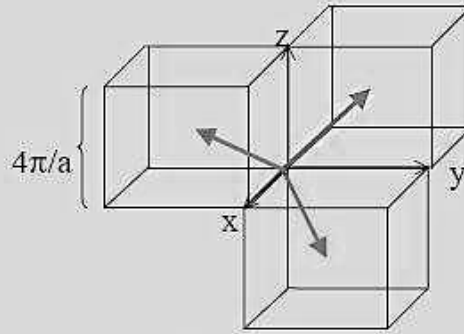
$$\bar{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}),$$

$$\bar{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}),$$

$$\bar{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}).$$

$$\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3) = a^3 / 4$$

BCC Yapı



$$\bar{b}_1 = 2\pi \frac{\bar{a}_2 \times \bar{a}_3}{\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)} = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}),$$

$$\bar{b}_2 = 2\pi \frac{\bar{a}_3 \times \bar{a}_1}{\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)} = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}),$$

$$\bar{b}_3 = 2\pi \frac{\bar{a}_1 \times \bar{a}_2}{\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)} = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}).$$

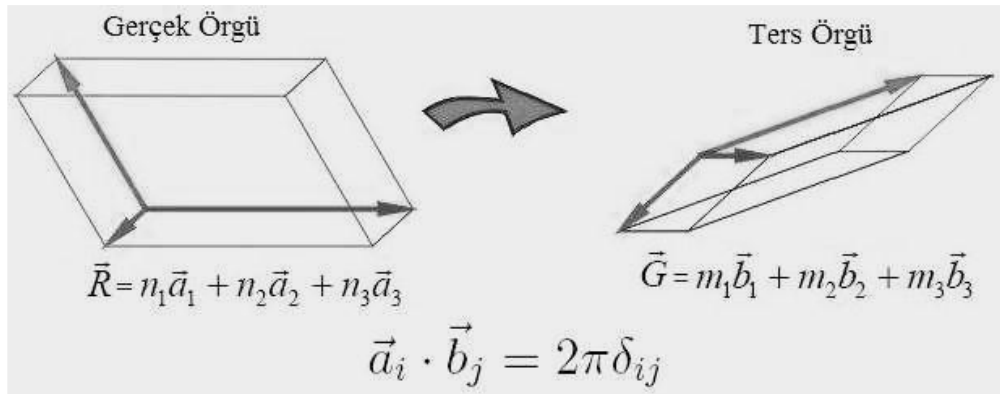
$$\bar{b}_1 \cdot (\bar{b}_2 \times \bar{b}_3) = \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi}{a}\right)^3$$

Şekil 2.5. Yüzey ve cisim merkezli kübik yapının ters örgü vektörleri

\vec{G} ters örgü vektörü, b_i ilkel öteleme vektörlerinin lineer kombinasyonu olarak yazılabilir:

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (m_i: \text{tamsayı}) \quad (2.9)$$

Şekil 2.6'da genel olarak gerçek örgü ve ters örgü vektörleri arasındaki ilişkiler verilmiştir.



Şekil 2.6. Gerçek örgü ve ters örgü vektörleri

$f(\vec{r})$, \vec{R} ötelemesi altında değişmez kalan bir fiziksel büyüklüğü (yük yoğunluğu, elektron sayı yoğunluğu, manyetik moment yoğunluğu) ifade eden bir fonksiyon olmak üzere $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$ şartını sağlar $f(\vec{r})$ fonksiyonu $e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}}$ düzlem dalgaları cinsinden açılırsa;

$$f(\vec{r}) = \sum_{\text{tüm } \vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} f_{\vec{G}} \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir. Burada \vec{G} ters örgü vektörü, $f_{\vec{G}}$ 'de $f(\vec{r})$ 'nin Fourier dönüşümüdür.

Ters örgünün önemli özelliklerinden birkaçını açıklayalım.

- Gerçek uzayın birim vektörleri olan $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ile tanımlanan her örgünün $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ vektörleriyle verilen bir karşıt örgüsü vardır.
- Eğer $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ortogonal ise $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ de ortogondur.

- Ters örgüdeki her bir örgü vektörü gerçek örgü düzlemine diktir.

$$\begin{aligned}\vec{R} \cdot \vec{G} &= (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) \cdot (m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3) \\ &= 2\pi(n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) = 2\pi N\end{aligned}\quad (2.11)$$

- Ters örgüdeki birim hücrenin hacmi, gerçek örgünün birim hücre hacmi ile ters orantılıdır.

Gerçek örgü hacmi:

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (2.12)$$

Ters örgü hacmi:

$$\Omega_k = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{8\pi^3}{\Omega} \quad (2.13)$$

- Gerçek örgü, kendi ters örgüsünün tersidir [16].

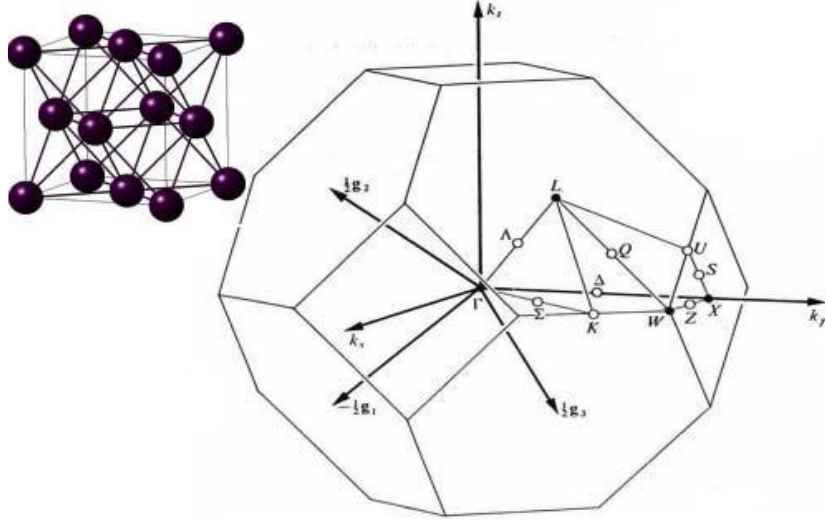
2.4. YÜZEY MERKEZLİ KÜBİK ÖRGÜNÜN BİRİNCİ BRİLLOUİN BÖLGESİ VE YÜKSEK SİMETRİ NOKTALARI

Birinci Brillouin bölgesi, ters örgünün orijininden çizilen ve ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacimdir. Birinci Brillouin bölgesi ters örgüde Wagner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Wagner-Seitz ilkel hücresi, bir örgü noktası ile en yakın komşularını birleştiren çizgileri dik olarak ortalarından kesen çizgilerin oluşturduğu ve yalnızca merkezinde bir örgü noktası içeren yapıdır [8].

Yüzey merkezli kübik örgü için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Yüksek simetri noktaları aynı zamanda gerçek uzayda cisim merkezli kübik örgünün Wagner-Seitz hücresidir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde;

$\Gamma (0, 0, 0)$; $L (1/2, 1/2, 1/2)$; $X (1/2, 0, 1/2)$; $W (1/2, 1/4, 3/4)$; $K (3/8, 3/8, 3/4)$ şeklindedir [17]. İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki temel simetri yönleri ise,

$\Delta = \Gamma - X$ $\Lambda = \Gamma - L$ $\Sigma = \Gamma - K$ doğrultusundadır.



Şekil 2.7. Kartezyen koordinatlarda yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları.

3. TEMEL ÖZELLİKLER

Bu kısımda çalışmada incelenen bazı önemli özellikler ile ilgili kısa bilgiler verilmiştir.

3.1. HACİM MODÜLÜ

Bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılmasıyla malzemenin hacminde meydana gelecek değişime karşı gösterdiği dirence veya bir deformasyon oluşturmak için gerekli enerjinin bir ölçüsüne Hacim Modülü denir. Hacim modülü, bir malzemenin (özellikle kübik kristallerin) teorik ve deneysel açıdan sertliğini temsil eden önemli bir özelliktir. Bir kristalin hacim modülü,

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{X} \quad (3.1)$$

denklemleri ile tanımlanır. Burada X sıkıştırılabilirlik, P basınç ve V ise hacmi temsil eder. Bilindiği üzere entropi mutlak sıfırda sabit olduğundan,

$$\partial \phi = -P \partial V \quad (3.2)$$

termodinamik eşitliğinden faydalanarak,

$$\frac{\partial P}{\partial V} = - \frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \quad (3.3)$$

$$B = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \right) \quad (3.4)$$

eşitlikleri elde edilir. Hacim modülü, kristal malzemenin sertliği ile doğrudan ilişkili olduğundan basınç ile değişimi de önemlidir. Hacim modülünün basınç ile değişimi hacme bağlı olarak,

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial V}{\partial P} \frac{\partial B}{\partial V} \quad (3.5)$$

şeklinde yazılabilir.

Ayrıca katıların hal-denklemleri (EOS) için de hacim modülü önemli bir parametredir. Bunun için incelenen yapı optimize edilir ve farklı hacimlere karşılık gelen toplam enerji değerleri hesaplanır. Hesaplanan toplam enerji ve hacim değerleri Murnaghan hal denklemine [18] fit edilir. Elde edilen hacim-enerji eğrisinin minimum olduğu nokta teorik örgü sabitini verir. Ayrıca hacim modülü ve hacim modülünün birinci türevi hesaplanır. Murnaghan hal denkleminin analitik bir ifadesi,

$$P = \frac{3B(1-X)}{X^2} \exp \left[\left(\frac{3}{2} B' - 1 \right) (1-X) \right] \quad (3.6)$$

biçimindedir. Burada B hacim modülünü, B' hacim modülünün birinci türevini ve X ise,

$$X = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.7)$$

şeklindedir.

3.2. ELASTİK SABİTLER

Bir kristalin elastik sabiti, esneklik uygulanan bir dış zorlanmaya karşı kristalin gösterdiği tepkinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Bu yüzden, elastik sabitlerinin doğru bir şekilde hesaplanmasından elde edilen bilgiler, malzemenin sertliğini, mekaniksel kararlılığını ve yapıyı oluşturan atomların en yakın komşu atomları ile arasında oluşan bağ şiddetleri incelenmek istenildiğinde çok önemli rol oynar. Bir katının sıkışması veya gerilmesi, esneklik sınırı geçilmedikçe katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır.

Birim alan başına uygulanan kuvvet zor (stres) tensörü ile katının şeklinde oluşan değişme zorlanma (strain) matrisi ile ifade edilir [19, 20]. Bu iki matris birbiri ile orantılıdır ve orantı katsayısına esneklik sabiti denir. Bir katının elastik özellikleri ab-initio kuantum mekaniksel yöntemlerle değişik basınç ve sıcaklıklarda hesaplanabilir. Bir kristal malzemenin elastik sabitlerini hesaplamak için, bilinen kristal yapılarından yola çıkılarak ve ab-initio toplam enerji yöntemi kullanılarak değişik metotlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri, kristalin birim hücresinin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak, diğeri ise elastik sabitlerini, zor zorlanma (Hooke Yasası) ilişkisinin orantı katsayısı olarak almaktır.

Kristalde tersinir bir deformasyon meydana geldiğinde, enerji korunumlu olduğundan, uygulanan bir zorun yaptığı iş, kristalin iç enerji artışına eşit olmalıdır. Bu durum Einestein'in "toplam kural" ilkesine göre,

$$dW = \sigma_{ij} d \varepsilon_{ij} = dU = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} d\varepsilon_{ij} \quad (3.8)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu ifadeden,

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.9)$$

olduğu görülür.

Zor zorlanma ilişkisi ile elastik sabit hesabı için; esnekliğin lineer (doğrusal) olduğu kabul edilirse, zor tensörü (σ_{ij}) ile zorlanma tensörü (ε_{ij}) arasındaki ilişki,

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilir. Elastik sabitler, hem zor hem zorlanmada üç gerilme ve üç kayma olmak üzere toplam altı bileşene sahiptir. Zor tensöründeki σ_{ij} indisi kuvvetin yönünü, j indisi ise uygulandığı yüzeyi gösterir.

Zorun büyüklüğü kuvvetin yüzey alanına oranıdır. Zor tensörünün diagonal elemanları kristali germe ya da sıkıştırma eğilimindedir. Bu diagonal elemanlar germe eğiliminde ise pozitif, sıkıştırma eğiliminde ise negatif olur. Negatif bir diagonal eleman basıncı temsil eder. Katıdaki deformasyonlar zorlanma (strain) matrisi ile tanımlanır. Numune zorlandığında madde $r' = r + u$ kadar yer değiştirir. Bir zorlanmış katının farklı kısımları farklı miktarda yer değiştirir. Bu yüzden u yer değiştirmesi maddenin orijinal konumunun fonksiyonudur. u 'nun orijinal koordinatlara göre türevleri zorlanma matrisinin elemanlarını verir. Yani;

$$e_{\alpha\alpha} = \frac{\partial u}{\partial r_\alpha} \quad (3.11)$$

demektir. Bu ifade de $\alpha = x, y, z$ demektir

$$e_{\alpha\beta} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha} \quad (3.12)$$

e_{xx}, e_{yy}, e_{zz} diagonal elemanları katının sıkışmasını veya uzamasını tasvir eder. Diğer elemanlar kesmeleri tasvir eder.

Eş. 3.10 ile verilen ifadeyi ε_{kl} 'ye göre diferansiyelleyip Eş. 3.9'dan elde edilen σ_{ij} yerine konursa,

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.13)$$

elde edilir. Eşitlikte yer alan c esneklik tensörü olup 81 elemanlıdır. Ancak zor (stres) ve zorlanma (strain) tensörleri simetrik olduğundan $c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk}$ yazılabilir; bu durumda c 'nin bağımsız eleman sayısı 36'ya düşer. Ayrıca, elastik deformasyon sırasında yapılan iş, yalnızca strain'in fonksiyonu olduğundan ve alınan mesafeden bağımsız olduğundan,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.14)$$

şeklinde kısmi türevli olarak yazılabilir. Bu sonuç Eş. 3.13 ile birlikte düşünüldüğünde $c_{ijkl} = c_{klij}$ olacağı manasına gelir. Bundan dolayı da c 'nin bağımsız eleman sayısı 21'e düşer. Sistemin simetrisine bağlı olarak, $C_{\alpha\beta}$ 'nin bağımsız eleman sayısı azalır. Örneğin; kübik kristaller için yalnızca üç adet elastik sabit c_{11}, c_{12}, c_{44} olabilir. Bu elemanlarda çoğu kez kısaca 6x6'lık $c_{\alpha\beta}$ matrisi şeklinde gösterilir. Kübik yapı için 6x6'lık $c_{\alpha\beta}$ matris elemanlarını gösterirsek;

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

$$c_{11} = \frac{1}{3}(c_{11} + c_{22} + c_{33}), \quad c_{12} = \frac{1}{3}(c_{12} + c_{23} + c_{31}), \quad c_{44} = \frac{1}{3}(c_{44} + c_{55} + c_{66})$$

elastik sabitleri bu eşitliklerden elde edilebilir [20-22]. $C_{\alpha\beta}$ ile C_{ijkl} arasındaki bağıntılar ise Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. $C_{\alpha\beta}$ ile C_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki Voigt bağıntıları

Tensör notasyon (ij veya kl)	11	22	33	23 veya 32	13 veya 31	12 veya 21
Matris notasyon (α veya β)	1	2	3	4	5	6

Çizelgeye bakıldığında örnek olarak C_{1112} yerine C_{16} alınabilir. Bu bağlantılar kullanılarak Eş. 3.10,

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \quad (3.16)$$

biçiminde yazılır. Burada,

$$\sigma_\alpha = \sigma_{ij} \quad (3.17)$$

$$\varepsilon_\beta = \begin{cases} \varepsilon_{kl}, \beta \in \{1,2,3\}; \\ 2\varepsilon_{kl}, \beta \in \{4,5,6\}. \end{cases} \quad (3.18)$$

bağıntıları geçerlidir. Kübik kristaller için sadece üç tane bağımsız elastik sabiti (C_{11}, C_{12}, C_{44}) olduğundan $C_{\alpha\beta}$ matrisinin özdeğerleri,

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= c_{11} + 2c_{12}, \\ \lambda_2 &= c_{11} - c_{12}, \\ \lambda_3 &= c_{44} \end{aligned} \quad (3.19)$$

özvektörleri de;

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= (\varepsilon_1, \varepsilon_1, \varepsilon_1, 0, 0, 0) \\ \varepsilon_2 &= (\varepsilon_2, \varepsilon_3, -\varepsilon_2, -\varepsilon_3, 0, 0) \\ \varepsilon_3 &= (0, 0, 0, 2\varepsilon_4, 2\varepsilon_5, 2\varepsilon_6) \end{aligned} \quad (3.20)$$

şeklinde olur.

Bir kristalin ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması durumunda yapı mekaniksel olarak kararlıdır. Kübik yapılar için, Born kararlılık kriteri olarak bilinen bu tanıma göre,

$$c_{11} > 0, c_{12} > 0, c_{44} > 0, c_{12} > c_{44}, c_{11} + 2c_{12} > 0 \text{ ve } c_{11} - c_{12} > 0 \quad (3.21)$$

olmalıdır [23]. Hacim (B), shear (kayma $C = C_{44}$ ve tetragonal shear $C' = \frac{c_{11}-c_{12}}{2}$) modüllerinin hepsi pozitifdir. Genel olarak $B > C' > C$ dir. Tetragonal shear (c') modülü, hacim-korunumlu (volume conserving) tetragonal shear zorlanması altında

kristalin gösterdiği tepkinin bir ölçüsüdür. Sertlik ölçüsünü belirleyen en önemli parametre, C (shear modülü)'dir. Bir malzemenin sertliği, onun yüzeyi üzerine başka bir malzemenin gerginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.

Bu çalışmada yapıların elastik sabitlerinin hesaplanmasında kristalin birim hücrenin hacmini koruyacak biçimde belirli ve küçük bir deformasyon uygulanmış ve enerjideki değişimden yararlanılarak elastik sabitler hesaplanmıştır. Bir zorlanma (strain) uygulanan kristalin toplam elastik enerjisi;

$$\Delta E = E_{top} - E_0 = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (3.22)$$

eşitliğiyle ifade edilir [24,25]. Burada ΔE , $e=(e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ ise strainden kaynaklanan enerji artışıdır. V ise birim hücrenin deformasyona uğramamış durumdaki hacmidir. C : elastik sabitleri matrisidir. Bir kübik sistem üç bağımsız elastik sabitine (c_{11}, c_{12}, c_{44}) sahip olduğu için, kübik sistemin ilkel örgü vektörleri;

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & a/2 & a/2 \\ a/2 & 0 & a/2 \\ a/2 & a/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

matrisi ile ifade edilir. Buradaki a örgü sabitidir. İlkel hücre vektörleri $a_i (i = 1,2,3, \dots)$ bir zorlanma altında,

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} * (I + \varepsilon) \quad (3.24)$$

eşitliği ile tanımlanan a_1, a_2, a_3 vektörleri ile yer değiştirir. Burada I birim matrisi, ε ise;

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

eşitliği ile verilen zorlanma matrisidir. Kristale ortorombik bir zorlanma $e = \delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0$ uygulandığında,

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C'\delta^2 + 0(\delta^3) \quad (3.26)$$

biçiminde verilir. Burada,

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (3.27)$$

ile verilen Shear (kayma) modülüdür. Eş. 3.26 ile beraber

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.28)$$

eşitliği de kullanılarak c_{11} ve c_{12} hesaplanır. Buna benzer biçimde bir tri-axial shear zorlanması $e = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta)$ uygulandığı zaman,

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2}C_{44}\delta^2 \quad (3.29)$$

ifadesinden de c_{44} hesaplanabilir. Sabit basınç altında yapıya $(\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$ zorlanması uygulanırsa hacim modülü (B),

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2}B\delta^2 \quad (3.30)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Ayrıca c_{11} ve c_{12}

$$C_{11} = \frac{3B - 4C'}{3} \quad (3.31)$$

$$C_{12} = \frac{3B - 2C'}{3} \quad (3.32)$$

eşitliklerinden de hesaplanabilir. Elastik sabitlerin hesaplanacağı başka bir yöntem ise hacmi koruyan zorlanma matrislerinin kullanılmasıdır [24, 26]. Bu hesaplamada, farklı zorlanmalara (δ) (0,01; 0,02; 0,03;...) karşılık gelen $\frac{\Delta E}{V}$ değişimi hesaplanır. Bu değişimin δ^2 'ye göre grafiği çizilir. Bu grafikten yola çıkılarak doğrunun eğimi ve yukarıda verilen eşitlikler kullanılarak elastik sabitler hesaplanır.

Katıların elastik özellikleri, atomlar arası potansiyeller, hal denklemleri, fonon spektrumları gibi birçok temel katıhal olayları arasında ilişki kurar. Hatta, bunlar, spesifik ısı, termal genişleme, Debye sıcaklığı ve Grüneisen sabiti ile de ilişkilidir. Elastik sabitlerinin bilinmesi, bir katının mekanik özellikleri ile ilgili birçok pratik uygulamaların temelidir. Bu uygulamalardan bazıları, bir dış (harici) yük altındaki davranış, termoelastik stres, iç zorlanma (internal strain), ses hızları ve kırılma tokluğu olarak sayılabilir [27].

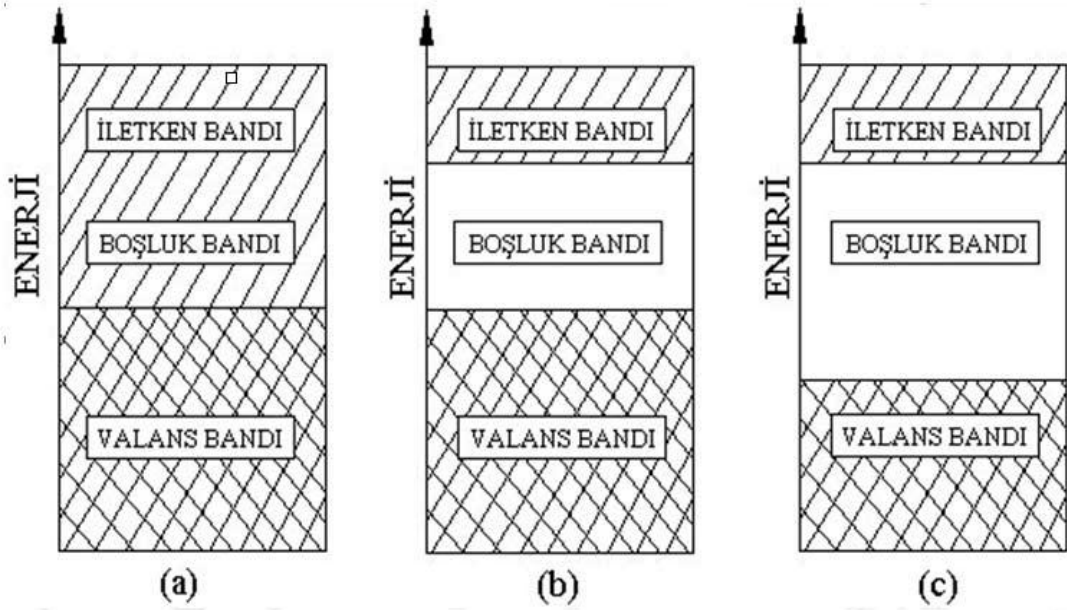
3.3. ELEKTRONİK BANT YAPISI

Bir kristaldeki bant yapısı periyodik iyon potansiyelleri ile bant elektronları arasındaki etkileşme ile açıklanır [28].

İki atomun bir araya gelerek bir molekül oluşturması esnasında atomlar birbirlerinden uzakta iken bir atoma ait olan elektron yörüngelerden yalnızca birinde bulunabilir. Elektron her iki atomda da aynı yörüngede olduğunda bu yörüngede iki kez katlı yani aynı enerjiye sahip iki dalga fonksiyonu bulunur.

Atomlar birbirlerine yaklaşır elektron dağılımları örtüşmeye başladığında bu iki dalga fonksiyonunun katlılığı ortadan kaybolur ve enerjileri farklı iki seviyede meydana getirir. Birbirinden uzakta üç atom varken, her atomik seviye üç kez katlı

yani aynı enerjili üç dalga fonksiyonuna sahip olur. Atomlar birbirlerine yaklaştırıldığında bu üç kez katlı seviyeler birbirinden ayrılır ve enerjileri farklı üç durum meydana gelir. Bu birbirinden uzakta olan N atomlu bir sistem için genelleştirilirse her bir elektron düzeyi N kez katlı olur ve atomlar birbirlerine yaklaştığında katlı enerjiler birbirinden ayrılarak sonlu bir enerji aralığına yayılır. Atomlar arası uzaklık büyükken N kez katlı olan bir atomik seviye, enerjileri farklı N tane sayıda seviyeye ayrılır. Sık aralıklarla dizilmiş bu N sayıda enerji seviyesi takımına enerji bandı denir [28].



Şekil 3.1. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri: **(a)** iletken, **(b)** yarı iletken, **(c)** yalıtkan.

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi metallerde Fermi enerjisi (E_F) izinli bir bant içinde bulunur ve iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki boşluk yani yasak enerji aralığı hemen hemen yok denecek kadar küçüktür. Bundan dolayı elektriksel iletkenlikleri oldukça yüksektir. Yalıtkanlarda ise valans bandı elektronlar tarafından tamamiyle doldurulmuş olup bunun üzerindeki iletkenlik bandı tamamen boştur. Bu iki bant birbirinden mertebesi 8-9 eV veya daha fazla olan bir E_g yasak enerji aralığı ile ayrılmıştır. E_F bu yasak enerji aralığında yer alır. Yalıtkanlarda bir elektronun yakınından geçebileceği izinli bir enerji seviyesi olmadığı için elektrik iletkenliği göstermezler. Metallerde ise birçok izinli durum bulunduğu için metaller elektrik iletkenliği gösterirler. Bir yarıiletkenin bant yapısı yalıtkanın bant yapısıyla aynı

olmasına rağmen yasak enerji aralığı (0,15 - 4,7 eV) daha küçüktür. Bu yüzden valans bandından iletkenlik bandına elektron geçişi olabilir. Böylece elektron iletkenlik bandında birçok izinli enerji seviyesine sahip olduğunda yarıiletken elektriksel olarak iletken olur.

Bir kristalin bant yapısı, o malzemenin;

- Elektronik iletkenlik
- Optik özellikler (renkler dahil)
- Elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal distorsiyonlar (bozulmalar)
- Mekanik ve manyetik özellikler
- Katalitik aktivite (catalytic activity)

gibi elektronik, optik ve diğer birçok özelliğinin belirlenmesinde önemli rol oynar.

3.4. DURUM YOĞUNLUĞU

Basit bir kristal yapıda, birinci Brillouin bölgesinde seçilen \vec{k} dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu durum yoğunluğu eğrisi (DOS) gösterir.

$$g(\omega) = \frac{1}{n d \Delta\omega} \sum_{j,k} \delta\Delta\omega(\omega - \omega(k, j)) \quad (3.33)$$

ifadesinden elde edilebilir. Burada,

$$\delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{cases} 1, & \frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2} \text{ ise} \\ 0, & \text{diğer durumlarda} \end{cases} \quad (3.34)$$

şeklindedir.

$\omega(k, j)$; \vec{k} dalga vektörleri için fonon frekansları, j fonon modu, d dinamik matrisin boyutu, n ise dalga vektörlerinin sayısıdır. Toplama işlemi tüm \vec{k} dalga vektörleri üzerinden yapılır. Hesaplamalar sonucunda frekans farkının sabit kaldığı

noktalarda pikler meydana gelir. Bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını verir.

3.5. FONONLAR VE İKİ ATOMLU ÖRGÜDE ÖRGÜ TİTREŞİMLERİ

Fononların titreşim özelliklerinin ve enerjilerinin incelenmesi katıhal fiziği için son derece önemlidir. Isı sıçması, ısı iletimi, ısıl genleşme ve elektron-fonon etkileşimi gibi özellikler fononlar ile doğrudan ilgilidir. Örgü titreşimlerinin enerji kuantumuna elektromanyetik dalgadaki fotona benzer olarak fonon adı verilir. Bir örgü dalgasının enerjisi $\hbar\omega$ ile ifade edilir [28]. Fononların enerjileri $\hbar\omega$ katları şeklinde değişir. Kristallerdeki elastik dalgalar fononlardan oluşur. Fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklardır. Bu nedenle aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda fonon bulunabilir [28]. Fononların ortalama doluluk sayısı olarak adlandırılan $\langle n(q, k) \rangle$ da; \vec{k} modundaki \vec{q} dalga vektörlü ortalama fonon sayısı şeklinde gösterilmektedir. Buna göre; $\langle n(q, k) \rangle = \left(\left[\exp \left(\hbar_k \omega / k_B T \right) \right] - 1 \right)^{-1}$ şeklinde ifade edilir. Bir fononun enerjisi; ω açısal frekanslı elastik bir titreşim modu için $\hbar\omega$ momentumu ise $\hbar k$ dir. Bu $\hbar k$ momentumuna fononun kristal momentumu denir [29].

3.6. KRİSTALLERİN ÜÇ BOYUTTA ÖRGÜ TİTREŞİMLERİ

Fonon dispersiyon bağıntıları, denge konumundaki atomların klasik hareket denkleminin çözülmesiyle bulunur. Birim hücresinde n atom bulunan, N tane hücrenin üç boyutlu bir kristali oluşturduğu göz önüne alınırsa, kristal içindeki i . atomun konumu

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \vec{r}_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (3.35)$$

olarak verilir. Her bir birim hücre; \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 olmak üzere baz vektörleri cinsinden lineer bağımsız vektörler olarak tanımlanır. $l = (0,0,0)$ orjin olmak üzere, örgü vektörü \vec{R}_L , $(\{\vec{a}_1\})$ baz vektörleri cinsinden)

$$\vec{R}_L = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad L = \{n_1, n_2, n_3\} \quad (3.36)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada n'ler tamsayı ve birim hücre içindeki i . atomun konumu ise

$$\vec{r}_i = x_1^i \vec{a}_1 + x_2^i \vec{a}_2 + x_3^i \vec{a}_3 \quad 0 \leq x_i^i < 1 \quad (3.37)$$

dir. Harmonik yaklaşımda, denge konumundan itibaren küçük yer değiştirmeler hesaba katılır. Bu yüzden kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi, yer değiştirmelerin bir fonksiyonu olarak yazılabilir. Yer değiştirme;

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_{L,i} + \vec{u}_i(\vec{R}_L) \quad (3.38)$$

şeklinde verilir. Kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi Taylor serisine açılıp 2. dereceye kadar olan terimler dikkate alınır

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{ij} \vec{u}_i(\vec{R}_L) \cdot C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L) \cdot \vec{u}_j(\vec{R}_L) + \sigma(u^3) \quad (3.39)$$

elde edilir. Burada $C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L)$ katsayıları atomlar arası kuvvet sabitleridir.

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L) = \left. \frac{d\varepsilon}{dU_{\alpha i}(R_L)} \right|_0 \quad (3.40)$$

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L) = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}_L) \partial u_{\beta j}(\vec{R}'_L)} \right|_0 \quad (3.41)$$

eşitliği ile verilir. Eş. 3.41'deki ikinci türev denge konumunda hesaplanmaktadır. Eş. 3.39'da $\partial u_{\alpha i}(\vec{R}_L)$ ' ye göre türevi, \vec{R}_i konumundaki bir atomun üzerine etkileyen kuvvete eşittir;

$$\vec{F}_i(\vec{R}) = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial u_i(\vec{R})} = -\sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L) \cdot \vec{u}_j(\vec{R}'_L) + \sigma(u^2) \quad (3.42)$$

Eş. 3.41 ile verilen atomik kuvvet sabitleri bağımsız nicelikler olmadığı gibi, kristalin simetri özelliklerinden dolayı birbirleriyle ilişki içindedir. Özellikle kristalin öteleme simetrisine sahip olması nedeniyle kuvvet sabitleri sadece $\vec{R} - \vec{R}'$ farkına bağlıdır. Bu ilişki,

$$\sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R} - \vec{R}') = 0 \quad (3.43)$$

şeklinde verilir. Son eşitlik kristalin öteleme simetrisi altında potansiyel enerjisinin değişmeyeceğini ifade eder. Eş. 3.42' ye göre klasik hareket denklemi,

$$M_i \ddot{u}_i(\vec{R}) = -\sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R} - \vec{R}') \cdot u_j(\vec{R}') \quad (3.44)$$

şeklindedir. Eş.3.44'ün çözümü

$$u_i(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R} - i\omega t} \quad (3.45)$$

formunda yazılabilir ve \vec{q} 'nin izinli değerleri Born-Von Karman periyodik sınır şartlarına göre seçilir. Eş.3.44' de, Eş. 3.45 kullanılırsa

$$\omega^2 u_i = \sum_{R',j} \tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) \cdot u_j \quad (3.46)$$

sonucu elde edilir. Burada farklı bir Fourier dönüşümü tanımlanabilir:

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_R C_{i,j}(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (3.47)$$

$3n \times 3n$ boyutunda olan $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ matrisine, kristalin dinamik matrisi denir. Bu matris aynı zamanda

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = (\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^*)^T \quad (3.48)$$

$$\tilde{D}_{i,j}(-\vec{q}) = \tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^* \quad (3.49)$$

hermitik özellik gösterir [30]. Eş.3.46'nın öz değer problemi Brillouin bölgesinde her bir \vec{q} noktasındaki ω^2 için, $3n$ çözüme sahiptir ve $\omega_m^2(\vec{q})$ ile gösterilir. Burada $m=1,2,\dots,n$ 'dir ve $\omega_m^2(\vec{q})$ fonksiyonunun dalları olarak ifade edilir. $\omega = \omega_m(\vec{q})$ eşitliği dağılım (dispersiyon) bağıntısı olarak bilinir. $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ matrisinin hermitik olması nedeniyle $u_{i,q}^m$, özvektörleri ortanormallik ve kapalılık bağıntılarını,

$$\sum_i u_{i,q}^m * u_{i,q}^{m'} = \delta_{mm'} \quad (3.50)$$

$$\sum_i (u_{\alpha i,q}^m) * u_{\alpha' j,q}^m = \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (3.51)$$

sağlayacak olanlardan seçilirler [31].

3.7. LİNEER TEPKİ VE ÖRGÜ DİNAMİĞİ

Harmonik kuvvet sabitleri, kristallerin statik, lineer ve elektronik tepkisiyle belirlenir [32,33]. Dolayısıyla, adyabatik yaklaşımda örgü bozukluğu, elektron üzerine etkileyen statik bir pertürbasyon olarak görülebilir. Bu Hellmann-Feynman teoreminin [34,35] basit bir uygulamasıdır. Amaç, bir dış statik pertürbasyonun uygulaması üzerinde elektron yoğunluğunun lineer değişimi, pertürbasyonda ikinci dereceden değişimini göstermesi içindir [36].

Bir kristal yapı içerisinde elektron üzerine etkileyen bir dış potansiyel ($V_{\vec{\lambda}}$), $\vec{\lambda} \equiv (\lambda_i)$ parametrelerinin sürekli bir fonksiyonu olarak düşünülürse, Hellmann-

Feynman teoremi, $\vec{\lambda}$ dış parametrelerinin bir fonksiyonu olarak kuvveti, $V_{\vec{\lambda}}$ 'nın türevinin temel durum beklenen değeriyle verilmesini ifade eder;

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int n_{\vec{\lambda}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \quad (3.52)$$

Burada $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$ elektron temel durum enerjisi, $n_{\vec{\lambda}}$ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Toplam enerjideki değişimler Eş.3.52'den elde edilir. Bu denklemi Taylor serisine açtığımızda, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int \left(n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + \sum_j \frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\vec{r}) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \right) d\vec{r} + \sigma(\vec{\lambda}^2) \quad (3.53)$$

yukarıdaki denklemdeki türevlerin hepsi $\vec{\lambda} = 0$ 'da hesaplanarak, integralinin alınması sonucunda aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\vec{\lambda}} &= \varepsilon_0 + \sum_i \lambda_i \int n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left(\frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \right) d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.54)$$

Kullandığımız $\vec{\lambda}$ parametreleri, $u_{\alpha i}(\vec{R})$ şeklinde gösterilen iyon yer değiştirmelerini ifade eder. Böylece $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$ enerjisinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisi ile ilişkilidir ve bu ilişki aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} = C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R} + \vec{R}') = C_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{R} + \vec{R}') + C_{\alpha i, \beta j}^{el}(\vec{R} + \vec{R}') \quad (3.55)$$

Buradaki ilk terim, kuvvet sabitlerine olan iyonik katkıdır ve sistemin toplam enerjisinin iyon-iyon katkısının ikinci türevine,

$$C_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{R} + \vec{R}') = \frac{\partial^2 \varepsilon_{iyon-iyon}}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \quad (3.56)$$

eşittir. Burada, son yazdığımız denklemdeki $\varepsilon_{iyon-iyon}$ terimi:

$$\varepsilon_{iyon-iyon} = \sum_{i,j} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R} + \tau_i + \vec{R}' - \tau_j|} \quad (3.57)$$

şeklinde verilir. Denklemdeki eZ_i hücre içindeki i . iyonun valans yüküdür. Sonlu sistemler için $\varepsilon_{iyon-iyon}$ teriminin değerlendirilmesi problem oluşturmaz. Buna karşın sonsuz bir kristal için Eş.3.57'nin toplamı yakınsamaz. Benzer durumlar elektron-iyon ve elektron-elektron etkileşme terimlerinde de vardır. Ancak kristalin yük nötrlüğü nedeniyle bu gibi problemler göz ardı edilmektedir. Tekil olmayan $\varepsilon_{iyon-iyon}$ ifadesi Ewald yöntemiyle değerlendirilir. Kuvvet sabitlerine elektronik katkı,

$$C_{\alpha i, \beta j}^{el}(\vec{R} - \vec{R}') = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r}) \partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \right) d\vec{r} \quad (3.58)$$

şeklinde verilir. Burada $V_{iyon}(\vec{r})$ elektronlar üzerine etkileyen sanki (iyonik)

$$V_{iyon}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, i} v_i(\vec{r} - \vec{R} - \tau_i) \quad (3.59)$$

potansiyeldir. Eş.3.58'deki $\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})}$; \vec{R} 'deki birim hücre içinde bulunan i .iyonun α -yönündeki yer değiştirmesine olan elektron yoğunluk tepkisidir. Kuvvet sabitlerinin matrisi ters uzayda

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}(\vec{q}) \quad (3.60)$$

olarak verilir. Bu eşitlikteki N kristal içindeki birim hücrelerin sayısıdır. İyonik katkı için verilen

$$C_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{g}, \vec{q}+\vec{g} \neq 0} \frac{e^{-\frac{(\vec{q}+\vec{g})^2}{4\eta}}}{(\vec{q}+\vec{g})^2} Z_i Z_j e^{i(\vec{q}+\vec{g}) \cdot (\tau_i - \tau_j)} (q_\alpha - G_\alpha)(q_\beta - G_\beta) - \frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{e^{-\frac{\vec{g}^2}{4\eta}}}{\vec{g}^2} \left[Z_i \sum_l Z_l e^{i\vec{g} \cdot (\tau_i - \tau_l)} G_\alpha G_\beta \right] \delta_{ij} \quad (3.61)$$

eşitliğinde η , Ewald enerjisinde gerçek uzay teriminin ihmal edilmesine izin vermek için yeterince büyük seçilen bir parametredir. $\tilde{C}(\vec{q})$ 'ya elektronik katkı,

$$C_{\alpha i, \beta j}^{el}(\vec{q}) = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}} \right) * \left(\frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta j \vec{q}}} \right) d\vec{r} + \delta_{ij} \int \left(n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}=0} \partial u_{\beta j \vec{q}=0}} \right) d\vec{r} \quad (3.62)$$

ifadesi ile verilir. Burada $\frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}}$ terimi dış iyonik potansiyelin, örgü bozulmasına göre lineer değişimidir.

$$u_{\alpha i}(\vec{R}) = u_{\alpha i \vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (3.63)$$

olmak üzere; $\frac{\partial n}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}}$ ifadesi, elektron yoğunluğunun değişimini tanımlar. Eş. 3.62 örgü bozulmalarına karşı elektron yoğunluğunun tepkisini gösterir ve kristalin harmonik kuvvet sabitlerini hesaplamayı sağlar. Fonon frekansları dinamik matrisin köşe genişletilmesiyle

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{\tilde{C}_{i,j}(\vec{q})}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (3.64)$$

elde edilir. Burada M iyonik kütedir [31].

3.8. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İÇİNDE LİNEER TEPKİ

$V_{iyon}(\vec{r})$ iyonik bir potansiyel ile karakterize edilmiş kristal için Kohn-Sham denklemlerinin çözüldüğünü düşünelim. $V_{iyon}(\vec{r})$ periyodik bir \vec{q} ile verilen $\Delta V_{bare}^{\vec{q}}(\vec{r})$ pertürbasyon terimine eklenir. Öz-uyum potansiyeli $V_{SCF} \rightarrow V_{SCF} + \Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$ şeklinde verilebilir. Bu durumda eğer $\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r})$ bilinirse Δn elektron yoğunluğunun lineer değişimi birinci dereceden pertürbasyon teorisiyle

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} \rangle \langle \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} | \nabla V_{SCF}^{\vec{q}} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle}{\epsilon_{v,\vec{k}} - \epsilon_{c,\vec{k}+\vec{q}}} \quad (3.65)$$

elde edilir. Burada $\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G})$ ifadesi $\Delta n(\vec{r})$ 'nin Fourier dönüşümü, Ω birim hücrenin hacmini, v ve c sırasıyla valans ve iletkenlik bandını ifade eder. Toplama ise birinci Brillouin bölgesindeki bütün \vec{k} 'lar üzerindedir. Burada valans ve iletkenlik bantları bir yasak enerji aralığı ile birbirlerinden ayrılmıştır. Diğer bir deyişle eğer Δn bilinirse,

$$\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) = \Delta V_{bare}^{\vec{q}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\psi_{v,\vec{k}}\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \Delta n(\vec{r}) \left[\frac{dV_{at-e}}{dn} \right]_{n=n_0(\vec{r})} \quad (3.66)$$

şeklinde yazılabilir. Burada n_0 pertürbe olmamış elektron yoğunluğudur. Eş. 3.65 ve Eş. 3.66 bir sistemin formudur ve iteratif olarak çözülebilir.

Verilen \vec{q} 'nun pertürbasyonuna karşı lineer tepki sadece $(\vec{q} + \vec{G})$ dalga vektörünün Fourier bileşenlerini içerir. Hesaplamalarda kolaylık için Eş. 3.65'in iletim bantları üzeri toplamından kaçınılmak istenir. Dolayısıyla Eş. 3.65 tekrar düzenlenirse

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c G(\epsilon_{v,\vec{k}}) P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) | \psi_{v,\vec{k}} \rangle \quad (3.67)$$

elde edilir. Burada P_c , iletkenlik durumu üzerindeki iz düşüm dür. $G(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - H_{SCF}}$ ise pertürbe edilmemiş sistemin tek-elektron Green fonksiyonudur. $\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$ ifadesi yerel olmayan bir operatör olduğu durumlarda Eş. 3.67,

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_v \langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c | \Delta \psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} \rangle \quad (3.68)$$

şekline dönüşür. Burada $\Delta \psi_{v,\vec{k}+\vec{q}}$ lineer sistemin çözümüdür.

$$(\varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF}) | \psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} \rangle = P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle \quad (3.69)$$

Eş. 3.69 ile verilen lineer sistem, $|\varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF}|$ determinantının yok olması nedeniyle sonsuz çözüm içerir [31].

3.9. FONON FREKANSLARININ DURUM YOĞUNLUKLARININ HESAPLANMASI

Durum yoğunluğu, bir kristal yapıda birinci Brillouin bölgesinde seçilen \vec{q} dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu gösterir. Bu her frekansın durum yoğunluklarını gösteren eğrilerin bulunduğu bir grafikte ifade edilir. Hesaplamalarda öncelikle mümkün olduğu kadar çok sayıda fonon frekansının belirlenmesi gerekir [37]. Daha sonra,

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \delta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (3.70)$$

denklemini kullanılarak durum yoğunluğu hesaplanır. Burada $\rho(\omega)$ durum yoğunluğu, N_0 kristaldeki birim hücre sayısı ve Ω_c ise birim hücre hacmidir. Yukarıda verilen denklem ile fonon dağılımından durum yoğunluğunu hesaplayabilmek için aşağıdaki şekilde bir deneme fonksiyonunu kullanmak uygundur.

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \theta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (3.71)$$

Bu ifadede hesaplanan frekans farkı $|\omega - \omega(\vec{q})| \leq \frac{\Delta\omega}{2}$ ise $\theta = 1$ olur; diğer durumlarda ise sıfırdır. Burada $\Delta\omega \approx 0,005\text{THz}$ olarak alınır. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapıldığı için uzun zaman alır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur. Bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir [37].

4. KURAMSAL TEMELLER

4.1. ETKİLEŞME HALİNDEKİ ELEKTRONLAR VE ÇEKİRDEK SİSTEMİ İÇİN TEMEL EŞİTLİKLER

4.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşım, 1920’li yıllarda Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiş olup günümüzde de kullanılmaktadır [38].

Born-Oppenheimer yaklaşımı temelde elektronun kütlesinin çekirdeğin kütlesinden çok daha hafif olduğunu ve bu yüzden çekirdeğin hareketinin, elektronun hareketinden çok daha yavaş olduğunu ifade eder. Dolayısıyla çekirdek, belli bir konumda hareketsiz olarak kabul edilebilir. Yani çok parçacıklı sistemde sadece elektronların hareketi incelenir. Born-Oppenheimer yaklaşımında; çekirdeğin kinetik enerjisi sıfır kabul edilir. Ayrıca çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşmesi sabit düşünülebilir (son terim). Born-Oppenheimer yaklaşımında dalga fonksiyonu

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})\chi(\{\vec{R}_I\}) \quad (4.1)$$

haline dönüşür. Burada $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ elektronik dalga fonksiyonunu ve $\chi(\{\vec{R}_I\})$ nükleer dalga fonksiyonunu ifade eder. $\psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\})$ parametrik bağımlılığı, çekirdeklerin tek düzen içinde sabitlenmiş ve taban seviyede olan elektronların bu statik potansiyel içinde hareket ettiğini ifade eder [28].

Böylece sistemin hamiltoniyen ifadesi,

$$H_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{\vec{r}_i - \vec{R}_I} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{1}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \quad (4.2)$$

şekline dönüşür. Bu ifade, N_e tane elektronun N_i tane çekirdeğin bölgesindeki hareketini tanımlar. Burada elektronik hamiltoniyeni de içine alan Schrödinger denkleminin çözümü;

$$H_e \psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) = E_e(\{\vec{R}_I\}) \psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) \quad (4.3)$$

şeklinde olur. Eş.4.3'deki $\psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\})$ elektronik dalga fonksiyonudur. Buradan ortalama bir elektron alanında hareket eden bir çekirdeğin hamiltoniyeni,

$$(T_n + E_e(\vec{R})) \Phi(\vec{R}) = E \Phi(\vec{R}) \quad (4.4)$$

biçiminde olan Schrödinger denklemi çözülerek,

$$\begin{aligned} H_{nuc} &= - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \left\langle - \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle \\ &\quad + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} \\ &= - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_e(\{\vec{R}_I\}) \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} \end{aligned} \quad (4.5)$$

şeklini alır. Toplam enerji $E_{top}(\{\vec{R}_I\})$, çekirdeklerin itme kuvvetini de kapsayan

$$E_{top}(\{\vec{R}_I\}) = E_e(\vec{R}) \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} \quad (4.6)$$

bir ifadedir. Potansiyel enerji yüzeyini bu fonksiyon oluşturur. Nükleer Schrödinger denklemi,

$$H_{nuc} \chi(\{\vec{R}_I\}) = E \chi(\{\vec{R}_I\}) \quad (4.7)$$

ile gösterilir.

Nükleer Schrödinger denkleminin çözümleri, dönme, titreşim ve çekirdeklerin dönüşümlerini tanımlar. Burada E elektronik, titreşim, dönme ve geçiş enerjilerini içerir. Yarıiletkenlerde Born-Oppenheimer yaklaşımı, iyonik titreşim frekanslarının kısmen $10^{13} s^{-1}$ den küçük olduğu kabul eder.

Yarıiletkenlerde uyarılmış elektronlar için gerekli enerji onun temel bant aralığına eşittir. Örnek olarak; yarıiletkenlerde elektronik hareketin frekansı $10^{15} s^{-1}$ mertebesinde olabilmesi için bant aralığı 1 eV alınmalıdır [39]. Sonuç olarak elektronlar iyonların hareketine aniden tepki gösterebilirler, buradan iyonların hareketinin neredeyse durağan olduğu sonucuna varılır.

Born-Oppenheimer yaklaşımı yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, her zaman geçerli olmayabilir. Uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda fark edemez ve böylece çekirdek ile elektronun hareketleri birbirinden ayırt edilemez, bu durumda yaklaşım geçersiz olur [40]. Eş.4.4'de tanımlanan elektronik yapı çözümü için birçok farklı yaklaşım kullanılır. Örneğin kuantum kimyasında kullanılan çok yaygın yaklaşımlardan bir tanesi Hartree-Fock yaklaşımıdır. Bu yaklaşımın avantajı; tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki ilişkiyi göz önüne almaz [41].

4.1.2. Hartree ve Hartree Fock Yaklaşımı

Bu yaklaşımda temel değişken olarak dalga fonksiyonu kullanılmaktadır. Hartree Teorisi ve Hartree-Fock Teorisi bu yaklaşımının temelini oluşturur [41].

Hartree yaklaşımı: Katı içindeki elektronların tamamıyla kuantum mekaniksel davranışını açıklamak için, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak kural gereğidir. Prensip olarak bu, zamandan bağımsız Schrödinger

denkleminde elde edilebilir. Fakat pratikte potansiyel, katı içindeki diğer elektronların davranışlarıyla belirlenir. Gerçekte birbirlerine yakın elektronlar, uzak olan elektronlardan daha güçlü etkileşmeler içindedir. Tüm elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek için aynı anda 10²³ civarında diferansiyel denklemleri çözmek gerekir. Günümüzde bu tür hesaplamalar bilgisayarların kapasitesinden oldukça yüksektir fakat gelecekte bu problem çözülebilir görünmektedir. Problemi çözmek için ilk adım Hartree tarafından atılmıştır [42]. Hartree çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretmiştir. Homojen, değişmeyen bir sistem içinde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir. Bu varsayımın yapılmasıyla değişim (varyasyon) ilkelerini kullanmak mümkün olmaktadır. Toplam enerjiyi minimize eden parametreler aynı zamanda sistemin taban durum özelliklerini oldukça doğru bir şekilde açıklayan parametre değerlerinin bir setidir. Hartree, değişim metodunu kullanarak çok-elektronlu sistemin Hamiltonyen denklemini ifade etti [38]. N-elektronlu sistem için, N tane denklem vardır. N tek-elektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine oldukça benzer. Diğer elektronların hareketi sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasına yakından bağlıdır. Bu önemli faktör her bir elektronu tek parçacık olarak ayırmaya imkan verir. Dolayısıyla Hartree yaklaşımı, kristal içindeki elektronlar için yaklaşık olarak tek parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplamamıza izin verir ve böylece diğer ilgili özelliklerde hesaplanabilir. Fakat Hartree yaklaşımı; nötral homojen bir sistemde katı içindeki elektronları tutan bağlanma enerjileri olmayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar vermez. Aynı zamanda bu ifade elektronları katılardan koparmak için, onlara sonlu bir enerji verilmesi gerektiğini ispat eden deneysel bulgularla ters düşer.

Pauli dışarılama ilkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki fermiyon bulunamaz. Bu ilke açıkça, aynı kuantum setlerine sahip özdeş fermiyon çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder. Matematiksel olarak Pauli dışarılama ilkesi, parçacık çiftlerinin değiş-tokuşu sırasında antisimetrik olan dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır. Fermiyonların değiş-tokuş işlemi sırasında sadece işaretleri değişir. Hartree dalga fonksiyonları antisimetrikten ziyade simetrik bir özelliktedir. Yani Hartree yaklaşımı, Pauli dışarılama ilkesini ihmal eder. Hartree

yaklaşımında çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır [43, 44]. Bu durumda dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \prod \quad (4.8)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) \quad (4.9)$$

şeklinde ifade edilir. Burada i . elektrona etki eden potansiyel,

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (4.10)$$

eşitliği ile verilir. Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamıdır. Eş. 4.8'den yararlanarak V_{iyon} ve $V_{Hartree}$ potansiyelleri,

$$V_{iyon}(\vec{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|} \quad (4.11)$$

$$V_H(\vec{r}) = - \int d\vec{r}' \frac{r(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (4.12)$$

şeklinde elde edilir. i . elektrona etkileyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi,

$$n(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (4.13)$$

şeklinde verilir.

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (4.14)$$

şeklinde ifade edilen Hamiltonyen'in Eş. 4.9 ile alınan beklenen değerini (toplam enerjiyi) en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklem,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{iyon}}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (4.15)$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 4.15, orbitaller için öz uyumlu çözüldüğünde Eş. 4.9 ile sistemin dalga fonksiyonu elde edilmiş olacaktır. Hartree yaklaşımında değiş-tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için günümüzde oldukça az kullanılmaktadır.

Hartree-Fock (HF) yaklaşımı: Hartree-Fock yaklaşımı antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak tek-elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree teorisinden daha iyi ifade etti [42]. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşıktır. Fakat bu fonksiyon Slater determinantı ile tanımlanabilir. Bu önerinin başlamasıyla değişim ilkesi boyunca sistem için, Hamiltonyen denklemini açıklamak tekrar mümkün hale geldi. Burada bir elektronla, ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlayan Hartree potansiyeli vardır. Elektronlara etki eden bu potansiyele değiş-tokuş potansiyeli adı verilir. Antisimetrik dalga fonksiyonu kullanan değiş-tokuş potansiyeli doğrudan Pauli dışarlama ilkesiyle ilgilidir ve bu potansiyel yüksüz bir homojen sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine katkıda bulunur. Böylece Hartree teorisinin başlıca yetersizliği düzeltilmiş olur. Fakat Hartree-Fock teorisi fiziğin bazı dallarının ihmal edildiği basit durumlarda Hartree teorisinden daha kötü sonuçlar verir. Bir yere kadar değiş-tokuş etkisi ihmal edilirse o zaman Hartree teorisini kullanmak daha uygun sonuçlar verir.

Yukarıdaki iki metot katı içindeki elektronların çok-cisim problemini çözmede başarılı olmasalar da iki önemli fiziksel işlemi (değiş-tokuş ve korelasyon) açıkladılar. Hartree-Fock yaklaşımı aynı zamanda, “öz-uyum alanı” metodu (SCF), (Self Consistent Field) olarak bilinir [42]. Bu yaklaşım kısaca özetlenirse;

1. Sistem içindeki tüm elektronlar, yaklaşık orbitallerin bir setiyle tanımlanır.

2. Bir elektron seçilir ve potansiyel diğer elektronların dağılımının sabit olarak alınmasıyla hesaplanır.
3. Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözülür ki bu onun için yeni bir orbital verir.
4. İşlem sistem içindeki diğer tüm elektronlar için tekrarlanır. Burada potansiyel kaynağı olarak sabitlenmiş orbitaller içindeki elektronların hareketi kullanılır.
5. Bir döngünün sonunda başlangıç setinden yeni orbitaller vardır.
6. İşlemler orbitaller içinde değişim olmadığı veya çok küçük olduğu duruma kadar tekrar edilir.

Hartree-Fock yaklaşımı etkileşmeyen elektron orbitallerine karşı gelen dalga fonksiyonlarını temsil etmek için kullanılan bir yaklaşımdır [44, 45]. Sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini sağlayacak şekilde seçilir. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışarılama ilkesi gereği, sistemdeki iki elektronun yer değiştirmesi altında,

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (4.16)$$

antisimetrik olmalıdır.

Eş. 4.16'yı sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinanı ile verilir ve

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4.17)$$

şeklinde ifade edilir [46]. Eş. 4.15'e benzer olan Hartree-Fock denklemi de enerji beklenen değerini en küçük yapan Eş. 4.17'deki tek elektron dalga fonksiyonlarını verir ve

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\Psi_j(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (4.18)$$

şeklinde ifade edilir. Burada son terim değiş-tokuş terimidir. σ_i ve σ_j spinleri aynı olduğunda sıfırdan farklıdır.

Bu yaklaşımın avantajı da tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu göz önüne almaması ve değiş-tokuş terimi yerel olmadığından Hartree Fock denkleminin çözümü oldukça zordur ve hesaplanması da yoğunluk fonksiyoneli teorisine göre oldukça uzundur.

4.2. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (YFT)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin temel ilkesi, birbirleri ile etkileşen çok elektronlu bir sistemin taban durumu yoğunluğu olan $n_0(\vec{r})$ 'ye bağlı olarak sistemin taban durumu özelliklerini belirlemektir [47, 48].

Konumun skaler bir fonksiyonu olan $n_0(\vec{r})$ prensip olarak, taban ve tüm uyarılmış durumlar için çok cisim dalga fonksiyonlarındaki tüm bilgiyi içermektedir. Çok sayıda kitap ve makalede ayrıntılı olarak incelenmiş olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, parçacıklar arasındaki etkileşme ve korelasyon etkilerini de içeren pratik ve kullanışlı bağımsız parçacık yaklaşımlarının geliştirilmesini de olanaklı kılmıştır [49-54]. Bu nedenle malzemelerin elektronik yapısının hesaplanmasında önemli bir araç haline gelmiştir. Ayrıca moleküllerin ve diğer sonlu sistemlerin nicel olarak incelenmesinde de giderek artan bir öneme sahiptir. Kohn-Sham yaklaşımındaki YYY (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı) ve GGY (Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı) fonksiyonellerinin kayda değer başarısı malzeme bilimindeki doğru ve pratik metodlar içinde YFT'ne olan ilgiyi arttırmıştır [48].

4.3. KOHN-SHAM (K-S) DENKLEMLERİ

Hartree-Fock ve Born-Oppenheimer yaklaşımlarının ikisi de değişim ilkesine bağlıdır. 1964 yılında Hohenberg ve Kohn [47], sistemin temel durumunu toplam enerjiyi minimize eden elektron yoğunluk dağılımıyla tanımladılar. Ayrıca sistemin diğer tüm temel durum özelliklerini (örgü sabiti, kohesiv enerji v.b) temel durum elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterdiler. Eğer temel durum elektron yoğunluğu bilinirse, diğer tüm temel özelliklerin hesaplanabilir olduğunu ifade ettiler.

1965 yılında, Kohn ve Sham [48] değişimsel yaklaşımda basit bir düzenleme yaparak Hamiltoniyen denklemini yeniden yazmışlardır. Bu denkleme Kohn-Sham denklemi denir. Kohn-Sham denklemi zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir formudur. Aradaki fark; elektronların potansiyelinin, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmesidir. Elektron-iyon etkileşmesinden gelen katkı eklendiğinde elektron-elektron etkileşme potansiyeli iki gruba ayrılır. Değiş-tokuş bağlanma korelasyon potansiyeli ve Hartree potansiyelidir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin formu genellikle bilinmez. Uzun zamandır yoğunluk fonksiyon teorisi katının hacim formunda ve yüzey-ara yüzey formunda temel durum özelliklerini ortaya çıkarmak için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Sistemin uyarılmış durumlarını açıklamak için değişimsel yaklaşım başarılı değildir.

Elektronların etkileştiği bir sistemde çok-cisimli dalga fonksiyonunun hesaplanması elektronların sayılarının az olmasıyla tanımlanabilir [55]. Çok-cisim dalga fonksiyonlarını hesaplamak oldukça zordur. Ancak bu zorluğu aşmanın bir yolu, tanımlanan nicelikleri elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade etmektir. YFT içinde genellikle Kohn-Sham denklemleri kullanılır [48]. Bu denklemler etkin bir potansiyel içinde hareket eden bağımsız parçacıkları ifade eder. Bu şekilde YFT, Kohn-Sham elektronları denilen etkileşmeyen hayali bir sistem üzerinde etkileşen gerçek bir sistemin açıklanmasını sağlayan Kohn-Sham denklemlerini hesaba katar.

Elektron-elektron etkileşmesi (Coulomb potansiyeli) bilinmesi nedeniyle çok elektronlu kuantum mekaniksel sistemin Hamiltonyen operatörü, elektronların

hareketiyle tanımlanan $V_{dış}(r)$ dış potansiyeliyle açıklanır. Problemin en temel yaklaşımı Schrödinger denkleminin tam olarak çözümünü elde etmektir. Yoğunluk fonksiyonu teorisini kuran Hohenberg ve Kohn teoremi, temel durum elektron yoğunluğu $\rho(r)$ ve dış potansiyel $V_{dış}(r)$ arasındaki ilişkiyi açıklar [47]. Çok elektronlu bir sistemin taban durum enerjisinin fonksiyoneli minimize eden eşitlikler,

$$E_V[n] = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[n] \quad (4.19)$$

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n] \quad (4.20)$$

şeklindedir. Hesaplamaları sadeleştirmek için Kohn ve Sham [48] kinetik enerji fonksiyoneli $T[n]$ için dolaylı bir yaklaşım önerdiler ve bu enerjinin çok doğru bir şekilde hesaplanabileceğini gösterdiler. $F_{HK}[n]$ fonksiyoneli ise,

$$F_{HK}[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (4.21)$$

şeklindedir. $J[n]$ klasik elektrostatik itme terimidir ve

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (4.22)$$

ile verilir. $E_{xc}[n]$ değiş-tokuş korelasyon enerjisi ve $T_s[n]$ ise bir sistemdeki etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisidir. Dolayısıyla $E_V[n]$ enerji fonksiyoneli;

$$\begin{aligned} E_V[n] &= T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_i^{N_{occ}} \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i d\vec{r} + E_{xc}[n] + \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (4.23)$$

olur. Bu ifadede $\psi_i(\vec{r})$ bütün dolu durumlar üzerinden toplanan Kohn-Sham orbitalleridir. Kohn-Sham formalizmine göre Kohn-Sham orbitalleri ortonormal olmalıdır.

$$\int \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (4.24)$$

Şimdi, $\Omega[\{\psi_i\}]$ fonksiyoneli N_{occ} orbitalleri ile tanımlayalım.

$$\Omega[\{\psi_i\}] = E_V[n] - \sum_i^{N_{occ}} \sum_j^{N_{occ}} \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.25)$$

Burada ε_{ij} , Eş. 4.24 denklemini kurmak için gerekli olan Lagrange çarpanıdır. $E_V[n]$ 'nin minimum olması için,

$$\delta\Omega[\{\psi_i\}] = 0 \quad (4.26)$$

olması gerekir. Bu ifade,

$$h_{eff}\psi_i \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \sum_j^{N_{occ}} \varepsilon_{ij} \psi_j(\vec{r}) \quad (4.27)$$

eşitliğini sağlar. Eş. 4.27'deki; $v_{eff}(\vec{r})$

$$\begin{aligned} v_{eff}(\vec{r}) &= v(\vec{r}) + \frac{\delta J[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} = v(\vec{r}) \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \\ &= v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.28)$$

şeklinde verilir. $v_{xc}(\vec{r})$ 'ye değiş-tokuş korelasyon potansiyeli denir. Bu yüzden verilen bir $v_{eff}(\vec{r})$ için tek elektron denklemlerinin

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (4.29)$$

çözülmesiyle,

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{N_{occ}} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4.30)$$

bulunur. Yukarıdaki Eş. 4.28, Eş. 4.29 ve Eş. 4.30 denklemlerine Kohn-Sham denklemleri denir [48]. Eş. 4.29'daki köşeli parantez içindeki ifade Kohn-Sham Hamiltoniyeni (HKS) olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebilmektedir. Kullanılan program, enerjinin en düşük değerini bulmak için verilen $n(\vec{r})$ yoğunluklarını kullanarak çalışmaktadır.

Enerjinin minimum değerini veren $n(\vec{r})$ fonksiyonu aranılan doğru taban durumu yoğunluk fonksiyonu olur ve bundan sonraki işlemler bu değer esas alınarak yapılır. Bu denklemlerin öz-uyumlu olarak çözülmesi gerekir. Bundan sonra toplam enerji,

$$E_e = \sum_i^{N_{occ}} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(\vec{r})n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.31)$$

eşitliğinden hesaplanır. Kohn-Sham eşitlikleri çok parçacık karmaşık problemi, öz-uyumlu tek-parçacıklı eşdeğer bir sistemin Schrödinger denklemi ile değiştirerek çözüme ulaşmaya çalışmasına rağmen değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi kısmı tam olarak çözülememektedir. $E_{xc}[n]$ için iyi sonuç veren yaklaşımlar bulmak YFT'nin hala önemli sorunlarından [48, 56, 57].

Değiş-tokuş korelasyon enerjisini kesin olarak hesaplamak mümkün olmadığından Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) gibi yaklaşımlarla değeri yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir.

4.4. YEREL YOĞUNLUK VE GENELLEŞTİRİLMİŞ GRADİENT YAKLAŞIMLARI

4.4.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

Hohenberg-Kohn [47] ve Kohn-Sham [48] teoremleri çok parçacık Schrödinger denklemini tek parçacık Schrödinger denklemlerine indirgemesine ve etkin potansiyeli elektronik yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak yazmasına rağmen değiş-tokuş korelasyon enerjisi kısmı hala sorunludur. Uzun yıllardan beri yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) değiş-tokuş korelasyon enerjisini E_{xc} tanımlamada en yaygın kullanılan yaklaşımdır. Bu yaklaşımda bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu düşünülür ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu diğer elektronlarla aynı çok cisim etkileşmesine maruz kaldığı varsayılır. YYY'da toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. YYY'da değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r})e_{XC}^{unif}[n(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r})[e_x^{unif}(n(\vec{r})) + e_c^{unif}(n(\vec{r}))] \quad (4.32)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki $e_{XC}^{unif}[n(\vec{r})], n(\vec{r})$ yoğunluğundaki bir homojen elektron gazının parçacık başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve iki kısma ayrılmıştır. Değiş-tokuş kısmı tam olarak Thomas-Fermi-Dirac tarafından verilmiştir. Bu fonksiyonel,

$$e_{XC}^{unif} n(\vec{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3} \quad (4.33)$$

şeklinde [58]. $e_c^{unif}(n(\vec{r}))$ korelasyon kısmı için ise tam değerler mevcuttur ve Quantum Monte Carlo (QMC) hesaplamalarında Ceperly ve Alder tarafından verilmiştir [59,60]. Bu değerler $e_c^{unif}(n(\vec{r}))$ için analitik bir form elde etmek için interpolate edilir. En yaygın kullanılan yöntem Perdew ve Zunger [61] tarafından

kuruldu ve bu tez çalışmasında da bu yöntem kullanıldı. Spini polarize olmayan sistemler için Perdew ve Zunger [61]'in parametrizasyonu Hartree biriminde,

$$e_x = -\frac{0,4582}{\tau_s}$$

$$e_c = -0,0480 + 0,031 \ln \tau_s \quad , \tau_s \geq 1$$

$$e_c = -0,0116 \tau_s + 0,0020 \tau_s \ln \tau_s \quad , \tau_s < 1$$

şeklindedir. Eşitliklerde yer alan τ_s yoğunlukla ilişkili olup, bu ilişki

$$\rho^{-1} = \frac{4\pi}{3} \tau_s^3$$

şeklindedir. Değiş-tokuş Korelasyon potansiyeli ise,

$$V_{XC} = E_{XC} - \frac{\tau_s}{3} \frac{dE_{XC}}{d\tau_s} \quad (4.34)$$

şeklinde ifade edilir.

YYY'nın bazı önemli özellikleri aşağıda verilmiştir [57]:

- Homojen sistemler için YYY daha iyi çalışır.
- Moleküllerin ve katıların bağlanma enerjilerini doğru değerlerinden daha büyük olarak bulur.
- Kimyasal eğilimler hakkında doğru bilgi verir.
- Kovalent, iyonik ve metalik sistemler için dielektrik özellikleri hakkında %10'luk bir sapma olurken yani daha fazla hesaplanırken, bağ uzunlukları bağ açıları ve fonon frekansları hesaplamalarında bu oran daha azdır.
- Zayıf bağlı sistemler için bağ uzunluğu çok kısa hesaplanır.

YYY, band yapı hesaplamalarında oldukça yaygın bir şekilde kullanılır [60]. Temel durum özellikleri (örgü sabiti, hacim modülü v.s.) YYY ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. YYY'nın performansı moleküler hesaplamalar için daha az

etkileyicidir. YYY genellikle makroskopik özelliklerde tahmin edilen yapılarda oldukça başarılıdır. Fakat başarısının yanı sıra bazı eksiklikleri de vardır:

- Uyarılmış enerji seviyeleri, yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak bant aralıkları gerçek değerinin altındadır. Bu beklenmedik bir şey değildir. Çünkü YFT temel durum seviyesini baz alır.
- Kohesif enerjiler gerçek değerinin üzerinde çıkarken örgü sabitleri gerçek değerinin altında çıkar. Bu yaklaşık olarak %3 kadardır.
- Van der Walls etkileşimleri YYY ile uygun bir şekilde tanımlanamaz. Ancak son zamanlarda bazı öneriler getirilmiştir.
- Bazı manyetik sistemler için gerçek olmayan uyarılmış durumlar belirlenir. Örneğin Fe, cisim-merkezli kübik ve ferromanyetik olacağına, hekzagonal ve anti-ferromanyetik olarak görülmüştür. Benzer şekilde sıkı bağlı NiO ve La₂CuO₄ yalıtkanları da YYY uygulamalarında metalik olarak görülmüştür.

En sade biçimde değiş-tokuş enerjisini ve korelasyon enerjisini (bağlanma enerjisini) YYY'nı kullanarak elde edebiliriz. Bu metot temelde homojen elektron gazı için kullanılır ve elektron yoğunluğu uzay boyunca sabittir. Bu sınır şartına göre elektron yoğunluğu oldukça yavaş değişir.

Bu yerel yaklaşımların yanı sıra, çok sayıda yerel olmayan yaklaşımlar da önerilmiştir. Bunun sebebi, bazı malzemelerde yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olmasıdır. Fakat gradyent çok küçük olmasa bile YYY çoğu zaman iyi sonuçlar vermektedir.

4.4.2. Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (GGY)

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) tanımı, yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan yaklaşımlar için yapılır. Bu yaklaşımın birçok sistem için özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin ettiği gösterilmiştir. Diğer bir ifadeyle, elektron yoğunluğunun yerel değerleri üzerindeki değiş-tokuş korelasyon

enerjisinin işlevsel bağlılığını ihmal etmek için yerel tanımlamaların sınırlandırılmasına GGY denir. GGY açık bir şekilde elektron yoğunluğu eğrisi üzerinde değiş-tokuş korelasyonunun bağlılığıdır. Bu işlemler için birçok bilim adamı tarafından kurallar geliştirildi. Bunlar arasında Becke [59], Perdew [61], Lee-Yang-Parr [62], Perdew ve Wang [63], Perdew ve Vosko [64] ve Perdew-Burke ve Ernzerhof [65,66] örnek olarak gösterilebilir. Fakat en iyi GGY üzerinde fikir birliği yoktur. Ancak katıhal uygulamaları için, kullanılması önerilen yaklaşım YYY'nın eksiklerini oldukça başarılı bir şekilde giderdi. GGY büyük örgü sabitleri ve düşük bağlanma enerjileri için kullanıldı.

Ferromanyetik Cr ve Mn için [67-69] temel manyetik seviyelere uygulandı. Soygazlar ve N₂ kristalleri GGY'na göre sınırlı değildir. Moleküller, homojen elektron gazı değildir ve çekirdek yakınında şiddetlenen ve elektronların homojen olmayan dağılımlarını içerirler. Bundan dolayı kimyasal bağlanma meydana gelir. Öyleyse homojensizliği iyi bir şekilde ifade etmemiz gerekir. Yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimini alarak, yoğunluğun değişim hızını bulabiliriz. GGY'da spin polarizesiz sistemler için değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r f[n(r), \nabla n(r)] \quad (4.35)$$

eşitliği ile verilir. YYY'da e_{XC}^{unif} inputu "tek /unique" olmasına rağmen, GGY'da f fonksiyonu "tek" değildir ve araştırmacılar tarafından birçok farklı form önerilmiştir.

GGY; genellikle moleküller içindeki homojen olmayan yoğunluk dağılımları için, diğer yaklaşımlar içinde daha doğru sonuçlar verir. Bu sistemlerin örgü sabitleri, temel durum özellikleri doğru bir şekilde bulunabilir. Ayrıca her değiş-tokuş fonksiyonu herhangi bir korelasyon fonksiyonuyla birleştirilebilir.

Genellikle kullanılan GGY fonksiyonları arasında:

1. Perdew ve Wang'ın 1986 fonksiyonları (PW86 deneysel parametre içermez)
2. Becke'nin 1988 fonksiyonu (B88 1 deneysel parametre içerir)

3. Perdew ve Wang'ın 1991 fonksiyonu (PW91)
4. Ortak olarak kullanılan GCCF (gradient-corrected-correlation functionals)
5. Perdew'in 1986 fonksiyonu (P86 deneysel parametre içermez)
6. Becke'nin 1996 fonksiyonu (B96)
7. Perdew ve Wang'ın 1991 parametresiz korelasyon fonksiyonu (PW91)
8. Lee-Yang-Parr fonksiyonu (LYP) sayılabilir.

Gerek YYY, gerek GGY genel olarak metaller için nicel olarak doğru sonuçlar vermekle birlikte yetersiz olduğu durumlar da vardır:

- YYY'na dayanarak hesaplanan metalik bağlanma enerjileri, deneysel değerlerden ortalama olarak %20-30 oranında daha büyüktür [70]. GGY tekniği 3d ve daha hafif metaller için kısmen başarılı olmasına karşılık, 4d ve 5d metalleri için YYY'na göre yetersiz kalmıştır [71,72].
- Basit metaller için bile hesaplanan hacim modülleri, deneysel değerlerden yaklaşık %10-30 daha büyüktür [70].
- Bazı basit metaller ile soy metallerin yapısal kararlılık hesaplamalarında YYY ve GGY birbiriyle çelişkili ve deneylerle uyuşmayan sonuçlar vermiştir [73,74].
- Özellikle Ca, Sr, Yb gibi iki değerli metallerin basınç altındaki davranışları ve öz ısı katsayısı ile ilgili YYY ve GGY'na dayanan hesaplamalar deneyden uzaktır [73,75,76].

Yukarıda özetlenen sorunlardan ötürü YYY ve GGY'nın yetersiz kaldığı problemleri çözmeye yönelik çalışmalar güncelliğini sürdürmektedir.

4.5. PSEUDO-POTANSİYEL YAKLAŞIMI

4.5.1. Bloch Fonksiyonları

İyonlar ideal bir kristalde periyodik bir düzene sahip olduklarından, bir elektronun bulunduğu iyonik ν (\vec{r}) potansiyeli şu özelliğe sahiptir:

$$v(\vec{r}) = v(\vec{r} + \vec{R}) \quad (4.36)$$

Burada \vec{R} herhangi bir örgü vektörüdür. Bu özelliğe dayanan Bloch teoremi şu şekilde ifade edilebilir. Periyodik bir potansiyelde tek-elektron Hamiltoniyenin öz-fonksiyonları, bir düzlem dalga ile örgünün periyodikliğine sahip bir fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir [77].

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (4.37)$$

Burada bütün \vec{R} örgü sabitleri için,

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (4.38)$$

şartı sağlanır.

Burada n band indisi, \vec{k} birinci Brillouin bölgesi ile sınırlanan sürekli dalga vektörüdür. Eş. 4.38 şartı Eş. 4.37'de yerine yazılırsa,

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (4.39)$$

elde edilir.

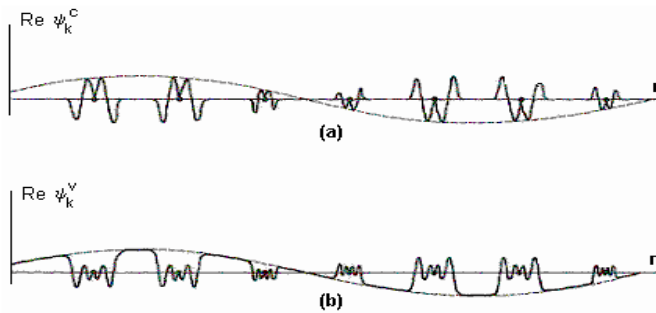
4.5.2. Pseudo-Potansiyel Metodu

Bloch teoresine göre elektronik dalga fonksiyonları düzlem dalga setlerine göre yazılabilir. Fakat çoğunlukla elektronik dalga fonksiyonlarını düzlem dalga baz setlerine göre açmak çok da iyi bir yaklaşım değildir. Çünkü sıkı bağlı kabuk orbitallerini açmak ve kabuk bölgesindeki valans elektronlarının dalga fonksiyonlarının çok hızlı salınımlarını tanımlamak için çok fazla sayıda düzlem dalgaya gerek vardır ve genellikle elektronik dalga fonksiyonlarının genişletilmesi için kullanılmaya pek de elverişli değildir. Tamamen elektronlara dayalı bir hesaplama yapılması için fazlasıyla geniş bir düzlem dalga baz setine ve elektronik dalga fonksiyonlarının hesaplanabilmesi için de fazlasıyla uzun bir hesaplama zamanına

ihtiyaç duyulacaktır. Pseudopotansiyel metod çok daha az sayıda düzlem-dalga baz seti kullanılarak elektronik dalga fonksiyonlarının genişletilmesine imkan sağlamaktadır [78-81].

Bir katının enerji seviyeleri iki bölüme ayrılabiliriz. Birincisi sıkı bağlı elektronların oluşturduğu en alttaki kabuk seviyeleri ikincisi ise bunlardan daha yukarıda olan valans band seviyeleridir.

Katının elektronik özelliklerini belirleyen bant genellikle valans bantlarıdır. Kabuk dalga fonksiyonları sadece iyonun çok yakınlarındaki bölge içinde değerlendirilebilir ve Şekil 4.1.(a)'da gösterildiği gibi atomik dalga fonksiyonlarının salınımı biçimindedirler. Bu salınımlar, kabuk içinde büyük elektronik kinetik enerjinin bir sonucudur. Bu elektronik kinetik enerji, yüksek negatif potansiyel enerjile birleşerek kabuk seviyelerinin toplam enerjisini meydana getirirler. Kabuk bölgesinde valans seviyeleri, kabuk seviyelerinden daha yüksek toplam enerjilere sahiptir. Dolayısıyla kabuk elektronlarındaki aynı büyük ve negatif potansiyelle maruz kaldıklarından, valans elektronları daha yüksek kinetik enerjide bulunmalıdır. Şekil 4.1.(b)'de görüldüğü gibi kabuk bölgesinde valans dalga fonksiyonları, kabuk dalga fonksiyonlarından daha fazla salınım yapmalıdır. Bu durumda valans dalga fonksiyonlarının Fourier açılımı, çok sayıda kısa dalga boyulu düzlem dalgalar içermelidir.



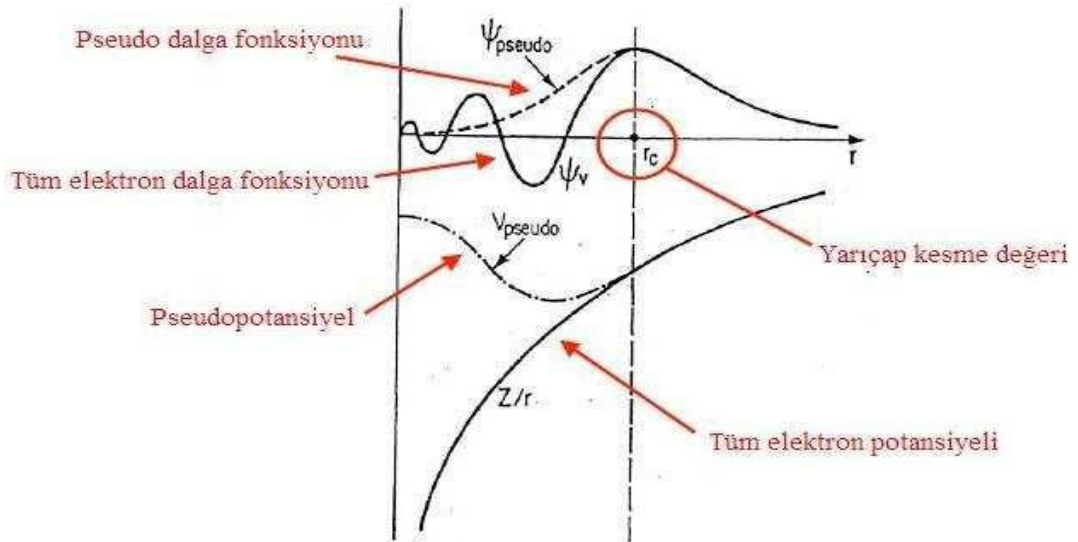
Şekil 4.1. (a) Bir kabuk dalga fonksiyonunun, **(b)** Bir valans dalga fonksiyonunun karakteristik koordinat bağımlılığı [77].

Bu yaklaşımda, güçlü iyonik potansiyel, gerçek valans dalga fonksiyonları yerine pseudo dalga fonksiyonlarına etki eden daha zayıf bir pseudopotansiyel ile yer

değiştirir. Şekil 4.2’de, iyonik potansiyel, valans dalga fonksiyonu ve karşılık gelen pseudopotansiyel ile pseudo dalga fonksiyonu şematik olarak gösterilmiştir. Valans dalga fonksiyonları, kor elektronları ile doldurulan bölgede etkin iyonik potansiyelden dolayı hızlı titreşirler.

Bu titreşimler, dışarılama ilkesinin gerektirdiği üzere çekirdek dalga fonksiyonları ve valans dalga fonksiyonları arasındaki ortogonaliteyi sağlar. Pseudopotansiyel ideal olarak yapılandırıldığında, pseudo dalga fonksiyonlarının saçılma özellikleri ve faz kaymaları, valans dalga fonksiyonları için iyonların ve kor elektronlarının saçılma özellikleriyle aynı olur. Çekirdek bölgesinde, iyon ve çekirdek elektronlarınca üretilen toplam faz kayması, valans elektronların çekirdek bölgesinde sahip olduğu her düğüm için iyon ve valans elektronlarca üretilen faz kaymasından π oranında daha büyük olacaktır.

Kor bölgesinin dışında iki potansiyel özdeşdir ve iki potansiyelden saçılmayı ayırt etmek zordur. İyon çekirdeğince üretilen faz kayması valans dalga fonksiyonunun her açısız momentum bileşeni için farklıdır ve dolayısıyla pseudopotansiyel, açısız momentuma dayalı olmalıdır.



Şekil 4.2. Tüm-elektronlar (devamlı çizgiler) ve pseudo elektron (kesikli çizgiler) potansiyelleri ile onlara eşlik eden dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi (Buradaki r_c kor yarıçapıdır.)

Bir pseudopotansiyel için en genel şekil,

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| \quad (4.40)$$

gibidir. Burada $|lm\rangle$ küresel harmonikler ve V_l ise açıl momentum l için pseudopotansiyeli ifade etmektedir. Bu operatör ile elektronik dalga fonksiyonu üzerinde işlem yapılması dalga fonksiyonunu küresel harmoniklere ayrıştırır, ardından her biri ilgili pseudopotansiyel V_l ile çarpılır [78].

4.5.3. Norm-Conserving Pseudo-Potansiyeller

Üretilen pseudo-potansiyeller aşağıdaki şartları sağlamalıdır.

a) Düzgün pseudo-dalga fonksiyonları oluşturmak için; Pseudo-potansiyellerden üretilen valans pseudo-dalga fonksiyonları düğümler içermemelidir.

b) Seçilen bir r_{cl} kesme yarıçapından sonra, normalize olmuş l açıl momentumuna sahip atomik radyal pseudo-dalga fonksiyonu ($R_l^{PP}(r)$), normalize olmuş radyal tümelektron dalga fonksiyonuna ($R_l^{TE}(r)$) eşit olmalıdır:

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{TE}(r); r > r_d \quad (4.41)$$

ya da , $R_l^{PP}(r)$ hızlı bir şekilde $R_l^{TE}(r)$ 'yi yakınsamalıdır.

c) r_{cl} yarıçapı içindeki yük, her iki dalga fonksiyonu için de eşit olmalıdır:

$$\int_0^{r_{cl}} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |R_l^{TE}(r)|^2 r^2 dr \quad (4.42)$$

d) Valans tüm-elektron ve pseudo-potansiyel öz değerleri eşit olmalıdır:

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_l^{TE} \quad (4.43)$$

“norm-conserving pseudo-potansiyel”; yukarıda istenilen şartların oluşturduğu bir pseudo-potansiyeldir.

4.5.4. Pseudo-Potansiyel Üretimi

Pseudopotansiyel dalga fonksiyonu üretmek için ilk olarak bir atom seçilir ve devamında atoma ait olan Kohn-Sham denklemleri yazılır. Buradan $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun çekirdek çevresinde küresel simetrik olduğu göz önünde bulundurularak Schrödinger denklemi,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_l(\vec{r}) + \left[U(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - e^2 \left(\frac{3}{\pi} n(\vec{r}) \right)^{1/3} \right] \Psi_l(\vec{r}) = \varepsilon_l(\vec{r}) \quad (4.44)$$

şeklinde yazılır. Sistemin küresel simetriye sahip olmasından dolayı Eş. 4.44 denkleminin çözümleri de $R_{nl}(r)Y_{lm}$ şeklinde olur. Burada Y_{lm} küresel harmonikler, R_{nl} ise radyal dalga fonksiyonudur. Buna bağlı olarak radyal Schrödinger denklemi,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{nl} + \left[\int \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \frac{e^2 Z}{\delta n} + \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta n} - \varepsilon_{nl} \right] R_{nl}(r) = 0 \quad (4.45)$$

şeklinde olur. Elde edilen bu denklem atomdaki bütün elektronlar için çözülür ve orbitallerin enerjileri ε_{nl} ile gösterilir.

Bu aşamadan sonra, en dış yörüngedeki kısmen dolu olan s, p, d ve f seviyeleri incelenir ve son olarak gerçek Coulomb potansiyeli (\hat{U}), pseudopotansiyelle (\hat{U}^{ps}) değiştirilip Kohn-Sham denklemleri bulunacak şekilde çözülür. Bu ifade doğrudan Eş. 4.45'den elde edilir. Buna göre radyal dalga fonksiyonlarına ait denklem aşağıdaki gibi olur:

$$U_l^{ps}(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r R_{nl}^{ps}} \frac{\partial^2 r R_{nl}^{ps}}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \left[\int \frac{e^2 n^{ps}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta n^{ps}} - \varepsilon_{nl} \right] \quad (4.46)$$

Diğer bir deyişle *arana* R_{nl} fonksiyonu, küresel simetrik olması istendiğinden $U_l^{ps}(r)$ 'den hesaplanabilir.

Her bir açısal momentum seviyesi için farklı pseudopotansiyeller var olabileceğinden, pseudopotansiyel keyfi bir $\Psi(r)$ fonksiyonuna uygulanarak açısal momentum,

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \Psi_{lm}(\vec{r}) \Psi_{lm}(\vec{r}) = \int d\theta d\phi Y_{lm}^*(\theta, \phi) \Psi(\vec{r}) \quad (4.47)$$

şeklinde iki bileşene ayrılır. Sonra, Hamiltonyeni oluşturmak için $\Psi_{lm}(\vec{r}) \cdot U_l^{ps}(r)$ ile çarpılır. Bu integraller, pseudopotansiyelin “yerel olmayan” türden olduğu için kullanılır.

Pseudopotansiyelin biçimini biraz daha iyileştirmek için analitik sonuçlar da kullanılabilir. Hartree-Fock yaklaşımı, Fermi yüzeyi civarındaki elektronlar için doğru sonuçlar vermez. Çünkü bu yaklaşım çok-elektronlu perdeleme olayını hesaba katmaz. Her bir çekirdeği çevreleyen elektronlar, Coulomb potansiyelini perdelemelidir, fakat Hartree-Fock ve ondan türeyen yaklaşımlar bu olayı tam doğru olarak vermezler. Perdelenmemiş Coulomb potansiyeli (Ze^2/r) 'nin Fourier dönüşümü $4\pi Ze^2/q^2$ 'dir ve perdelemenin ana etkisi $q=0$ 'daki singülariteyi yok ederek aşağıdaki pseudopotansiyeli oluşturmaktır:

$$U_l^{ps} = \frac{4\pi Ze^2}{q^2 + \kappa^2} \quad (4.48)$$

Buradaki κ perdeleme mesafesidir. Bir elektron bulutu sade bir çekirdeği sardığında,

$$\frac{1}{\Omega} U^{ps}(q=0) = -\frac{2}{3} \epsilon_F \quad (4.49)$$

eşitliği pseudopotansiyel için türetilmektedir. Eş. 4.49 pseudopotansiyeller üzerinde bir sınırlama olarak kullanılabilir.

5. MATERYAL VE METOT

5.1. QUANTUM-ESPRESSO PROGRAMI

Quantum-Espresso, birçok kristal yapıdaki metaller, yarımetal ve yalıtkanların YFT içerisinde düzlem dalga temel setlerini ve sanki potansiyelleri kullanarak hesaplayan programdır. Program, Baroni ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [82]. Quantum-Espresso taban durum enerjisi ve tek elektron (K-S) orbitallerinin hesaplarında, atomik kuvvetleri, zorlanmaları, yapısal kararlı durumları belirlemedeki hesaplarda ve taban durumu için Born-Oppenheimer yüzeyindeki moleküler dinamik çalışmaları hesaplarında kullanılır [83,84]. Bu program kararsız hücre moleküler dinamik çalışmalarında, fonon frekansları ve herhangi bir genel dalga vektöründeki özvektörleri hesaplamada, metallerde elektron-fonon katsayısı hesaplamalarında, gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplamalarında ve üçüncü derecede harmonik olmayan fonon ömrü hesaplamalarında çok başarılı sonuçlar vermektedir [83,84]. Ayrıca bu program hem klasik (Hamann-Schlüter- Chiang) pseudo potansiyeller hem de Ultrasoft (Vanderbilt) sanki potansiyeller kullanarak, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle periyodik bir kristalin elektronik bant yapısını, yük yoğunluğunu ve taban durumu toplam enerjisini hesaplar. Bu program periyodik örgü kolları ve diğer valans elektronlarının oluşturduğu potansiyel içindeki bir valans elektronu için, öz-uyum'dan K-S denklemlerini çözer. K-S denklemleri, orbitalleri sınırlı bir düzlem dalga temel setiyle genişletilir ve bu işlem iterasyon tekniğiyle çözülen özdeğer problemini kolaylaştırır [83,84].

Quantum-Espresso, katının nokta grup simetrisi, yük yoğunluğu ve toplam enerjiyi hesaplamak için gerekli olan işlem sayısına indirger. Bu niceliklerin hesabı, yapısal (örgü sabitleri, hacim modülü ve elastik sabitleri) ve dinamiksel (fonon frekansları) özelliklerini, yapısal faz geçişlerini ve katı üzerindeki basınç etkilerini açıklamaya izin verir [83,84].

Hesaplamalarda kullanılan YYY yaklaşımı, deneysel bir parametreye ihtiyaç duymadan değiş tokuş enerjisini açıklar. Bu yaklaşım kovalent ve metalik sistemler

için oldukça iyi sonuçlar verir. Dış potansiyel $V_{dış}(\vec{r})$ olmak üzere, K-S denklemleri ile YFT formülasyonu içinde etkileşen bir elektronik sistemin toplam enerjisi,

$$E_{tot} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{dış}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) \varepsilon_{dt-e}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (5.1)$$

verilir. Burada $n(\vec{r})$ elektronik yük yoğunluğudur. ε_{dt-e} ise YYY yaklaşımının içinde bulunan değiş tokuş korelasyon enerjisidir ve yoğunluğun bir fonksiyonudur. Bu formül K-S denklemlerinin $\psi_i(\vec{r})$ ile çarpımıdır.

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) (\varepsilon_{dt-e}(n(\vec{r})) - \mu(n(\vec{r}))) d\vec{r} \quad (5.2)$$

$\psi_i(\vec{r})$ için K-S denklemleri, tek elektron için Schrödinger denklemine özdeştir. Burada dış potansiyel, diğer bütün denklemlerin çözümleri üzerinde öz-uyum (SC) ifadesine bağlıdır. Bu denklemlerin çözümleri iterasyon ile belirlenir. Keyfi bir $V_{gir}^0(\vec{r})$ iç potansiyel ile iterasyon başlatılarak aşağıdaki yol izlenir [83,84].

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \right] \psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{(n)} \psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \quad (5.3)$$

$$n^{(n)}(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i^{(n)}(\vec{r})|^2 \quad (5.4)$$

$$V_{çik}^n(\vec{r}) = V_{dış}(\vec{r}) + \int \frac{n^{(n)}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{dış}(n^{(n)}(\vec{r})) \quad (5.5)$$

Bu çözümlerden yeni bir (V_{gir}^{n+1}) başlangıç potansiyeli oluşturulur. öz-uyum potansiyel V_{SCF} ifadesine yaklaştırılır ki bu ifade $V_{gir}=V_{çik}$ potansiyeline denktir. En basit iterasyon V_{gir}^{n+1} 'in $V_{çik}^n$ 'a eşit olduğu durumdur. Bu problemi kararsız yapar ve öz-uyum olmayan çözüme ulaşılır. En iyi çözüm ise giriş ve çıkış potansiyellerinin

$$V_{gir}^{(n+1)} = (1 - \beta)V_{gir}^{(n)} + \beta V_{çik}^n \quad (5.6)$$

karışımıdır. Burada β , 0 ile 1 arasında bir sayıdır. Bu parametre küçük sistemler için büyük tutulmalıdır ($\cong 0,7$). Fakat yakınsamanın zor olduğu durumlarda daha küçük bir değer alınabilir [82-84].

5.2. QUANTUM-ESPRESSO PROGRAMININ KOD YAPISI

Her bir hücre başına n tane elektron içeren N hücreli periyodik bir sistem için özuyum (SC) döngüsünün her bir iterasyonunda, K-S denklemleri sabit bir potansiyelde çözümlenmelidir. Bu problem sınırlı baz seti üzerindeki özdeğer problemine dönüştürülebilir. Quantum-Espresso kodları arasında sayılan *Ntyp*: kristal yapı içerisindeki farklı tipteki atomların sayısını, *nat*: birim hücre içerisindeki atom sayısını, Ω : birim hücre hacmini ve \vec{R} : örgü vektörü, periyodik bir kristali tarif eder. Her bir atom bir valans yükü, $Z_{\mu(s)}$ ve PP ile karakterize edilir [82-84].

Bloch teoremi, Brillouin bölgesi içindeki \vec{k} -vektörleri ile elektronik durumların sınıflandırılmasına izin verir. *Npw*: düzlem dalgaların sayısını ifade eder. Kesme kinetik enerjisi (E_{cut}) ve kullanılan düzlem dalgalar (PW)'ler arasındaki ilişki $\frac{1}{2}|k + G|^2 \leq E_c$ şeklindedir. Burada E_{cut} , dalga fonksiyonunun büyüklüğünü sınırlar. Verilen bir \vec{k} için K-S denkleminin çözümü, npw boyutundaki özdeğer denkleminin çözümüne eşittir. E_{cut} , \vec{k} 'da bağımsız olarak belirlenir dolayısıyla npw, \vec{k} 'nın bir fonksiyonudur[28,31]. Her bir iterasyonda yük yoğunluğunu $n(\vec{r})$ 'yi hesaplamak için, farklı noktalar üzerinden toplam alınır. Bu teknik özel noktalar tekniği olarak bilinir. Birinci Brillouin bölgesi içindeki bütün noktalar

$$n(\vec{r}) = \sum_{k \in IBZ} \sum_v \omega_{\vec{k}} |\psi_v(\vec{r}; \vec{k})|^2 \quad (5.7)$$

eşitliği ile belirtilen anti simetrik yük yoğunluğudur. Burada $\omega_{\vec{k}}$, Brillouin bölgesi içindeki toplam noktaların sayısına eşittir. Simetrize işlemi yapıldığında ise,

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{N_s} \sum_{m=1}^{N_s} n((s^m)^{-1}\vec{r} - f^m) \quad (5.8)$$

elde edilir. Burada $(s^m | f^m)$, kristalin örgü grubunun N_s simetrik operatörleridir. Yük yoğunluğunu hesaplamanın etkili bir yolu hızlı fourier geçişini (HFG) kullanmaktır. Bu işlem için \vec{G} uzayında

$$\vec{G}_{m_1, m_2, m_3} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (5.9)$$

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

$$m_1 = -\frac{N_1}{2}, \dots, \frac{N_1}{2}; \quad m_2 = -\frac{N_2}{2}, \dots, \frac{N_2}{2}; \quad m_3 = -\frac{N_3}{2}, \dots, \frac{N_3}{2} \quad (5.10)$$

dir. Birim hücrenin büyüklüğü gerçek uzayda bir örgü noktasını,

$$\sigma_{m_1, m_2, m_3} = \frac{m_1 - 1}{N_1} \vec{a}_1 + \frac{m_2 - 1}{N_2} \vec{a}_2 + \frac{m_3 - 1}{N_3} \vec{a}_3 \quad (5.11)$$

şeklinde tanımlar.

$$m_1 = 1, \dots, N_1; \quad m_2 = 1, \dots, N_2; \quad m_3 = 1, \dots, N_3 \quad (5.12)$$

olarak verilir. N_1, N_2, N_3 tam sayıları, gerçek uzayla (düz örgüyle) ters uzay arasında bir ilişki kurar. \vec{G} uzayında verilen bir fonksiyon $f(m_1, m_2, m_3) = f(\vec{G}_{m_1, m_2, m_3})$ noktaları üzerinde tanımlıdır. Bu fonksiyonun 3-boyutlu Fourier geçişleri (3D-HFG)

$$f(m_1, m_2, m_3) = \sum_{\ell_1} \sum_{\ell_2} \sum_{\ell_3} f(\ell_1, \ell_2, \ell_3) e^{i2\ell_1 m_1 / N_1} e^{i2\ell_2 m_2 / N_2} e^{i2\ell_3 m_3 / N_3} \quad (5.13)$$

ile elde edilebilir. Bu fourier geçişleri; yük yoğunluğunu hesaplamak için, ters uzaydaki $\psi_v(m_1, m_2, m_3, \vec{k})$ örgüleri üzerindeki $\psi(k)$ K-S orbitallerini hesaplar. Daha

sonra bir HFG fourier geçişi ile birini düz uzaya dönüştürür. Böylece dalga fonksiyonunun karesi ve toplam yük hesaplanır [82-84].

Quantum-Espresso programı giriş parametreleri herhangi bir dosyadan okunur ve başka parametreler hesaplanır. Bu parametreler arasında düz ve ters örgüler, \vec{k} vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan parametreler olarak sayılabilir. Küçük bir kesme enerjisinde Hamiltonyen den, Hartree değiştokuş potansiyeli elde edilir. Bu işlem varsayılan herhangi bir başlangıç dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu n hazırlıktan sonra öz-uyum döngüsü, potansiyelin minimum olmasına kadar tekrarlanır. Her bir iterasyonda toplam enerji hesaplanır. *c-bands* işlemi iterativi köşegenleştirmek için *cegter* işlemini kullanır. Bu işlemden sonra $H\psi$ çarpımını hesaplamak için *h-psi* işlemi çağrılır. Son işlem olarak; zuyum potansiyeli, K-S dalga fonksiyonları ve bunların özdeğerleri ek analizler için diske yazılır [82,84].

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, L_{21} tipi Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve fonon özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanan Quantum-ESPRESSO programı [82] tarafından pseudo-potansiyel metodu kullanılarak incelendi. Genelleştirilmiş Grandyent Yaklaşımını (GGY) içeren Perdew-Burke-Enzerhuf (PBE) [65] tarafından önerilen formu içinde üretilen pseudo-potansiyeller kullanıldı. Ayrıca hesaplamalarda $40 Ry^4$ lik kinetik kesme enerjisiyle, bir düzlem dalga seti kullanarak genişletildi ve smearing parametresi ($\sigma = 0.02$) Methfessel-Paxton olarak alındı. Brillouin bölgesi integrasyonu için $12 \times 12 \times 12$ k -noktaları kullanıldı. Örgü dinamiği özellikleri, öz uyumlu yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon kuramı çerçevesinde incelendi 8 dinamik matris için $4 \times 4 \times 4$ q -noktası takımı kullanılarak hesaplandı.

6.2. Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) ALAŞIMLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİ

L_{21} yapısında F-43m uzay grubunda bulunan Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) Heusler alaşımlarının atomları $\tau_{Ni}(3/4, 3/4, 3/4)$, $\tau_{Ni}(1/4, 1/4, 1/4)$, $\tau_X(1/2, 1/2, 1/2)$, $\tau_{Ga}(0, 0, 0)$ noktalarına yerleştirdi. Bu tez çalışması kapsamında, kullanılan malzemelerin örgü sabitleri hesaplanırken farklı örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerji değerleri hesaplandı. Hesaplanan değerler Murnaghan denkleminden [18] yararlanılarak örgü sabiti değerleri, hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre 1. türevi elde edildi ve sonuçlar Çizelge 6.1'de verildi. Murnaghan denkleminden yararlanılarak elde edilen hacim modülleri ile elastik sabitlerinden yararlanılarak elde edilen Çizelge 6.5'deki hacim modülleri birbirlerine yakın değerde çıktığı ve uyum içinde olduğu görüldü. Ayrıca daha önceden literatür taramasındaki bulunana örgü sabiti değerleriyle bu çalışmada elde edilen örgü sabiti değerleri uyum içinde olduğu görüldü.

Çizelge 6.1. Ni₂XGa (X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V ve Zn) Heusler alaşımlarının örgü sabiti (*a*), Murnaghan dekleminde elde hacim modülü (*B_m*) ve hacim modülünün basınca göre 1. türevi (*B'*).

	Referanslar	<i>a</i> (Å)	<i>B_m</i> (GPa)	<i>B'</i>
Ni ₂ CoGa	Bu Çalışma	5.716	169	4.76
	VASP [4,5]	5.699	171	-
	FLAPW [6]	5.405	169	-
	LMTO – VASP [85]	5.710	-	-
Ni ₂ CuGa	Bu Çalışma	5.753	160.4	4.78
	LMTO – VASP [85]	5.739	-	-
Ni ₂ NiGa	Bu Çalışma	5.695	177.9	5.16
	LMTO – VASP [85]	5.694	-	-
Ni ₂ ScGa	Bu Çalışma	6.050	132	4.16
	LMTO – VASP [85]	6.041	-	-
Ni ₂ TiGa	Bu Çalışma	5.897	163.1	4.84
	LMTO – VASP [85]	5.889	-	-
Ni ₂ VGa	Bu Çalışma	5.801	182.4	4.51
	LMTO – VASP [85]	5.799	-	-
Ni ₂ ZnGa	Bu Çalışma	5.812	151.5	4.65
	LMTO – VASP [85]	5.808	-	-

6.3. Ni₂XGa (X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V ve Zn) ALAŞIMLARININ ELEKTRONİK BANT YAPILARI

Ni₂XGa (X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V ve Zn) Heusler alaşımlarının spin etkisi hesaba katılarak spin-aşağı ve spin-yukarı yönelimlerine göre elektronik bant eğrileri ve durum yoğunluğu eğrileri çizildi. Yapılan hesaplamalar sonucunda Ni₂CoGa alaşımının spin yönelimlerini antisimetrik olduğu görüldü. Bundan dolayı bu iki alaşımın bir manyetik momente sahip oldukları gerek durum yoğunluğu gerekse bant grafiklerinden açıkça görülmektedir. Ayrıca diğer hesaplanan Heusler alaşımlarının ise spin yönelimlerinin simetrik olması nedeniyle her hangi bir manyetik özelliğe sahip olmadıkları söylenebilir. Spin yönelimlerindeki sapmalardan elde edilen manyetik moment değerleri Çizelge 6.2’de verildi. Literatür taraması sonucunda bulunan malzemelere ait manyetik moment değerleri ile hesaplama sonucunda elde edilen manyetik moment değerleri ile karşılaştırma yapıldı ve uyum içerisinde olduğu görüldü.

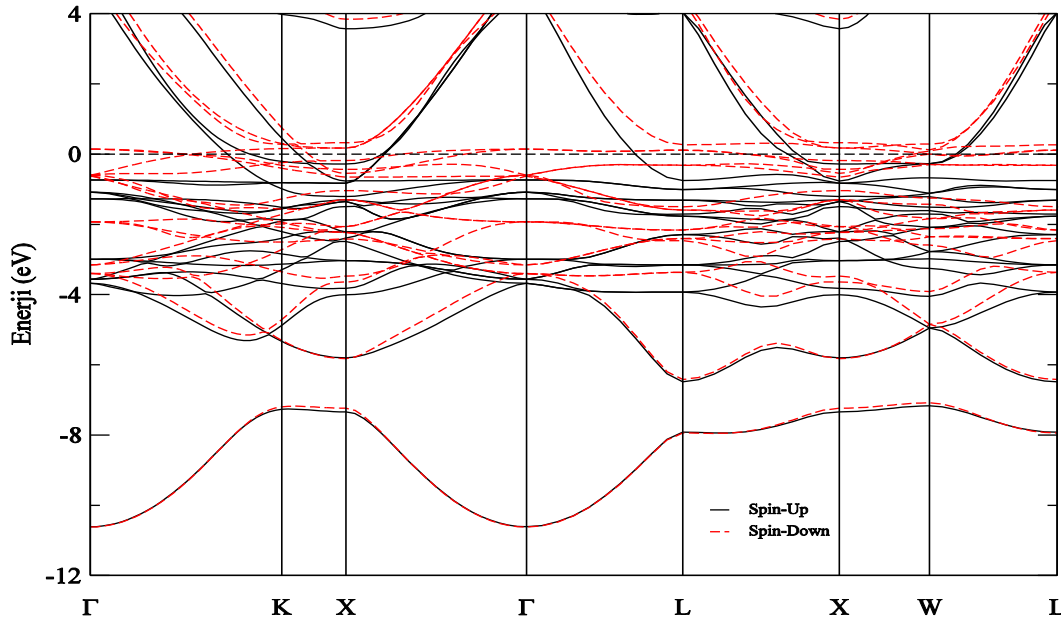
Hesaplanan Heusler alaşımlarının elektronik bant eğrilerine ve durum yoğunluğu eğrilerine bakıldığında, tamamının metalik özellik gösterdiği açıkça görülmektedir. Ni₂CoGa alaşımında spin-aşağı yönelimindeki iletkenlik seviyesi Fermi seviyesini daha yukarıdan kestiği için daha fazladır. Ayrıca Ni₂CoGa spin-aşağı yöneliminde Co-3*d*, spin-yukarı yöneliminde ise Ni₂-3*d* elektronları tarafından iletkenliğe en büyük katkı sağlanmaktadır. Ni₂CuGa, Ni₂NiGa, Ni₂TiGa ve Ni₂ZnGa Heusler alaşımları ise iletkenliğe en büyük katkı Ni₂-3*d* elektronları tarafından sağlanmaktadır. Aynı zamanda Ni₂ScGa ve Ni₂VGa alaşımlarında ise Sc ve V atomlarının 3*d* elektronları iletkenliğe en büyük katkıyı sağlamakta olduğu şekillerde görülmektedir. Elektronik bant eğrileri ve durum yoğunlukları hesaplanan bu Heusler alaşımlarının fermi enerji seviyesi üzerindeki yük yoğunlukları ($n(E_F)$) izelge 6.3’de verildi. Bu sonuçlara göre, Ni₂CoGa alaşımının spin-aşağı yönelimindeki iletkenlik seviyesi en yüksek değerde iken Ni₂ZnGa alaşımının ise iletkenliği en düşük seviyededir.

Çizelge 6.2. Ni₂XGa (X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V ve Zn) Heusler alaşımlarının toplam manyetik momentleri (M_t).

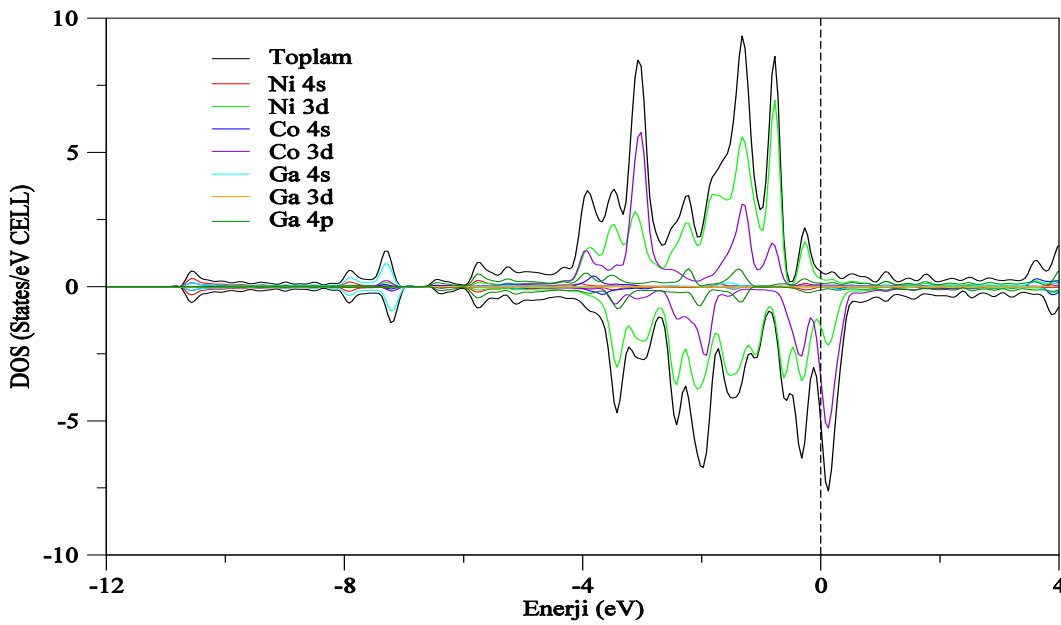
Alaşımlar	Referanslar	M_t (μ_B)
Ni ₂ CoGa	Bu alışma	1.90
	LMTO - VASP [85]	1.69
	VASP [4,5]	1.80
	FLAPW [6]	1.78
Ni ₂ CuGa	Bu alışma	0
	LMTO - VASP [85]	0
Ni ₂ NiGa	Bu alışma	0
	LMTO - VASP [85]	0
Ni ₂ ScGa	Bu alışma	0
	LMTO - VASP [85]	0
Ni ₂ TiGa	Bu alışma	0
	LMTO - VASP [85]	0
Ni ₂ VGa	Bu alışma	0
	LMTO - VASP [85]	0
Ni ₂ ZnGa	Bu alışma	0
	LMTO - VASP [85]	0

Çizelge 6.3. Ni₂XGa (X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V ve Zn) Heusler alaşımlarının n(E_F) değerleri.

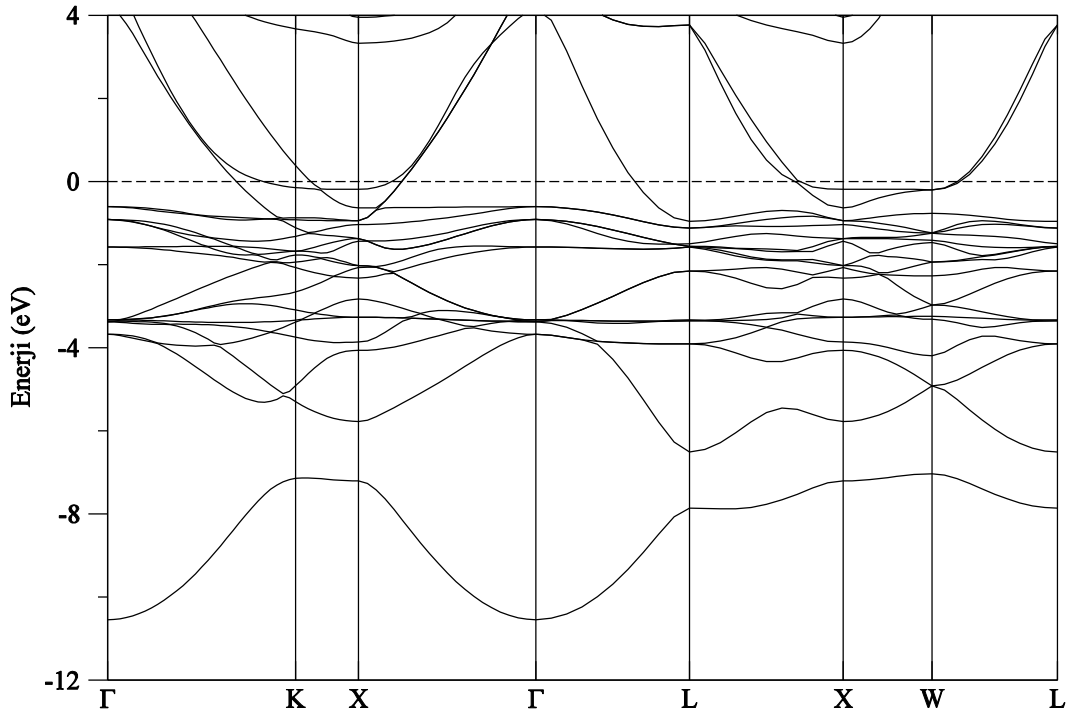
Alaşımlar	n(E _F) (States/eV CELL)	
Ni ₂ CoGa	Spin-Up	0.57
	Spin-Down	-5.06
Ni ₂ CuGa		0.76
Ni ₂ NiGa		1.74
Ni ₂ ScGa		0.76
Ni ₂ TiGa		2.22
Ni ₂ VGa		1.34
Ni ₂ ZnGa		0.55



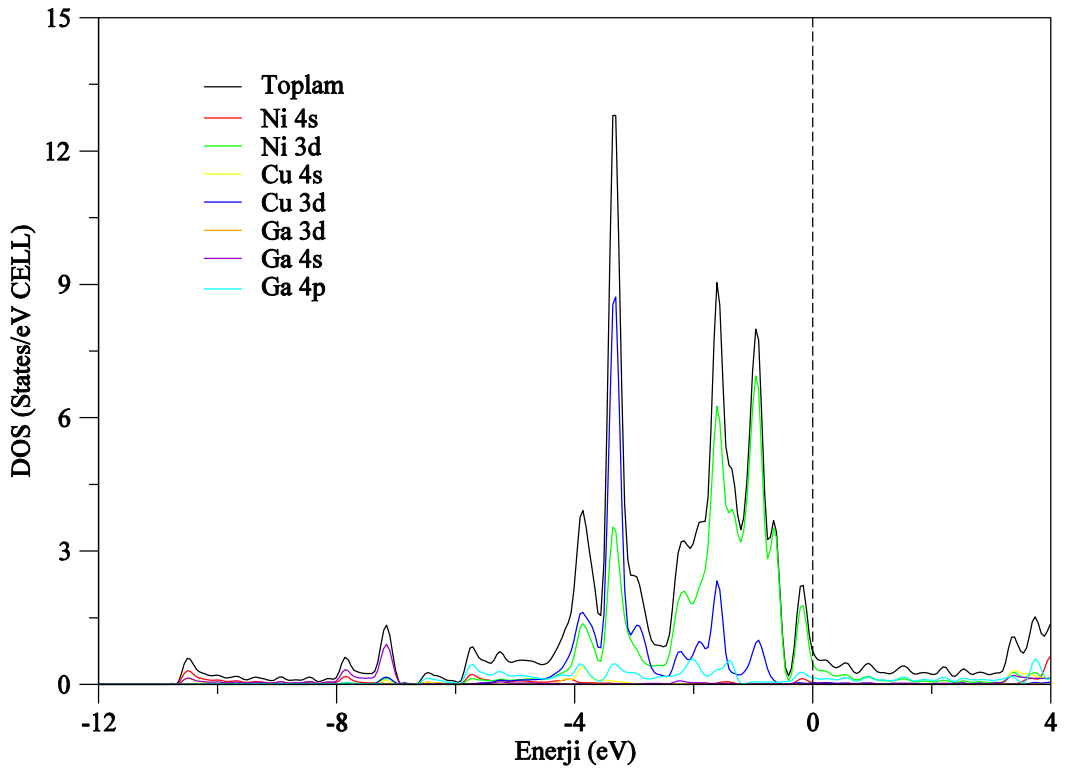
Şekil 6.1. Ni₂CoGa Heusler alaşımlarının yüksek simetri eksenlerine göre spin polarizeli elektronik bant eğrileri.



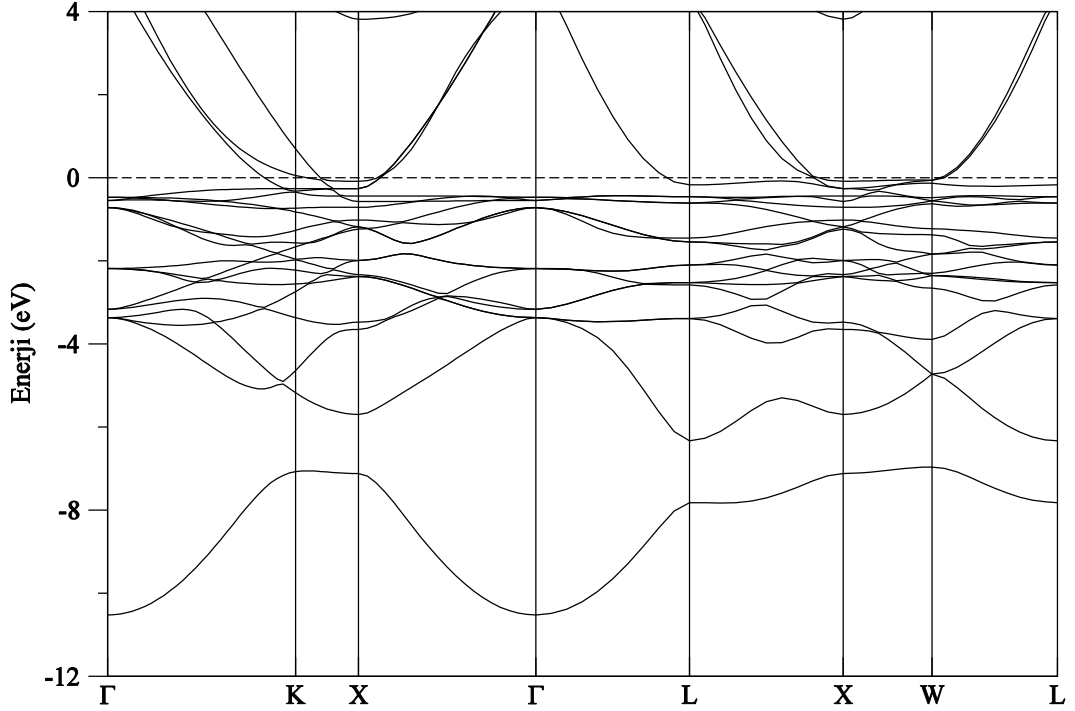
Şekil 6.2. Ni₂CoGa Heusler alaşımlarının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



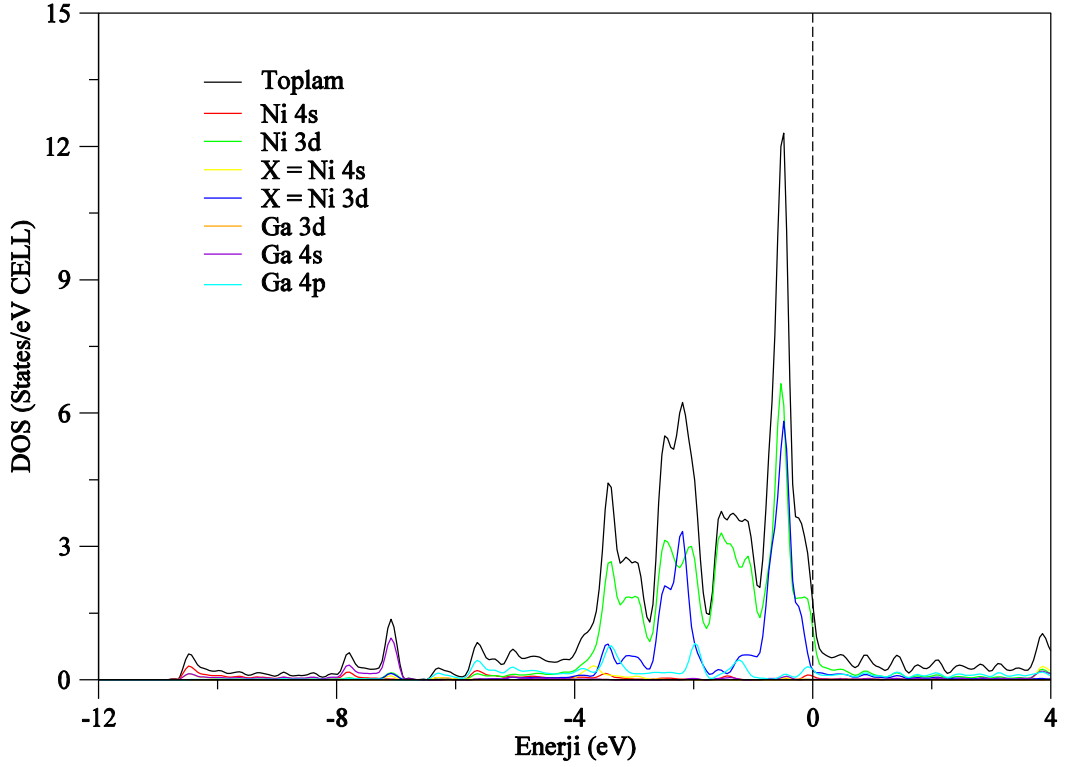
Şekil 6.3. Ni_2CuGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenlerine göre elektronik bant eğrileri.



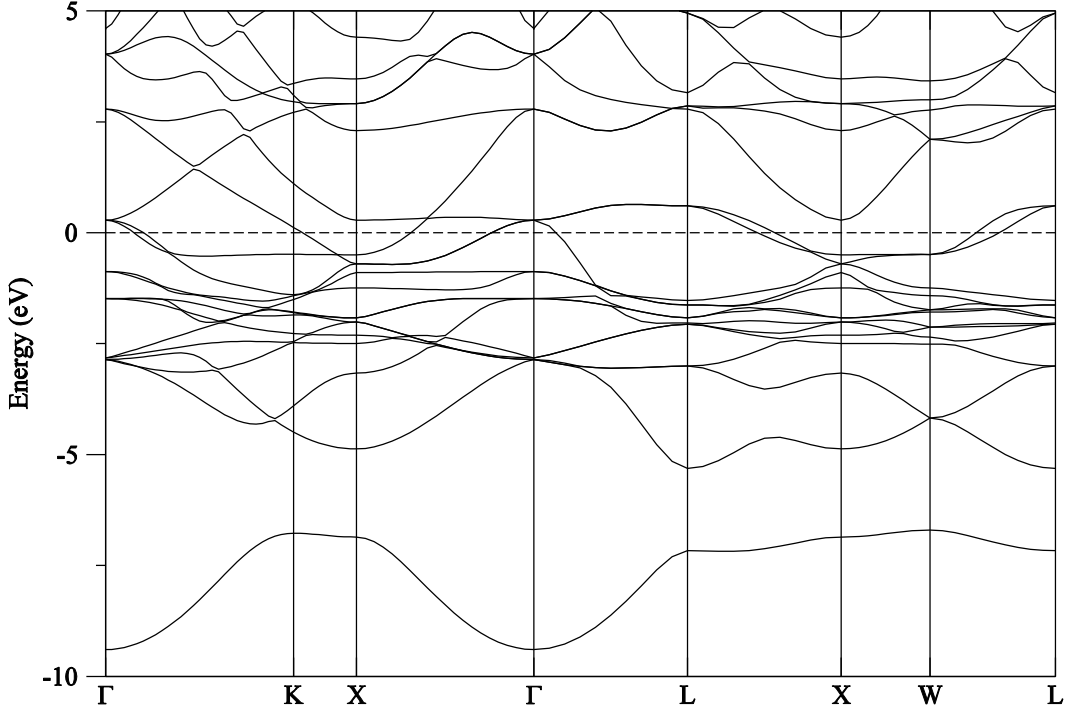
Şekil 6.4. Ni_2CuGa Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



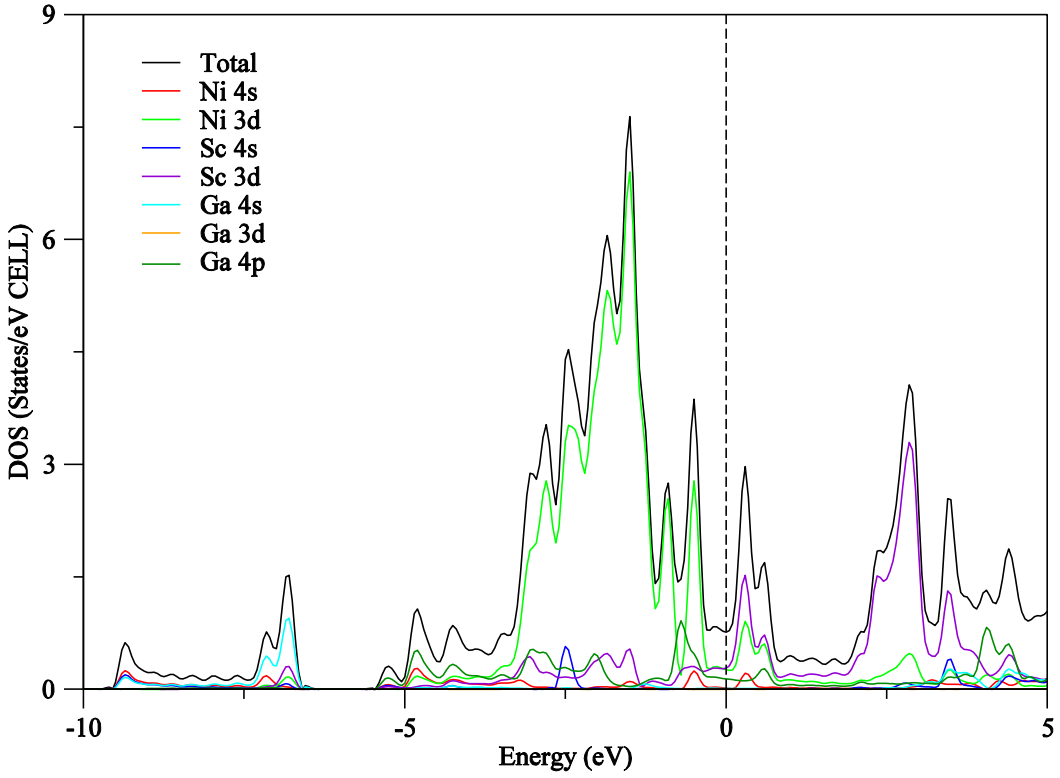
Şekil 6.5. Ni_2NiGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenlerine göre elektronik bant eğrileri.



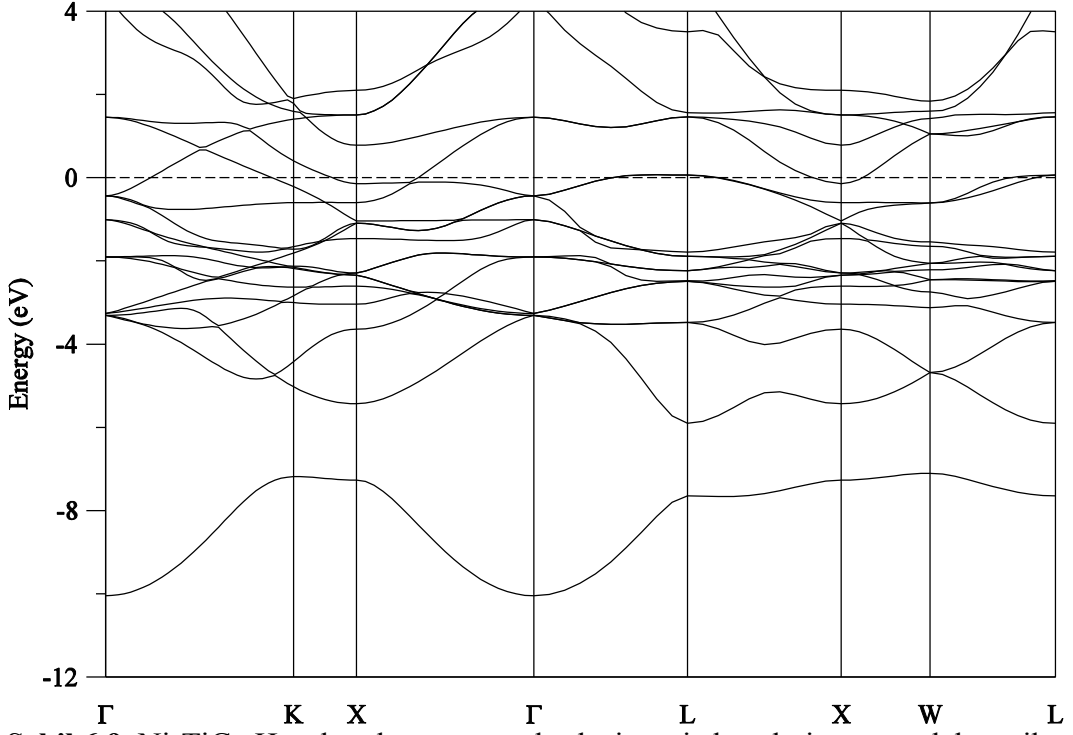
Şekil 6.6. Ni_2NiGa Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



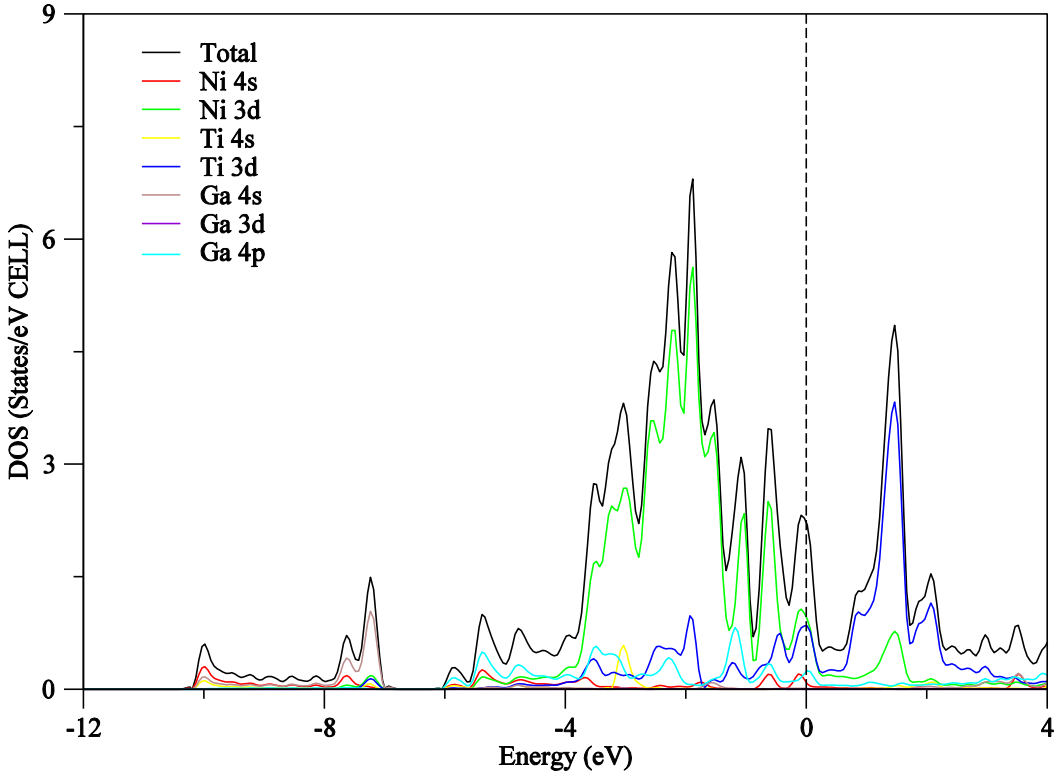
Şekil 6.7. Ni₂ScGa Heusler alaşımlarının yüksek simetri eksenlerine göre elektronik bant eğrileri.



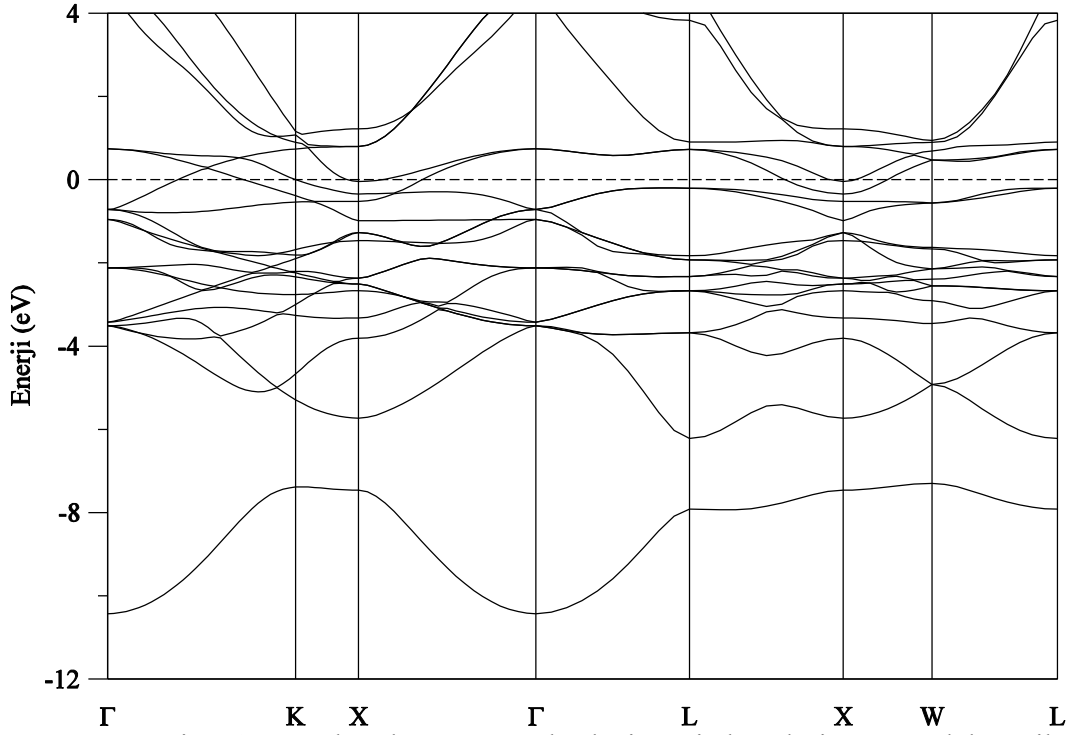
Şekil 6.8. Ni₂ScGa Heusler alaşımlarının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



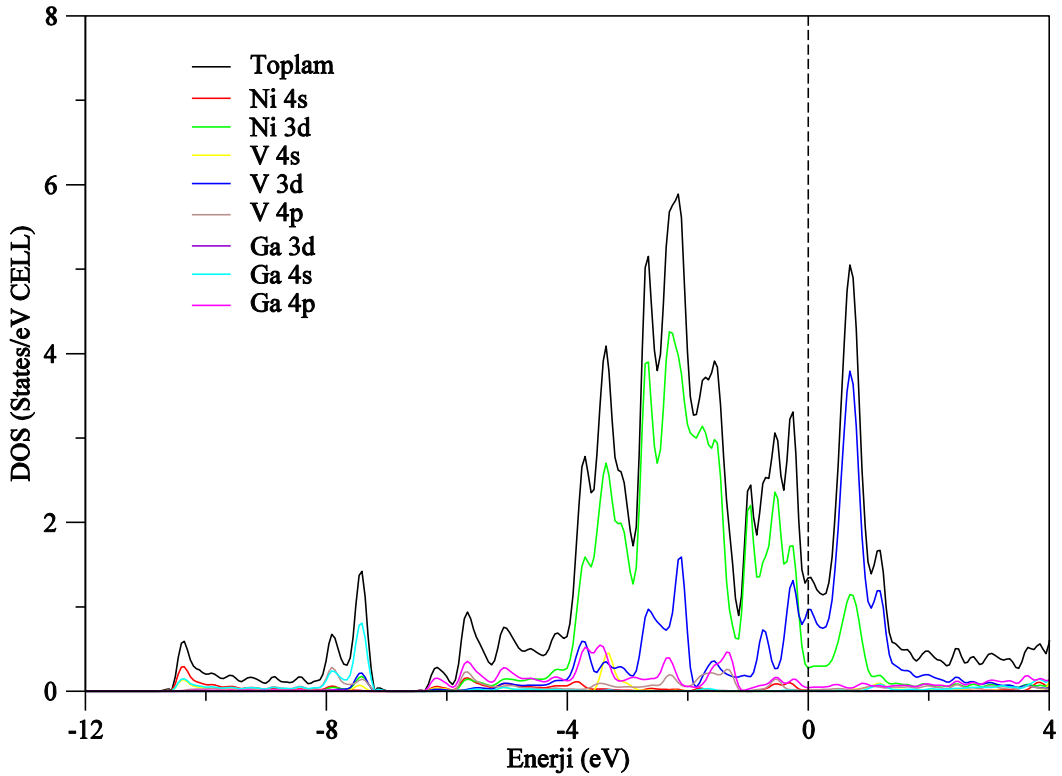
Şekil 6.9. Ni_2TiGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenlerine göre elektronik bant eğrileri.



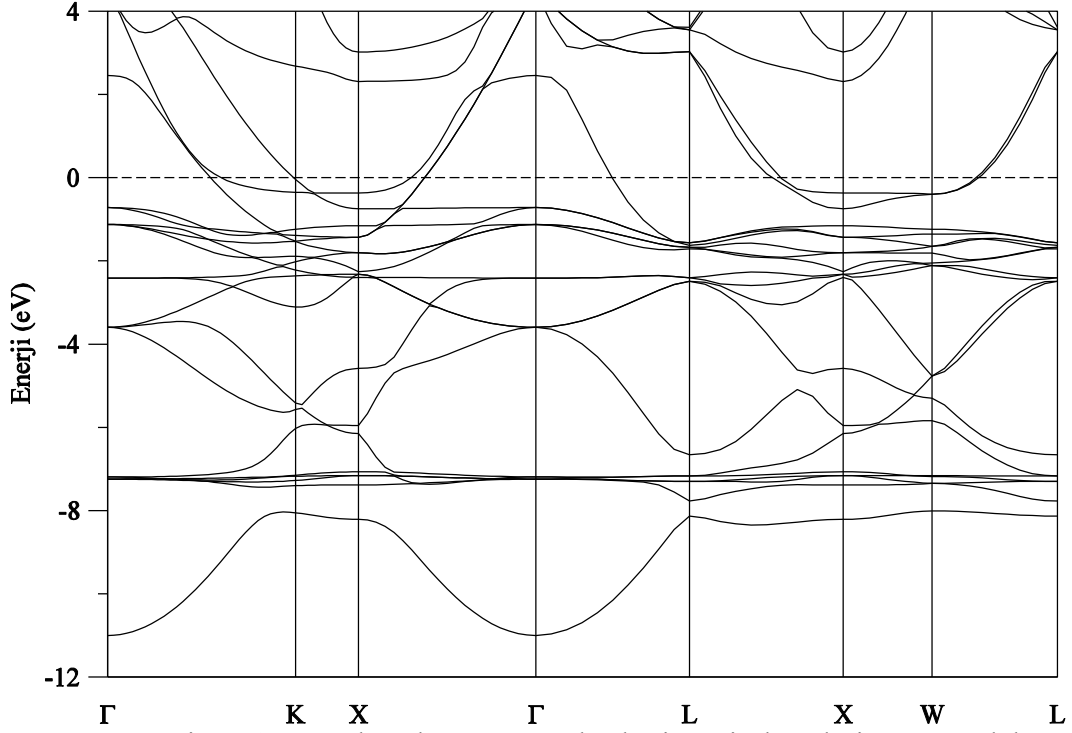
Şekil 6.10. Ni_2TiGa Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



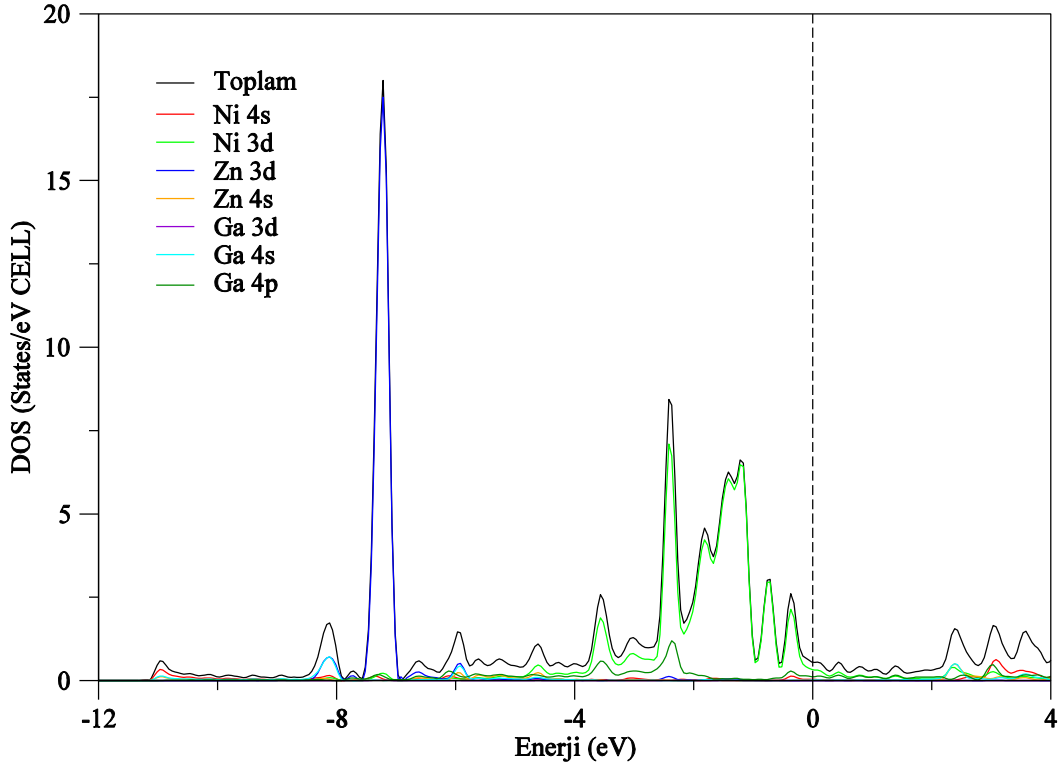
Şekil 6.11. Ni₂VGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenlerine göre elektronik bant eğrileri.



Şekil 6.12. Ni₂VGa Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 6.13. Ni₂ZnGa Heusler alaşımının yüksek simetri eksenlerine göre elektronik bant eğrileri.



Şekil 6.14. Ni₂ZnGa Heusler alaşımının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.

6.4. Ni₂XGa (X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V ve Zn) ALAŞIMLARININ ELASTİK ÖZELLİKLERİ

Elastik sabitler bir malzemenin önemli parametreleridir ve genellikle yapısal kararlılıkla ilgili değerli bilgiler vermektedir. Ayrıca katıların elastik özellikleri debye sıcaklığı, erime noktası, özgül ısı, ısıl genleşme katsayısı gibi fiziksel özellikler ile yakından ilgilidir. Kübik kristaller için üç tane bağımsız ikinci mertebeden elastik sabiti vardır. Bunlar C_{11} , C_{12} ve C_{44} dür. İkinci mertebeden olan C_{11} ve C_{12} elastik sabitleri hesaplamak için denge durumundaki örgüye küçük zorlanmalar uygulanarak hacim modülü (B), C_{44} ve kayma modülü $C'=(C_{11}-C_{12})/2$ bulundu. Bu sabitlerin bulunmasında

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad e = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0) \quad (6.1)$$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 \quad e = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta) \quad (6.2)$$

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C' \delta^2 + O\delta^3 \quad e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0) \quad (6.3)$$

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (6.4)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (6.5)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (6.6)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (6.7)$$

denklemleri [25,86], ve $C_{11}=(3B+4C')/3$ ile $C_{12}=(3B-2C')/3$ bağıntıları kullanıldı. Hesaplamalarda elde edilen ikinci mertebe elastik sabitleri Çizelge 6.4'de, hacim,

kayma, young modülü, poisson oranı, anisotropi faktörü Çizelge 6.5’de verildi. Elde edilen B/G oranlarına bakıldığında malzemelerin tümü için 1.75’den büyük çıktığı bundan dolayı malzemelerin tamamının sünek olduğu görülmektedir. Ayrıca anisotropy faktörü ise Ni₂CoGa, Ni₂CuGa ve Ni₂NiGa için ise yapılan hesaplamalarda negatif değerde çıktığı görülmektedir. Bu nedenle hesaplama sonuçlarına göre bu malzemeler için L₂₁ yapıda kararsız olduğunu söylemek mümkündür. Hesaplanan alaşımların Born kararlılık ilkeleri [87] ikinci derece elastik sabitler için; $C_{11} > 0$, $(C_{11} / C_{12} > 1)$, ve $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ dir. Born kararlılık ilkeleri Ni₂CoGa, Ni₂CuGa ve Ni₂NiGa için kararsız çıktığı görüldü. Diğerleri için ise beklenen şekilde çıktığı görülmektedir.

Çizelge 6.4. Ni₂XGa (X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V ve Zn) Heusler alaşımlarının ikinci mertebeden elastik sabitleri (GPa).

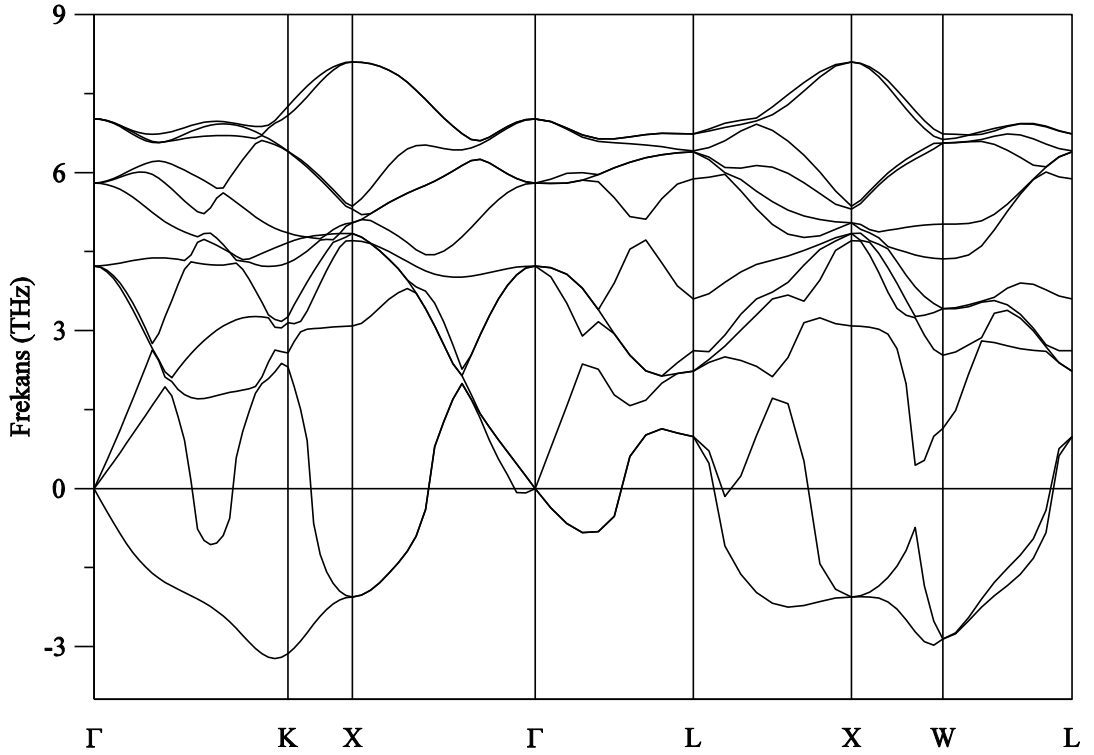
Alaşımlar	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Ni ₂ CoGa	138.94	184.58	111.93
Ni ₂ CuGa	150.96	167.11	115.39
Ni ₂ NiGa	157.14	186.71	124.50
Ni ₂ ScGa	182.07	111.80	82.44
Ni ₂ TiGa	197.59	148.60	92.92
Ni ₂ VGa	189.07	178.91	103.59
Ni ₂ ZnGa	162.27	143.65	96.73

Çizelge 6.5. Ni₂XGa (X=Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Sc, Ti, V ve Zn) Heusler alaşımlarının hacim modülü (B), kayma modülü (G), hacim modülünün kayma modülüne oranı (B/G), young modülü (E), poisson oranı (σ) ve anisotropi faktörü (A).

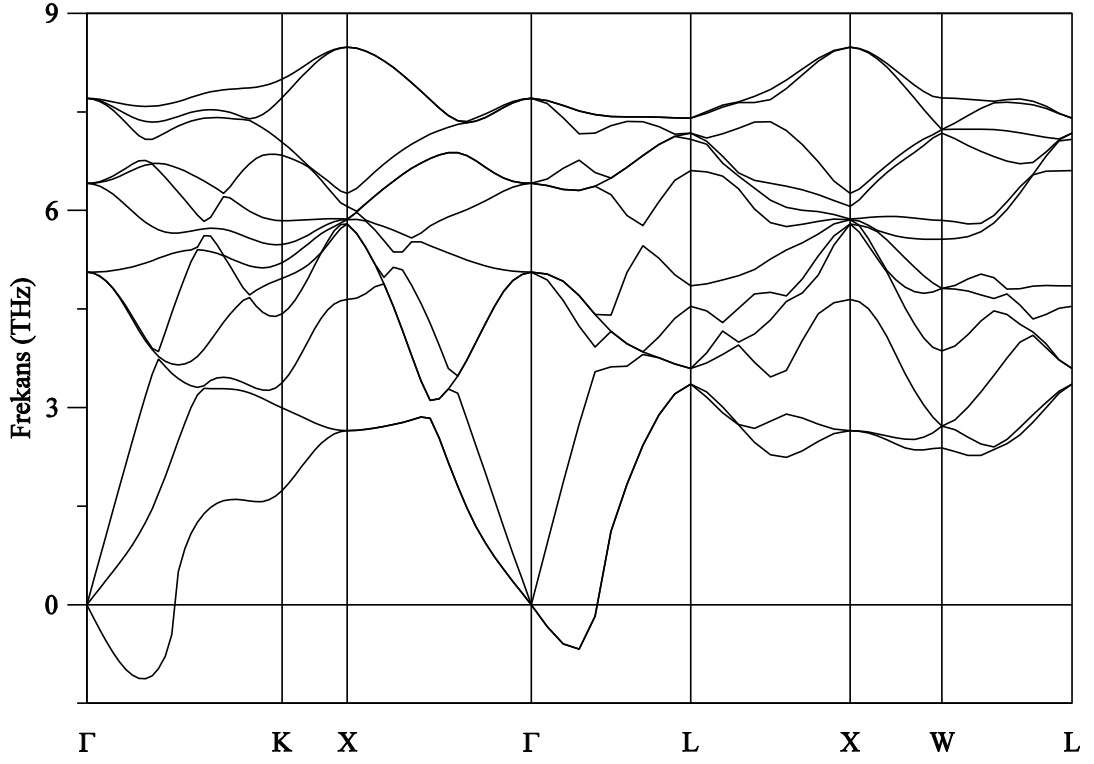
Alaşımlar	B (GPa)	G (GPa)	B/G	E (GPa)	σ	A
Ni ₂ CoGa	169.36	58.03	2.92	156.24	0.35	-4.90
Ni ₂ CuGa	161.73	66.01	2.45	174.30	0.32	-14.29
Ni ₂ NiGa	176.85	68.78	2.57	182.67	0.33	-8.42
Ni ₂ ScGa	135.22	63.52	2.13	164.76	0.30	2.35
Ni ₂ TiGa	164.93	65.55	2.52	173.65	0.32	3.79
Ni ₂ VGa	182.30	64.18	2.84	172.32	0.34	20.40
Ni ₂ ZnGa	149.85	61.76	2.43	162.90	0.32	10.39

6.5. Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) ALAŞIMLARININ FONON ÖZELLİKLERİ

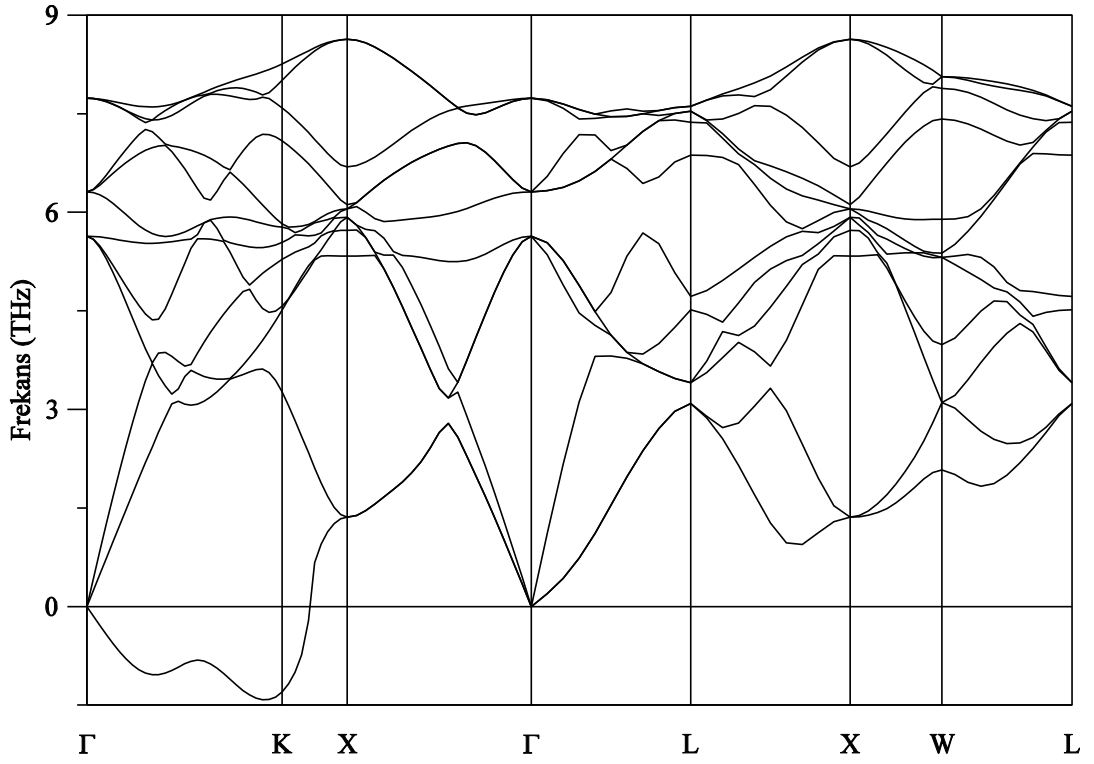
$3N$ serbestlik derecesinden dolayı birim hücresinde 4 atom bulunan $L2_1$ yapısındaki Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) Heusler alaşımlarının 3'ü akustik 9'u optik olmak üzere toplam 12 fonon dalı bulunmaktadır. $X-\Gamma-L$ temel simetri eksenlerinde TA ve TO fonon modlarının dejenerelik durumundan dolayı 8'e düştüğü açıkça görülmektedir. Ayrıca fonon frekansları hesaplanan bu alaşımların akustik fonon modlarının bütün alaşımlar için negatif değerde olduğu şekillerden görülmektedir. Bundan dolayı bu alaşımların tamamının fonon özellikleri açısından $L2_1$ yapısında kararsız çıktığı söylenebilir.



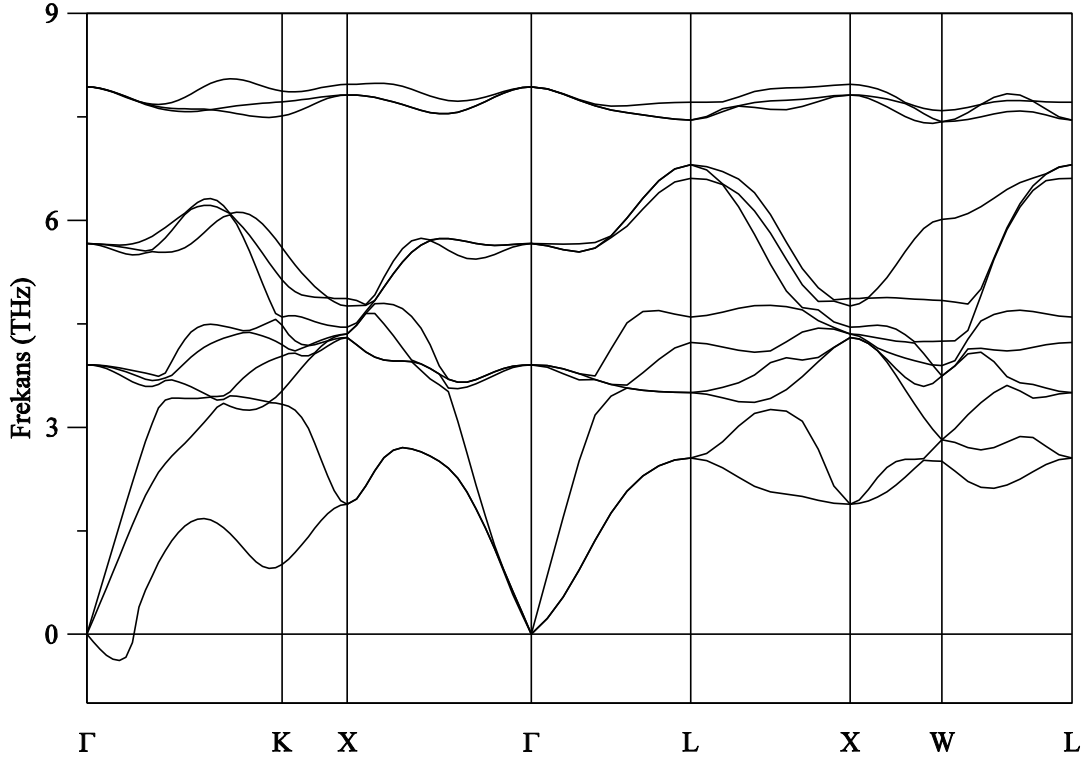
Şekil 6.15. Ni_2CoGa Heusler alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.



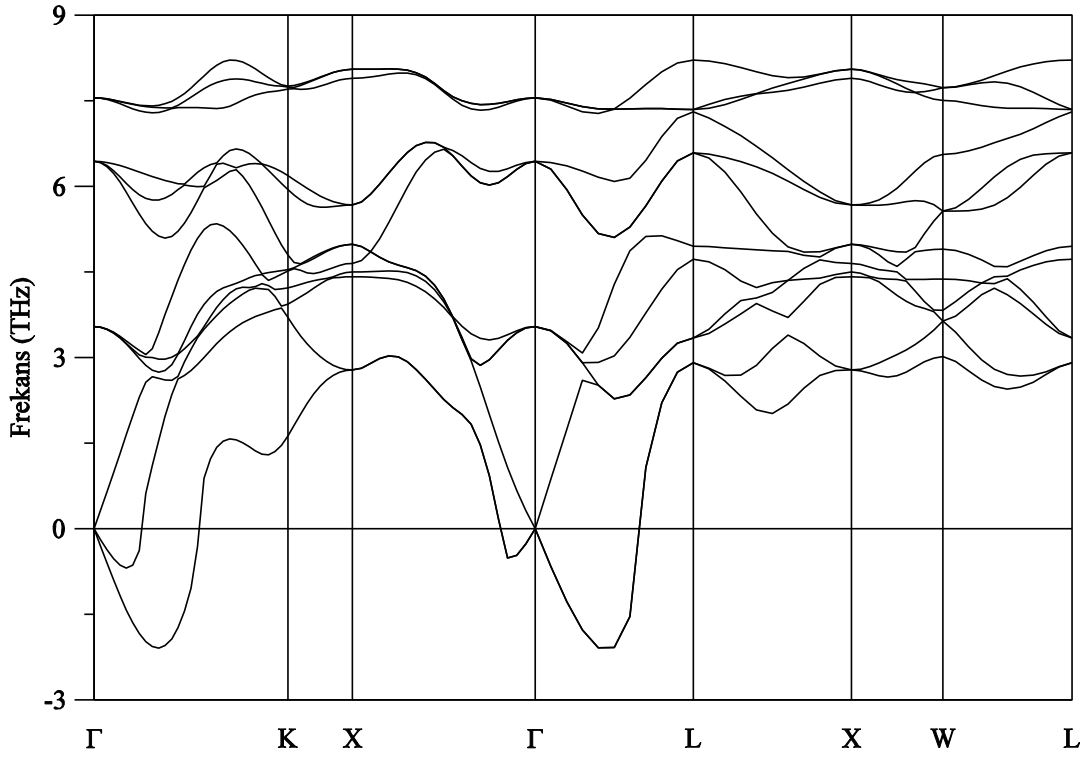
Şekil 6.16. Ni₂CuGa Heusler alaşıminın yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.



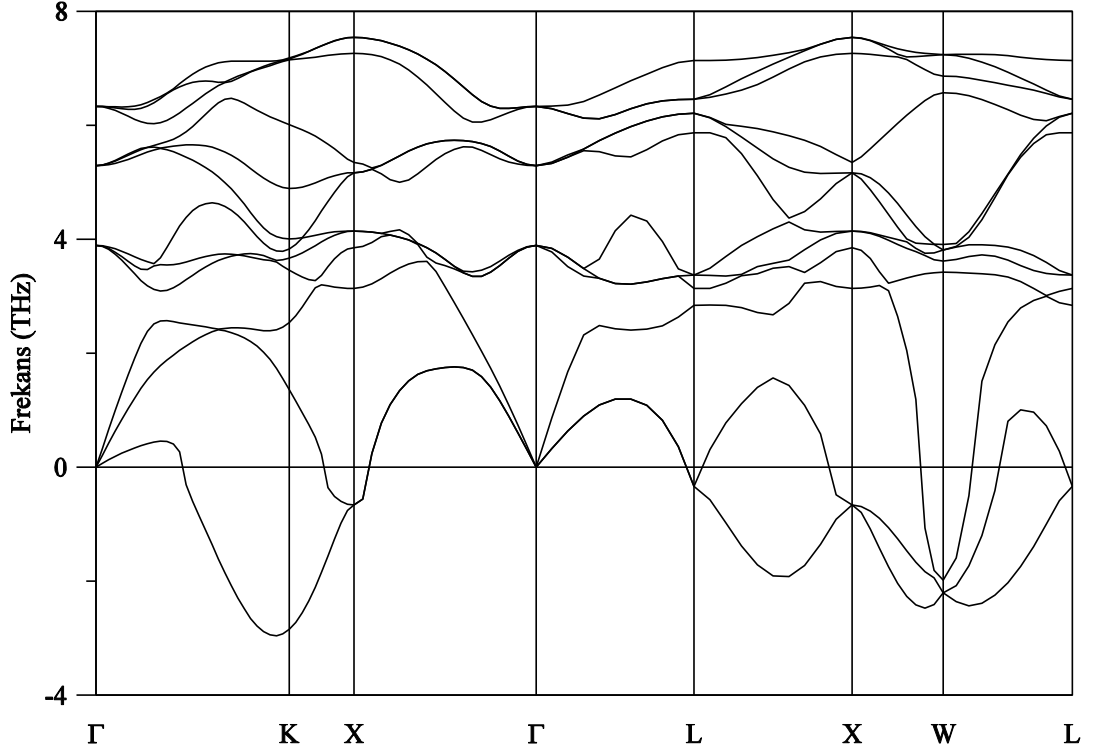
Şekil 6.17. Ni₂NiGa Heusler alaşıminın yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.



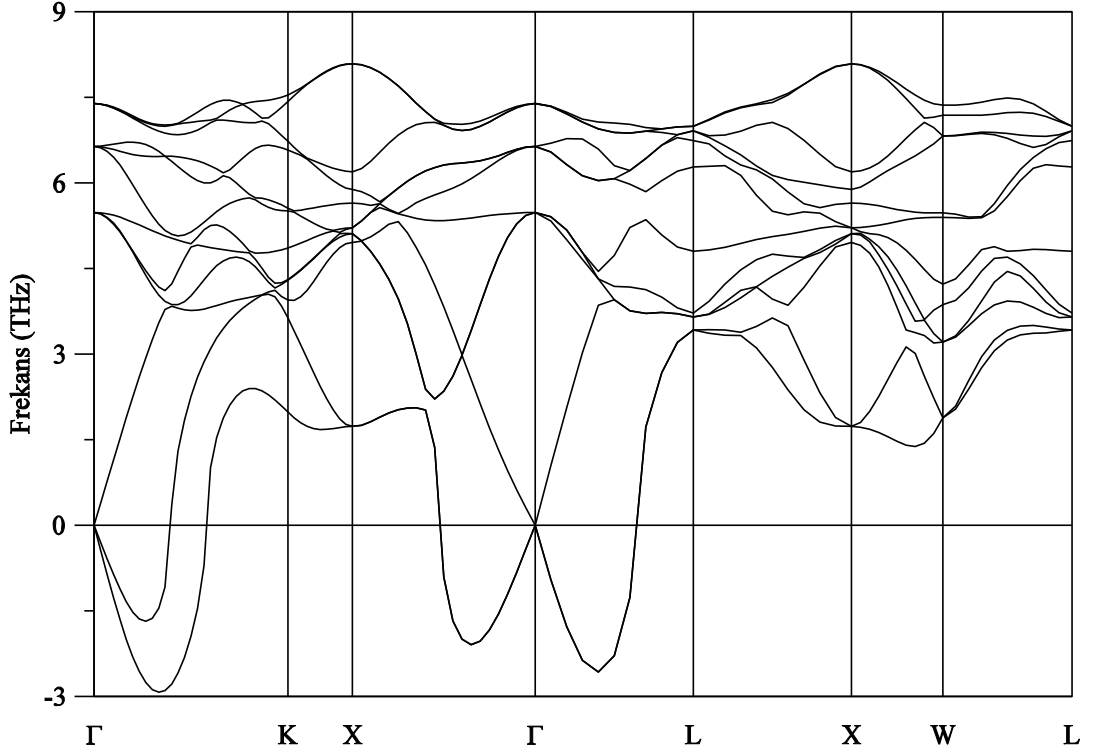
Şekil 6.18. Ni_2ScGa Heusler alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.



Şekil 6.19. Ni_2TiGa Heusler alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.



Şekil 6.20. Ni₂VGa Heusler alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.



Şekil 6.21. Ni₂ZnGa Heusler alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, $L2_1$ yapısında F-43m uzay grubunda yer alan Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özellikleri incelendi. Yapılan tüm hesaplamalarda Quantum-ESPRESSO programının kodları kullanıldı. Yapısal özellikler kapsamında atomlar $L2_1$ yapısına uygun olarak yerleştirildikten sonra Murnaghan denkleminde yararlanılarak örgü sabitleri, hacim modülleri ve hacim modüllerinin basınca göre 1. Türevleri elde edildi. Ni_2CoGa , Ni_2CuGa , Ni_2NiGa , Ni_2ScGa , Ni_2TiGa , Ni_2VGa ve Ni_2ZnGa alaşımları için örgü sabitleri sırasıyla, %0.1, %0.24, %0.02, %0.15, %0.14, %0.03, %0.07 literatürdeki sonuçla hatalı çıkmıştır. Buna göre yapılan hesaplamaların literatürde yer alan çalışma ile oldukça uyumlu olduğu söylenebilir.

Hesaplanan yapısal özelliklerin yanı sıra Ni_2XGa ($X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V$ ve Zn) Heusler alaşımlarının elektronik özellikleri de hesaplandı ve hepsinin metalik özellik gösterdiği ve bu özelliğin d elektronlarından kaynaklandığı görüldü. Aynı zamanda bu malzemelerin $n(E_F)$ değerleri hesaplandı. Yapılan bu hesaplamadan elde edilen sonuçlara göre Ni_2CoGa alaşımının spin aşağı yönelimi iletkenlik bakımından oldukça iyi olduğu görüldü. Diğer alaşımlarda ise Fermi seviyesi civarındaki iletkenlikleri iyiden kötüye doğru sırasıyla Ni_2TiGa , Ni_2NiGa , Ni_2VGa , Ni_2CuGa , Ni_2ScGa ve Ni_2ZnGa olduğu görüldü. Ayrıca Ni_2CoGa alaşımının ise düzenli manyetik özellik gösterdiği, diğer alaşımların ise manyetik olmadığı tespit edildi.

İkinci dereceden elastik sabitleri hesaplanan Ni_2CoGa , Ni_2CuGa ve Ni_2NiGa alaşımlarının Born kararlılık kriterlerine uymadığından yapısal olarak kararlı olmadıkları görüldü. Diğerleri için ise beklenen şekilde çıktığı görülmektedir. Aynı zamanda B/G oranı hesaplanan bu alaşımların B/G oranlarının 1.75'den büyük çıktığı dolayısıyla sünek yapıya bir sahip olduğu tespit edildi. Ayrıca Murnaghan denkleminde elde edilen çizege 6.1'deki ve elastik sabitlerinden elde edilen Çizelge 6.5'deki hacim modülleri birbirleriyle oldukça uyumlu çıktığı görüldü.

Yapılan literatür taraması sonucu Ni_2TiGa 'ya ait Zayak ve arkadaşlarının yapmış olduğu fonon çalışmasıyla [88] karşılaştırıldı. Zayak ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma ve bu tez çalışmasında Ni_2TiGa 'ya ait olan fonon özelliklerinin uyum içerisinde ve kararsız olduğu görülmektedir. Diğer malzemelerin fonon özellikleri ile ilgili literatür taraması sonucunda çalışmaya rastlanmadı. Bu malzemelerin tamamı için bazı simetri yönleri boyunca negatif fonon frekansları hesaplandığından, dinamik olarak kararsız oldukları söylenebilir.

KAYNAKLAR

1. Heusler, F. *Verhandlugen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **1903**, 5, 219.
2. Şerefoğlu, H. *Heusler tipi alağımların manyetik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2006**, 2-4.
3. zdoğan, K. *Katkı ve düzensizliğin yarı-metalik ferromanyetik Heusler alağımlarının manyetik özelliklerine etkisinin teorik incelenmesi*, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, **2009**, 1-3.
4. Bai, J.; Raulot, J.M.; Zhang, Y.D.; Esling, C.; Zhao, X.; Zou, L. *Journal of Applied Physics*, **2011**,109, 014908, 1-5.
5. Bai, J.; Raulot, J.M.; Zhang, Y.D.; Esling, C.; Zhao, X.; Zou, L. *Journal of Applied Physics*, **2010**,108, 064904, 1-6.
6. Ayuela, A.; Enkovaara, J.; Ullako, K.; Nieminen R.M. *J. Phys.: Condens Matter*, **1999**, 11, 2017-2026.
7. Gilleben, M.; Dronskowski, R. *J. Comput. Chem.*, **2009**, 30, 1290-1299.
8. Durlu, T.N. *Katıhal Fiziğine Giriş*, nc baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, **1992**, 1-65.
9. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons, New York, **1996**, 1-19.
10. İnternet: Wikipedia Ansiklopedisi “Bravais rgs”
http://en.wikipedia.org/wiki/Bravais_lattice (**2009**).
11. Hook, J.R.; Hall, H.E. *Solid State Physics 2nd Edition*, Kksal, F., Diner, M., Altubağ, M., Bağaran, E., John Wiley and Sons, **1999**, 13.
12. Tilley, R.J.D. *Crystals and crystal structures*, John Wiley and Sons, England, **2006**, 1-38.
13. Martin, R.M. *Electronic Structure*, Cambridge Univercity Press, Cambridge, **2004**, 73-81.
14. Itoh, H.; Nakamichi, T.; Yamaguchi, Y.; Kazama, N. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **1983**, 24:265.
15. Buschow, K.H.J.; Van Engen, P.G. *Solid State Communications*, **1981**, 39,1-3.

16. Sarıkurt, S. *Üçlü alaGım wurtzite InxGal-xN malzemenin band yapı hesabı*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2007**, 14-16.
17. İnternet: GoVASP dökümanları “(2009) brillouin zone”
<http://docu.govasp.com/pdf-files/brillouin.pdf> (2009).
18. Murnaghan, F.D., *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, **1944**, 50, 244-247.
19. Deligöz, E. *Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF2, AlBi, BBi) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2007**, 20-22.
20. Grimvall, G. *Thermophysical Properties of Materials*, North-Holland, Amsterdam, **1986**, 28-29.
21. Nguyen Manh, D.; Pettifor, D.G. *Intermetallics*, **1999**, 7, 1095–1106.
22. Cowin, S.C.; Yang, G.; Mehrabadi, M.M. *Journal of Elasticity*, **1999**, 57, 1–24.
23. Wang, J.; Yip, S.; Phillpot, S.R.; Wolf, D. *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, 4182-4185.
24. Mehl, M.J. *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, 2493.
25. Wang, S.Q.; Ye, H.Q. *Phys. Status Solidi B*, **2003**, 240, 45-54.
26. Gülseren, O.; Cohen, R.E. *Phys. Rev. B*, **2002**, 65, 064103-064108.
27. Louail, L.; Maouche, D.; Roumili, A.; Sahraoui, F.A. *Materials Letters*, **2004**, 58, 2975.
28. Soyalp, F. *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile bazı bileşiklerin elektronik yapılarının ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2006**, 3-4.
29. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley Sons, Inc., **1986**, 63-65.
30. Böttger, H. *Principles of the Theory of Lattice Dynamics*, Akademie-Verlag, Berlin, **1993**, 159.
31. Uğur, Ş. *AIN (110) Yüzeyinin Atomik Yapısının ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2004**, 2-33.

32. De Cicco, P. D.; Johnson, F. A. *Proc. R. Soc. London Ser. A.*, **1969**, 310, 111-140.
33. Pick, R.; Cohen, M. H.; Martin, R. M. *Phys. Rev. B.*, **1970**, 1, 910-920.
34. Hellmann, H. *Deticke, Leipzig*, **1937**, 78, 75-115.
35. Feynman, R. P. *Phys. Rev.*, **1939**, 56, 340-343.
36. Gonze, X.; Vigneron, J. P. *Phys. Rev. B.*, **1989**, 39, 13120.
37. Duman, S. *III-N Tipi Yarı iletkenlerin Örgü Dinamiğinin Adyabatik Bağ Yükü Modeli ile İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2002**, 58-59.
38. Born, M.; Oppenheimer, J.R. *Ann. Physic*, **1927**, 84, 457-484.
39. Chabal, Y.J.; Hamann, D.R.; Rowe, J.E.; Schlüter, M. *Phys. Rev. B*, **1982**, 25, 7598-7602.
40. Szabo, A.; Ostlund, N.S. *Modern Quantum Chemistry 1rd ed.*, McGraw Hill, New York, **1989**, 231-258.
41. Srivastava, G.P. *Theoretical modelling of semiconductor surfaces: microscopic studies of electrons and phonons*, World Scientific Publishing, **1999**, 17-34.
42. Haug, A. *Theoretical Solid State Physics*, Pergamon Press, Oxford, **1972**, 2, 24-65.
43. Hartree, D.R. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1928**, 24, 89-110.
44. İnternet: Dokuz Eylül Üniversitesi “Yoğunluk fonksiyoneli teorisi” <http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node1.html> (**2007**).
45. Fock V. Z. *Phys.*, **1930**, 61, 126-148.
46. Slater, J.C. *Phys. Rev.*, **1930**, 35:210-211.
47. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B*, **1964**, 136, 864-871.
48. Kohn, W.; Sham, L.J.; *Phys. Rev.*, **1965**, 140, 1133-1138.
49. Jones, R.O.; Gunnarsson, O. *Rev. Mod. Phys.*, **1989**, 61, 689-746.
50. Dreizler, R.M.; da Providencia, J. *Density Functional Methods In Physics*, Plenum, New York, **1985**, 50-60.

51. Kryachko, E.S.; Ludena, E.V. *Energy Density Functional Theory of Many Electron Systems*, Kluwer Academic, Boston, **1990**, 110-120.
52. Von Barth, U. *Many Body Phenomena At Surfaces*, Academic New York, **1984**, 90-100.
53. Harrison, W.A. *Electronic Structure and the Properties of Solids*, W.H. Freeman and company, San Francisco, **1980**, 359-360.
54. Koch, W.; Holthausen, M.C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, **2000**, 1-89.
55. Kohn, W. *Rev. Mod. Phys.*, **1999**, 71, 1253.
56. Feng, D.; Jin, G. *Introduction to Condensed Matter Physics*, World Scientific Publishing, **2005**, 301-317.
57. Kohano, J.; Gidopoulos, N. *The Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry "Density Functional Theory: Basics, New Trends and Applications"*, John Wiley and Sons, 2 5, **2003**, 26, 532-568.
58. Perdew, J.P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B*, **1981**, 23, 5048-5079.
59. Becke, A.D. *Phys. Rev. A.*, **1988**, 38, 3098-3100.
60. Ceperley, D.M.; Alder, B.J. *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, 45, 566-569.
61. Perdew, J.P. *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822-8824.
62. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785-789.
63. Perdew, J.P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 13244-13249.
64. Perdew, J.P.; Shevay, J.A.; Vosko, S.H.; Jackson, K.A.; Pederson, M.R.; Singh, D.J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B*, **1992**, 46, 6671-6687.
65. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865-3868.
66. Zhang, Y.; Yang, W. *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 890.
67. Asada, T.; Terakura, K. *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, 15992.
68. Eder, M.; Moroni, E.G.; Hafner, J., *Phys. Rev. B*, **2000**, 17, 1492.
69. Eder, M.; Moroni, E.G.; Hafner, J., *Surf. Sci. Lett.*, **1999**, 243-244.
70. Kumar, V.; Andersen, O.K.; Mookerjee, A. *Lectures on methods of electronic structure calculations*, World Scientific, **1994**, 63.

71. Fritsche, L.; Gu, Y.M. *Phys. Rev. B*, **1993**, 48, 4259-4264.
72. Khein, A.; Singh, D.J.; Umrigar, C.J. *Phys. Rev. B*, **1995**, 51, 4105-4109.
73. Skriver, H.L. *Phys. Rev. B*, **1985**, 31, 1909-1923.
74. Sigalas, M.; Bacalis, N.C.; Papaconstantopoulos, D.A.; Mehl, M.J.; Switendick, A.C. *Phys. Rev. B*, **1990**, 42, 11637-11643.
75. Kubo, Y. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **1987**, 17, 383-396.
76. Melsen, J.; Wills, J.M.; Johansson, B.; Eriksson, O. *J. Alloys and Compounds*, **1994**, 209, 15-24.
77. Ashcroft, N.W.; Mermin, N.D. *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers, **1976**, 826.
78. Payne, M.C.; Teter, M.P.; Allan, D.C.; Arias, T.A.; Joannopoulos, J.D. *Rev. Mod. Phys.*, **1992**, 64, 1045.
79. Phillips, J.C.; Kleinman, L. *Phys. Rev. B*, **1959**, 116, 287-294.
80. Cohen, M.L.; Heine, V. *Solid State Physics*, H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, Academic Press, New York, **1970**, 24-37.
81. Yin, M.T.; Cohen, M.L. *Phys. Rev. B*, **1982**, 25, 7403-7412.
82. Baroni, S.; Giannozzi, P.; Testa, A. *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 58, 1861-1864.
83. İyigör, A. *Bazı kübik yapıdaki CoZ (Z=Al, Be, Sc, Zr) ikili bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2011**, 36-40.
84. Candan, A. *Kübik yapıdaki Co₂MnX (X=Al, Ga, Ge, Si) Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2011**, 67-72.
85. Gilleßen M. *Über die quantenchemischen Untersuchungen einiger ternärer intermetallischer Verbindungen*, Doktora Tezi, Aachen University Doğa Bilimleri, 2009, 92-110.
86. Uğur, Ş.; İyigör, A.; Charifi, Z.; Baaziz H.; Ellialtıoğlu, M.R. *Philosophical Magazine*, **2013**, DOI: 10.1080/14786435.2013.806828
87. Born, M.; Kun, H. *Clarendon Press*, Oxford, **1940**.

88. Zayak, A.T.; Entel, P.; Rabe, K.M.; Adeagbo, W.A.; Acet, M. *Phy. Rev. B.* **2005**, 72, 054113.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı Adı : TURGUT Kemal
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 04.05.1976
E-posta : kemalturgut@hotmail.com

Eğitim

Lise Kırşehir Lisesi 1993
Lisans Selçuk Üniversitesi / Fizik Öğr. 2002

Yüksek Lisans Tezi

L₂₁ Yapısındaki Heusler Tipi Ni₂XGa (X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V Ve Zn) Alaşımlarının Yapısal, Elektronik, Elastik Ve Fonon Özelliklerinin Yoğunluk Fonsiyonel Teorisi İle İncelenmesi

Yabancı Dil

İngilizce

Tezle İlgili Yapılan Yayınlar

Özduran M., **Turgut K.**, Arıkan N., İyigör A., Candan A., “*The first principle study of Ni₂ScGa and Ni₂TiGa*”, 10th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Metropolitan Hotel, Athens, Greece, (2014) (Oral Presentation).