

T.C
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Fe-Ti-Si ÜÇLÜ HEUSLER ALAŞIMLARIN YAPISAL,
ELEKTRONİK, MANYETİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİYLE İNCELENMESİ**

Raşit UMUCU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR
ŞUBAT 2016

T.C
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Fe-Ti-Si ÜÇLÜ HEUSLER ALAŞIMLARIN YAPISAL,
ELEKTRONİK, MANYETİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİYLE İNCELENMESİ**

Raşit UMUCU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

KIRŞEHİR
ŞUBAT 2016

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

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

Başkan Prof. Dr. Gökay UĞUR (İmza)

Akademik Ünvanı, Adı-Soyadı

Üye Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN (İmza)

Akademik Ünvanı, Adı-Soyadı

Üye Doç. Dr. Nihat ARIKAN (İmza)

Akademik Ünvanı, Adı-Soyadı

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

10/02/2016

Prof. Dr. Levent KULA

Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

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

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

10/02/2016

Raşit UMUCU

Fe-Ti-Si ÜÇLÜ HEUSLER ALAŞIMLARIN YAPISAL, ELEKTRONİK,
MANYETİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL
TEORİSİYLE İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Raşit UMUCU
AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2016

ÖZET

Fe-Ti-Si sisteminin oluşturduğu yarı ve tam Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, manyetik ve mekanik özellikleri genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisiyle MedeA paket programı yardımıyla incelendi. Yarı Heusler tipi alaşımların elektronik özelliklerinden metalik özellik gösterdikleri, tam Heusler tipi alaşımların ise yarıiletken olduğu görüldü. Ayrıca, yarı Heusler alaşımlar manyetik özelliğe sahip iken tam Heusler tipinde alaşımların herhangi bir manyetik özelliğe sahip olmadığı belirlendi. Elastik sabitleri C_{ij} stress-strain tekniği kullanılarak hesaplandı. Elastik sabitlerinden β -fazındaki yarı Heusler alaşımlarının mekanik olarak kararsız olduğu diğer fazlarda ise mekanik olarak kararlı yapıda oldukları anlaşıldı. B/G oranı değerlerinden yarı heusler tipinin sünek malzeme olduğu ve tam heusler tipinin ise kırılgan olduğu belirlendi.

Bilim Kodu : 202.1.147
AnahtarKelimeler : Heusler-tipi alaşımlar, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi,
Elastik özellikler
Sayfa Adedi : 52
Danışman : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONICAL, MAGNETICAL AND
MECHANICAL PROPERTIES OF Fe-Ti-Si TERNARY OF HEUSLER ALLOYS
USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

(M.Sc. Thesis)

Raşit UMUCU

AHI EVRAN UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2016

ABSTRACT

The structural, electronic, magnetic and mechanical properties of half- and full-Heusler alloys, which are composed of Fe-Ti-Si system, were studied using the density functional theory with the generalized gradient approximation by means of MedeA software. It was determined that while half-Heusler alloys show semi-metallic property, full-Heusler alloys show semiconductor property. In addition, while half-Heusler alloys have magnetic properties, full-Heusler alloys have not. The elasticity constants C_{ij} were calculated using stress-strain technique. In terms of elastic constants, while the half-Heusler alloy was determined as mechanically unstable at β -phase, it has had mechanically stable structure at other phases. When the ratio of B/G was evaluated, it was realized that while the half-Heusler type was ductile material, the full-Heusler type was fragile.

Science Code : 202.1.147

Key Words : Heusler type alloys, Density Functional Theory, Elastic Properties

Page Number : 52

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Mustafa ÖZDURAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaştığım tüm zorlukların çözümlenmesinde yakın ilgisini esirgemeyen danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, sorunlarıma çözüm bulan, çalışmalarımı daha verimli bir şekilde tamamlamamı sağlayan, Sayın Dr. Ahmet İYİGÖR'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında benden desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Nihat ARIKAN'a ve Sayın Dr. Abdullah CANDAN'a, emeği geçen herkese teşekkür ederim.

Bu uzun ve meşakkatli süreçte her zaman yanımda bulunan gerek maddi gerekse manevi açıdan desteğini hep üzerimde hissettiğim kıymetli eşim Nurdan'a ve çocuklarım Enes, Rüveyde ve Yusuf'a bu tez çalışmamı ithaf ederek gönülden teşekkür ediyorum.

Bu çalışma Ahi Evran Üniversitesi Araştırma Projesi Birimi tarafından PYO-FEN.4001.14.018 nolu proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİ VE METOTLAR.....	4
2.1. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ	4
2.1.1. Çok Cisim Problemi	4
2.1.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	5
2.1.3. Hartree Metodu	6
2.1.4. Hartree Fonksiyon (HF) Metodu.....	7
2.1.5. Hohenberg- Kohn Teoremi	10
2.1.6. Kohn-Sham Denklemleri.....	15
2.1.7. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)	19
2.1.8. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY).....	21
2.2. MEDEA PAKET PROGRAMI	22
2.2.1. VASP PAKET PROGRAMI.....	23
2.3.MEKANİK ÖZELLİKLERİN HESAPLANMASI.....	24
2.3.1. Elastik Sabitleri	24
2.3.2. Mekanik Modüller.....	31
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	33
3.1. Fe-Ti-Si ALAŞIMLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİ	34
3.2. Fe-Ti-Si ALAŞIMLARININ ELEKTRONİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ	35
3.3. Fe-Ti-Si ALAŞIMLARININ MEKANİK ÖZELLİKLERİ	42

4. SONUÇLAR	44
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ.....	52

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3. 1. Atomik pozisyonlar.....	34
Çizelge 3. 2. Hesaplamalarda kullanılan kesme enerjisi (E_{cut} , eV), smearing parametresi (σ) ve k-noktaları.	34
Çizelge 3. 3. Örgü sabitleri (a ; Å), Bulk modülü (B , GPa) ve toplam manyetik momentler (M_t , μ_B).	35
Çizelge 3. 4. Fermi seviyesi üzerindeki durum yoğunluğu değerleri (States/eV CELL).	37
Çizelge 3. 5. Elastik sabitleri (C_{ij} , GPa)	42
Çizelge 3. 6. Bulk modülü (B , GPa), Kayma modülü (G , GPa), B/G oranı, Young modülü (E , GPa) ve Possion's oranı (ν).	43

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi.	19
Şekil 3.1. Fe-Ti-Si alaşımının yarı ve tam Heusler tipi kristal yapıları	33
Şekil 3.2. F-43m kristal simetrisindeki FeTiSi yarı Heusler alaşımının α -fazının elektronik bant, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	38
Şekil 3.3. F-43m kristal simetrisindeki FeTiSi yarı Heusler alaşımının β -fazının elektronik bant, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	39
Şekil 3.4. F-43m kristal simetrisindeki FeTiSi yarı Heusler alaşımının γ -fazının elektronik bant, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	40
Şekil 3.5. Fm-3m kristal simetrisindeki Fe ₂ TiSi tam Heusler alaşımının elektronik bant, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	41

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
G	Kübik Kristaller İçin Kayma Modülü
B	Bulk Modülü
fcc	Yüzey merkezli kübik
bcc	Cisim merkezli kübik
C	Elastik sabiti
C'	Kayma modülü
C_{ij}	Elastik sertlik sabiti
ϵ	Zorlanma Tensörü
E_{cut}	Kesme kinetik enerjisi
E_g	Yasak enerji
E	Young's modülü
α_0	Örgü sabiti
E_F	Fermi enerjisi
$n(\vec{r})$	Elektron yoğunluğu
ϵ	Zorlanma tensörü
Ψ	Çok parçacık dalga fonksiyonu
μ_B	Toplam manyetik moment
$\hat{H}$	Hamiltonyen işlemcisi
ν	Poisson oranı
V	Hacim
$n(E_F)$	Fermi seviyesindeki elektron yoğunluğu
$V_{dış}$	Dış potansiyel
N	Elektron sayısı

Kısaltmalar**Açıklama****Ab-initio**

Temel İlkelere Dayanan

DOS

Durum Yoğunluğu

 F_{HK}

Hohenberg-Kohn Fonksiyoneli

GGY

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

HF

Hartree-Fock

KS

Kohn-Sham

MedeA

Ab Initio Simulation Package

VASP

Viene Ab Initio Simulation Package

TF

Thomas-Fermi

TFD

Thomas-Fermi-Dirac

YFT

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

YYY

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

1. GİRİŞ

1903 yılında Alman kimyacı Friedrich Heusler tarafından CuMn alaşımına, 3. grup elementlerinden olan Al ekleyerek ilk defa Cu_2MnAl Heusler tipi alaşımı elde etmiştir [1, 2]. Heusler tipi alaşımlar $L2_1$ ve $C1_b$ yapısında kristalize olan üçlü intermetalik alaşımlardır. Bu üçlü Heusler tipi intermetalik alaşımlar yarı ve tam Heusler tipi olmak üzere iki gruba ayrılırlar. $L2_1$ yapısında kristalize olanlar tam Heusler, $C1_b$ yapısında kristalize olanlar ise yarı Heusler olarak isimlendirilirler. $L2_1$ ve $C1_b$ yapısındaki Heusler alaşımları sırasıyla X_2YZ ve XYZ genel kimyasal formülüne sahiptir. Genel olarak, X atomları Cu, Co, Ni, Pd, Pt, Rh, elementleri, Y atomları Mn, Zr, Ti, Cr, Fe elementleri ve Z atomları ise In, Sn, Si, Al, Ge, Ga elementlerinden seçilirler. Fakat, Heusler tipi alaşımların birçoğunda Mn elementi Y elementi olarak seçilmesine rağmen, X pozisyonunda Mn'ın bulunduğu alaşımlar veya bileşiklere de bulunur. Bunlara örnek olarak, Mn_2VAl [3] ve Mn_2VGa [4] tipi iki sistem deneysel olarak çalışılmıştır.

Tam Heusler alaşımları, stokiyometrik kompozisyonu 2:1:1 türünde olan üçlü intermetalik bileşiklerdir ve $L2_1$ tipi kübik yapıdadırlar. Heusler tipi alaşımların birim hücresi, X atomu için (3/4, 3/4, 3/4) ve (1/4, 1/4, 1/4), Y atomu için (1/2, 1/2, 1/2) ve Z atomu için (0, 0, 0) pozisyonları ile iç içe girmiş 4 tane fcc alt örgüsü içerir. Yarı Heusler tipi alaşımlar ise stokiyometrik kompozisyonu 1:1:1 türünde olup birim hücreleri üç tane iç içe girmiş fcc alt örgüsünden oluşmaktadır. Başka bir deyişle yarı Heusler tipi alaşımlar; dört tane fcc alt örgüsünden oluşur, bu alt örgülerin üçü X, Y ve Z atomları tarafından doldurulurken dördüncü alt örgü boştur. Yarı-Heusler tipi alaşımlar $C1_b$ yapısında kristalleşir. $C1_b$ yapısı düzenli bir şeklin içinde X sitelerinin yarısının değiştirilmesiyle $L2_1$ yapısından elde edilebilir. Sonuç olarak $C1_b$ yapısı merkezi simetrik değildir. Ayrıca, tam Heusler tipi alaşımlarında herhangi bir Y veya Z atomu bir oktahedral simetri pozisyonunda yerleşen sekiz tane X atomuna birinci komşusu olarak sahiptir. Buna rağmen, her bir X atomunun birinci komşu olarak dört Y ve dört Z atomuna sahip olduğu için kristalin simetrisi tetrahedral simetriye dönüşür. İki farklı alt örgüye yerleşen X atomları kimyasal olarak eşdeğerdir. Çünkü birinci alt örgünün çevresi 90° döndürüldüğünde ikinci alt örgünün çevresiyle aynı

çevre elde edilir. Yarı-Heusler tipi alaşımlarda ise $L2_1$ yapısında X atomları ikinci komşu konumuna yerleşmediği için X atomlarının etkileşimleri bu alaşımların manyetik özelliklerini açıklamak için oldukça önemli hale gelmiş olur [5].

Heusler tipi alaşımlar spintronik veya diğer ismiyle magnetoelektronik aygıtlarda kullanılmasından dolayı son yüzyılda oldukça yoğun çalışılan malzemeler arasında yer almaktadır. Heusler tipi alaşımların birçoğu ferromanyetiktir özellik göstermektedir ve oldukça ilginç manyetik özellikler gösterirler. Alaşımın içindeki elementler bir araya geldiklerinde alaşımın ferromanyetik özelliğinin değiştirilebilmesi, Heusler tipi alaşımları farklı kılmaktadır. Heusler tipi alaşımların önemli özelliklerinden biri de manyetik şekil hafıza etkisine sahip olabilmeleridir. Bu sayede uygun bir ısı işlem ile esas şekline ve boyutuna geri dönebilme becerisine sahip olabilirler. Manyetik şekil hafıza etkisi sayesinde Heusler tipi alaşımlar teknolojinin birçok alanında kullanılmaktadır. Bu alaşımların son yıllarda çok ilgi çekmesinin bir nedeni de yarı metalik davranış göstermeleridir [2, 6]. Bu tipteki alaşımlar 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.

Fe-Ti-Si Heusler alaşımları ile ilgili literatürde yer alan Fe_2TiSi alaşımına ait Yabuuchi ve ark. tarafından 2013 yılında OpenMX paket programı ile GGY kullanılarak yapısal, elektronik ve manyetik özellikleri incelenmiştir [7]. Onlar Fe_2TiSi Heusler alaşımının yarıiletken olduğunu ve 0,41 eV'luk bir yasak enerji aralığına sahip olduğunu bildirmişlerdir. Meinert ve ark. 2014 yılında yaptıkları hem deneysel hem de teorik çalışmada Fe_2TiSi Heusler alaşımının yapısal ve elektronik özelliklerini incelenmişlerdir [8]. Onlar yaptıkları çalışmada 0,4 eV'luk bir yasak enerji aralığına sahip bir yarıiletken olduğunu bildirmişler ayrıca, örgü sabitini deneysel olarak 5,72 Å teorik olarak da 5,717 Å olarak elde etmişlerdir [8]. 2009 yılında Raghavan yaptığı deneysel çalışmada Fe-Ti-Si alaşımlarının faz geçişlerini çalışmış Fe_2TiSi Heusler alaşımının örgü sabitini 5,709 Å olarak ölmüştür [9]. Bunlardan başka literatürdeki diğer çalışmalarda Fe-Ti-Si alaşımlarının çeşitli

özellikleri incelenmiştir [10-12].

YFT son yıllarda malzemelerin dinamik, elektronik, optik, manyetik ve termo-kimyasal özelliklerini hesaplamada başarılı ve doğru sonuçlar verdiği için pek çok teorik olarak çalışan araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. Bundan nedenle bu tez çalışmasındaki hesaplamalar, yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) üzerine kurulu MedeA paket programı içerisindeki VASP kodları kullanılarak yapıldı [13, 14]. Pseudopotansiyeller Fe-Ti-Si sisteminin oluşturduğu Heusler tipi alaşımlar için Perdew-Burke-Ernzerhof [15] tarafından önerilen form içinde genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) uygulanarak kullanıldı. Kohn-Sham denkleminin öz-uyumlu çözümü, indirgenemez Brillouin bölgesinde özel $\vec{k}$ -noktaları kullanılarak uygun kesme enerjisi değerlerinde hesaplandı.

Bu tez çalışmasında Fe-Ti-Si sisteminin oluşturduğu Heusler tipi alaşımların yapısal, elektronik, manyetik ve mekanik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanılarak hesaplanmıştır.

2. TEORİ VE METOTLAR

2. 1. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), 1927’de Thomas-Fermi’nin [16, 17] yaptığı çalışmalardan faydalanarak 1964’de Hohenberg-Kohn [18] ve 1965’de Kohn-Sham [19] tarafından geliştirildi. YFT malzemelerin taban durum özelliklerini oldukça başarılı bir şekilde belirleyen bir yaklaşımdır. Bulk malzemelerin yanı sıra protein ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanabilir.

YFT’nin amacı etkileşen bir elektronlar sistemini çok-cisim dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu olarak tanımlayabilmektir. Pauli dışarlama ilkesine uyan ve Coulomb potansiyelinden dolayı birbirini iten N elektronlu bir katı için sistemin temel değişkeni $3N$ serbestlik derecelerine (x, y, z uzaysal koordinatlara) bağlıdır. YFT, çok cisim problemini çözmede taban durum özellikleri için iyi bir tanım verirken, pratiksel uygulamaları ise değişim-korelasyon potansiyeli olarak bilinen yaklaşımlara dayanıyor. Ayrıca elektronların elektrostatik etkileşimi ötesinde Değişim-korelasyon potansiyeli, Coulomb potansiyelini ve Pauli prensibinin etkilerini tanımlar. Çok-cisim problemi esnek olmayan katılara açık bir şekilde uygulanamazken, tam değişim-korelasyon potansiyeline sahip olunması durumunda ise çok cisim problemi çözülebilir hale gelir [20-22].

2.1.1. Çok Cisim Problemi

İyonların ve elektronların birbirleriyle etkileştiği bir kristalin hamiltoniyeni Eş. 2.1’deki gibi ifade edilebilir:

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j^m \frac{\nabla_j^2}{M_j} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^m \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
 & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^m \sum_{j \neq i}^m \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

n elektron ve m iyondan oluşan bir sistem için verilen eşitlikteki ilk terim; elektronlar için kinetik enerji operatörü, ikinci terim; iyonlar için kinetik enerji operatörüdür. Sonraki üç terim ise sırasıyla; elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek Coulomb etkileşimleridir.

N tane parçacıktan oluşan çok parçalık sistemi zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminin çözümüyle belirlenir:

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) \quad (2.2)$$

$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, s)$ çok parçalıklı sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin enerjisidir. Bu problemin çözümü oldukça zordur. Bundan dolayı çok cisim probleminin çözümü bazı yaklaşımlar gerektirmektedir. Bu yaklaşımlar, Born-Oppenheimer ve Hartree-Fock'tur [20,23].

2.1.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Günümüzde de kullanılmakta olan 1927 yılında kuantum kimyasının ilk yıllarında yeni keşfedilmeye başlanan bu yaklaşım Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiştir [24, 25]. Bu yaklaşım temelde, çekirdek ve elektronun kütleleri arasında büyük bir fark olduğu için kütlesi çok daha büyük olan çekirdeğin hareketinin, elektronun hareketinden çok daha yavaş olduğunu ifade eder. Bu nedenle elektronların, hareketsiz olduğu kabul edilen çekirdeğin etrafında hareket ettiği düşünülmüştür. Şöyle ki Born-Oppernheimer yaklaşımı Eş. 2.1'deki hamiltoniyene uygulanırsa Schrödinger denklemi bir hayli basitleşmiş olur. İyonların kinetik enerjileri kararlı olacaklarından dolayı hareketsiz oldukları düşünülerek sıfır alınabilir. Ayrıca iyon-iyon etkileşim enerjisi de sabit olacağından uygun bir referans enerjisi seçimi ile sıfır olur. Kristal sisteminin içerisinde bulunduğu dış alan da sıfır alınırsa Eş. 2.3'deki hamiltoniyen de,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.3)$$

şeklinde verilir. Eş. 2.3'deki kalan terimlere bakıldığında ilk terim iyonların potansiyelinin etkisinde hareket eden elektronların oluşturduğu elektron bulutunun kinetik enerjisi, ikinci terim elektron-elektron etkileşiminin oluşturduğu potansiyel enerji ve son terim ise iyonların elektronlar üzerinde oluşturduğu dış potansiyeldir.

$$H = T_{el} + V_{ee} + V_{ei} \quad (2.4)$$

Elektron ile iyon hareketi birbirinden ayrılmadığı zamanlarda bu yaklaşım geçerli değildir. Ayrıca kullanılan yaklaşımlardan bir diğeri de Hartree-Fock yaklaşımıdır [26].

2.1.3. Hartree Metodu

Hartree-Fock alan yöntemi ilk olarak Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonradan Fock ve Slater tarafından geliştirilmiştir [27]. Yöntem yarı-ampirik kuantum mekaniksel ve ab-initio yöntemlerin çoğunun başlangıç noktasıdır.

Elektron-elektron itme enerjisi, elektron-elektron uzaklığı olan r_{ij} 'ye bağlıdır. Hartree-Fock alan teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküle bağlı bir elektronun diğer elektronlardan ve çekirdeklerden doğan enerjilerin etkilerinin ortalaması kadar enerjiye sahip bir küresel alan içinde hareket ettiğidir. Schrödinger denklemi bu yaklaşımla sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Elde edilen bu çözümde, kürenin içinde yer alan toplam elektrik yükünün elektronun yerine bağlı olduğu, çekirdek ile elektron arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükün de değişeceği düşünülür. Ayrıca bu yaklaşıma göre diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul edilir. Bundan dolayı gerçekte bunlar doğru olmadığı için hesaplamalarda dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekilleri alınır. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür daha sonra atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları hesaplamının birinci aşamasında elde edilir. Hesaplama sonucunda elde edilen fonksiyonlardan yararlanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Böylece bir aşama sonunda elde edilen

geliştirilmiş dalga fonksiyonları, aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar hesaplamalara devam edilir [28].

2.1.4. Hartree Fonksiyon (HF) Metodu

Bu yaklaşımı göre, çok-parçacık sisteminin dalga fonksiyonu ψ , ortonormal spin yörüngelerinin antisimetrik Slater determinantı olarak seçilir [29],

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\psi_1\psi_2 \dots \psi_N| \quad (2.5)$$

Burada $\phi_k(\vec{r})$ uzaysal yörünge ile, $\sigma(s)$ spin fonksiyonunu çarpımı, $\psi_i(\vec{x})$ fonksiyonu oluşmaktadır. Bu yaklaşımında, Eş. 2.5 ifadesinden yararlanılarak $E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ enerji fonksiyoneli minimize edilir.

Normalizasyon integrali $\langle \psi_{HF} | \psi_{HF} \rangle = 1$ olup, enerjinin beklenen değeri Eş. 2.6'daki gibi verilir [30],

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.6)$$

Buradaki tüm terimler reel olup, $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$ ve $J_{ii} = K_{ii}$ dir. Bundan dolayı Eş. 2.6'deki son terimlerle $i = j$ dışarlanmamaktadır.

$$H_i = \int \psi_i^*(\vec{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{x}) \right] \psi_i(\vec{x}) d\vec{x} \quad (2.7)$$

J_{ij} Coulomb integralleri, K_{ij} ise değiş-tokuş integralleri olarak bilinir. Eş. 2.8 ve Eş. 2.9'daki gibi verilir:

$$J_{ij} = \iint \psi_i(\vec{x}_1) \psi_i^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.8)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{x}_2) \psi_j^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.9)$$

Tek parçacık dalga fonksiyonları ψ_i 'ler için ortonormalizasyon koşulu aşağıdaki gibidir:

$$\int \psi_i^*(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}) d\vec{x} = \delta_{ij} \quad (2.10)$$

Eş. 2.6 ifadesi Eş. 2.10 koşuluna göre uygun biçimde minimize edilmesiyle HF diferansiyel denklemleri elde edilir:

$$\hat{F}\psi_i(\vec{x}) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \psi_j(\vec{x}) \quad (2.11)$$

Eş. 2.11'deki $\hat{F}$ işlemcisi aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V + \hat{g} \quad (2.12)$$

Burada $\hat{g}$ Coulomb değiş tokuş işlemcisidir ve $\hat{g} = \hat{j} - \hat{k}$ şeklinde ifade edilir. $g(x_1)$ işlemcisinin tanımında yer alan $\hat{j}$ ve $\hat{k}$ işlemcileri, $f(\vec{x}_1)$ keyfi bir fonksiyon olmak üzere şöyle verilir:

$$\hat{j}(\vec{x}_1)f(\vec{x}_1) \equiv \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\vec{x}_2) \psi_k(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} f(\vec{x}_1) d\vec{x}_2 \quad (2.13)$$

$$\hat{k}(\vec{x}_1)f(\vec{x}_1) \equiv \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\vec{x}_2) f(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(\vec{x}_1) d\vec{x}_2 \quad (2.14)$$

Eş. 2.11 yer alan ε matrisi, Eş. 2.10 koşulu ile ilişkili Lagrange çarpanlarından oluşur. Ayrıca $\varepsilon_{ji}^* = \varepsilon_{ij}$ olduğundan dolayı Hermitiktir [29].

Eş. 2.11 ifadesi ψ_i^* ile çarpılarak integral alınır, “yörünge enerjileri” için şu ifade elde edilir:

$$\varepsilon_i \equiv \varepsilon_{ii} = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = H_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.15)$$

Burada i üzerinden toplam alınıp Eş. 2.6 ile karşılaştırma yapılırsa aşağıdaki ifade bulunur:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_{ee} \quad (2.16)$$

Burada V_{ee} , toplam elektron-elektron itici etkileşme enerjisidir ve şu şekilde ifade edilir:

$$V_{ee} = \int \psi_{HF}^*(\vec{x}^N) \left(\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_{HF}(\vec{x}^N) d\vec{x}^N = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.17)$$

Eş. 2.16’ya çekirdek-çekirdek itici etkileşme terimi $V_{nm} = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$ eklenirse W toplam enerjisi elde edilir:

$$W_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_{ee} + V_{nm} = \sum_{i=1}^N H_i + V_{ee} + V_{nm} \quad (2.18)$$

Buradaki önemli olan ne E_{HF} ’nin ne de W_{HF} ’nin sadece tek-parçacık enerjilerinin toplamından oluşmadığıdır [31]. Bundan dolayı uzun zamandır elektron sistemlerinin

tanımlanmasında, dalga fonksiyonların yerine elektron yoğunluğu kullanılmaktadır [19,25].

2.1.5. Hohenberg- Kohn Teoremi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, Hohenberg ve Kohn tarafından 1964 yılında çok-cisim sistemini tam olarak çözecek şekilde formüle edildi [18]. Elektron gazının bir $V(\vec{r})$ dış potansiyeli içinde etkileştiği temel durumu, temel değişken olan elektron yoğunluğunu, yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade edilebileceğini kanıtladılar. Sistemin temel durum enerjisi toplam enerji fonksiyonunun minimum değerine karşılık gelmektedir. Bir başka deyişle bu minimum değeri etkileyen yük yoğunluğu, tek parçacık probleminin temel durum yoğunluğudur.

ψ dalga fonksiyonunun belirlenmesi ile herhangi bir kuantum mekaniksel problemin çözümü bulunabilir. Dalga fonksiyonu, sistem hakkında bilinebilen tüm bilgilerin elde edilmesini sağlar. Fakat dalga fonksiyonu çok karmaşık bir nicelik olduğundan geniş bir katı sistem için, ψ dalga fonksiyonunu belirlemenin bazı zorlukları vardır. Çünkü deneysel olarak ölçülemez ve N tane elektronun her biri için biri spin değişkeni ve üç uzaysal değişken olmak üzere toplamda $4N$ değişken vardır. Ayrıca katı sistemlerin çoğu, çok sayıda elektron ve iyon içerdiğinden dolayı herhangi bir dalga fonksiyonuna dayalı davranışı oldukça yüksek bir hesaplama gücü gerektirmektedir. Bu ise çözümü zorlaştırmanın yanı sıra sistem hakkındaki tanımlayıcı olmayı da zor ve karmaşık bir hale getirmektedir. Öte yandan elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ 'nin değişken fonksiyon olduğu temel durum enerjisi için uygun bir prensip geliştirilebilir. Bu $\rho(\vec{r})$ yoğunluk fonksiyonu, sadece üç uzaysal değişkene bağlıdır. Bundan dolayı, 3-boyutlu reel uzayında Schrödinger denklemini çözümüne ulaşmayı amaçlamak bir hedeftir.

YFT' de, ana değişkenin $\rho(\vec{r})$ yoğunluğu olarak seçilmesi düşüncesi, herhangi bir atom veya molekül sisteminin Hamiltonyenini, çekirdek yükleri (Z_k), uzaydaki çekirdeğin konumu (R_k) ve elektron sayısı (N) tarafından tanımlanmasıdır.

M iyon ve N elektrondan oluşan bir sistem için, atomik birimler ($m = \hbar = e = 1$) cinsinden temel Hamiltonyen,

$$H = H_{el} + H_i \quad (2.19)$$

olarak yazılır. Burada,

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.20)$$

$$H_i = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (2.21)$$

dır. Hamiltonyeni basitleştirmek için elektronun ve iyonun kütleleri arasındaki fark avantaj olarak alınabilir. İyonların en hafifinde bile, bir proton ve bir elektron arasında yaklaşık 1836 kez proton daha ağırdır. Böylece iyon, elektronlarla karşılaştırıldığında daha yavaş hareket eder. Bundan dolayı sabit bir çekirdek alanında elektronların hareket ettiği düşünülebilir. Bu ise Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak tanımlanır [24]. Yani uzayda hareketsiz halde bulunduğu düşünülen çekirdeğin kinetik enerjileri sıfırdır ve iyon-iyon itmelerinden dolayı potansiyel enerjileri ise sadece bir sabittir. Sonuç olarak Eş. 2.19 denklemindeki Hamiltonyen ifadesi, H_{el} elektronik Hamiltonyene indirgenebilir. Böylelikle sistemin çözümü sadece elektronik dalga fonksiyonuna bağlı olur. Bundan dolayı bu durum öz değer problemi haline dönüşür.

$$H_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (2.22)$$

Bu yaklaşımlar uygulandıktan sonra sistemin toplam enerjisi,

$$E_{tot} = E_{el} + E_i \quad (2.23)$$

ile verilir. Burada E_i , Eş. 2.21'deki ikinci terimdir ve bir sabit olarak görülür.

Sonuçta herhangi bir atomik veya moleküller sistem için toplam Hamiltonyeni, çekirdek yükleri (Z_k), çekirdeğin uzaydaki konumları (R_k) ve elektronların sayısı (N) ile tanımlamak mümkün hale gelir. Ayrıca basitleştirmek için sadece temel durumları dejenere olmayan durumlarla ilgilenilir. Öte yandan Hamiltonyeni elektron yoğunluğu olarak ifade edilir. Hamiltonyen ile ilişkilendirilmiş üç tane önemli özellik vardır:

- Sistemdeki toplam parçacık sayısına elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ normalize edilir.

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N \quad (2.24)$$

- Doğal olarak $\rho(\vec{r})$, iyon merkezlerinde ($\vec{R}_k$) maksimuma sahiptir.
- $\rho(\vec{r})$, nükleer koordinatlar ($\vec{R}_k$), nükleer yük (Z_k) hakkında bilgi içerir.

$$\left. \frac{\partial}{\partial \vec{r}_k} \bar{\rho}(\vec{r}_k) \right|_{\vec{r}_k=0} = -2Z_k \bar{\rho}(0) \quad (2.25)$$

Burada $\vec{r}_k$, k . iyon korundan radyal uzaklık ve $\bar{\rho}(\vec{r}_k)$ k . iyon çevresindeki yük yoğunluğunun küresel ortalamasıdır. Bundan dolayı tüm moleküler özelliklerin tanımlanabileceği bir $\rho(\vec{r})$ tek değişkeni özel bir Hamiltonyen sistemi için seçilebilir. Tüm sistemin fiziksel özelliklerini ortaya çıkarmak için $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu kullanılabilir. Temel durum için $\rho(\vec{r})$;

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \langle \psi | \psi_{el}^*(\vec{r}) \psi_{el}(\vec{r}) | \psi \rangle \quad (2.26)$$

olarak tanımlanır.

Hohenberg-Kohn teoremi, sistemin tüm özelliklerini içeren Hamiltonyen operatörünü belirleyen elektron yoğunluğunu sağlamaktadır. Hohenberg ve Kohn

tarafından 1964'de bir $V(\vec{r})$ dış potansiyelinin etkisi altındaki bir elektron gazını dikkate aldılar [18]. Hamiltonyen ifadesini ise aşağıdaki gibi verdiler,

$$H = T + V + U \quad (2.27)$$

Burada

$$T = \frac{1}{2} \int \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.28)$$

$$V = \int u(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.29)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) \quad (2.30)$$

Eş. 2.26'da ifade edildiği gibi $\rho(\vec{r})$, $V(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonu olduğu söylenebilir. Daha sonra $\rho(\vec{r})$ yük yoğunluğuna neden olan $V(\vec{r})$ ve $V(\vec{r}')$ iki dış potansiyelini ele aldılar. Bu fikir Eş. 2.26'da verilen dalga fonksiyonundan yararlanarak bir yoğunluk formülünü elde edilmesi gerektiğini göstermektedir. İlk sonuçlar göre temel durumdaki ψ ve daha sonra dejenere olmayan elektron sistemi ile ilişkilendirilmiş ψ' sağlamaktadır. Teoreminin ispatının dejenere olmayan temel durumlarına getirilen sınırlama daha sonra kaldırılacaktır. Potansiyeller birbirinden en az bir sabitle farklı olmasaydı, farklı Schrödinger denklemlerini sağlamadıkları için ψ' , ψ 'e eşit olamazdı. $V(\vec{r})$ dış potansiyeline için temel durum enerjisi,

$$E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H + V' - V | \psi \rangle \quad (2.31)$$

olarak verilir. Burada ψ' ile karakterize edilen sisteme doldurulmuş nicelikler ve ψ ile karakterize edilen sisteme ise doldurulmamış nicelikler aittir. Sadece dış potansiyeller içinde farklı olduğundan Hamiltonyen,

$$E' = E + \int [V'(\vec{r}) - V(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.32)$$

hem doldurulan hem de doldurulmayan nicelikler için değişme aşağıdaki aynı işlemle bulunabilir.

$$E = E' + \int [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.33)$$

Ayrıca Eş. 2.32 ve Eş. 2.33'in toplamı aşağıdaki gibi bir tutarsızlığa neden olmaktadır.

$$E + E' < E + E' \quad (2.34)$$

Bu nedenle aynı temel durum elektron yoğunluğunu temin eden farklı iki potansiyel olmayabilir. Öte yandan $V(\vec{r})$ potansiyeli, bir sabit içinde $\rho(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonudur.

Değişken teorem (variational teorem), ikinci teorem olarak bilinmektedir. Bu teorem, $\rho(\vec{r})$ 'nin bütün parçacıkların temel durum enerjisinin bir fonksiyonu olduğu temelinden ortaya çıkıyor. Bundan dolayı değişken teorem elektron-elektron etkileşim ve kinetik enerji enerjisidir. Bu nedenle $\rho(\vec{r})$ temel yük yoğunluğu terimine bağlı olarak temel durum enerjisi (E) iki kısma ayrılabilir.

$$E[\rho] = \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] \quad (2.35)$$

Burada,

$$F[\rho] \equiv \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (2.36)$$

Eş. 2.35 ve Eş. 2.36'da yer alan $F[\rho]$ Hohenberg-Kohn fonksiyonu olarak bilinir. Ayrıca elektronların sayısı (N), nükleer koordinatlar ($\vec{R}_k$) ve çekirdek yükü

(Z_k) 'den bağımsızdır. Yani $F[\rho]$, hem herhangi bir dış potansiyel hem herhangi bir parçacık sayısı için geçerli olan genel bir fonksiyondur.

Hohenberg-Kohn fonksiyonu $F[\rho]$, sistemin temel durum enerjisini ortaya çıkması için giriş yoğunluğunun doğru temel durum yoğunluğu ve en düşük enerjiyi belirtiyor olması gerekmektedir. Bunun için değişken prensip, doğru temel durum enerjisini bulmak için kullanılabilir. Bundan dolayı Eş. 2.35'deki ifadenin bir değişken problem olduğu söylenebilir. Bazı kısıtlamalar değişken metodun uygulanabilirliği ile ilgilidir. Bunlardan ilki sistemin en düşük enerji durumunu ifade ettiği için temel duruma sınırlandırılıyor olması. İkincisi ise, ρ deneme yoğunluğu pozitif olmalı ayrıca Eş. 2.24'de verildiği gibi parçacık sayısı N 'yi integre etmelidir. Ayrıca Hohenberg-Kohn fonksiyonu için alınan bir deneme $\tilde{\rho}$ yoğunluğu, kendi $\tilde{H}$ Hamiltonyeni ve kendi dalga fonksiyonu $\tilde{\psi}$ tanımlar. Bu durumda, dalga fonksiyonu gerçek dış potansiyel $V(\vec{r})$ 'den türetilen Hamiltonyen için deneme dalga fonksiyonu olarak kullanılabilir [21].

2.1.6. Kohn-Sham Denklemleri

Hartree metodunu ve Hohenberg-Kohn teoremi açıkladıktan sonra, $F[\rho]$ fonksiyonunu aşağıdaki gibi açık bir şekilde yazılabilir,

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + G[\rho] \quad (2.37)$$

verilen bir dış potansiyel için toplam enerjiyi Hohenberg ve Kohn $F[\rho]$ fonksiyonunu yardımıyla Eş. 2.38'deki gibi tanımlamışlardır [18].

$$E_{el}[V_{dış}, n] \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[n] \quad (2.38)$$

ile verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + G[\rho] \quad (2.39)$$

şeklini alır. Buradaki $G[\rho]$, Kohn ve Sham tarafından 1965 yılında aşağıdaki gibi $F[\rho]$ biçiminde iki kısım halinde tanımlanan bir fonksiyondur [19].

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{dt-e}[\rho] \quad (2.40)$$

Eş. 2.40'daki $T_0[\rho]$, birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşan $\rho(r)$ yoğunluklu bir sistemin kinetik enerjisidir. $E_{dt-e}[\rho]$ ise, bağımsız elektron modeli için klasik olmayan çok cisim değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşimleri ifade etmektedir. Bir $V_{dış}$ potansiyeli için Eş. 2.39 ve 2.40 birlikte yazılırsa enerji,

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{dt-e}[\rho] \quad (2.41)$$

olarak ifade edilir. Eş. 2.41'deki enerji değerlerini elde etmek için başlıca üç zorluk vardır [32],

- E_{el} 'nin minimum olduğu $\rho(r)$ temel hal elektronik yük yoğunluğunu ifade etmek için bir metot gereklidir.
- $\rho(r)$ yoğunluğu ile $T_0[\rho]$ değeri dalga fonksiyonu ile ilgili bilgi olmadığından tam olarak belirlenemez.
- $E_{dt-e}[\rho]$ fonksiyonu hakkında birkaç basit sistem dışında hiçbir bilgiye sahip olmadığımızdan dolayı bazı yaklaşımlar yapılması gerekir.

Kohn ve Sham'ın önerileriyle yukarıda bahsedilen ilk iki zorluk 1965 yılında aşağıdaki gibi çözümlenmiştir [19].

Eş. 2.41'deki enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun $n(r)$ olduğunu kabul edilirse denklem,

$$E_{el}[V_{dış}, n] = T_0[n] + \int dr V_{dış}(r) n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} + E_{dt-e}[n] \quad (2.42)$$

şeklini alır. $n(r)$ aşağıdaki gibi tanımlanır. Bir V_{den} tek parçacık deneme potansiyelini $n(r)$ elektron yoğunluğuna bağlı olarak tanımlayalım.

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (2.43)$$

Burada dolu durumlar ($j=1,2,3,...,N$) üzerinden toplam yapılmaktadır. $\phi_j(r)$ ise, birbirleriyle etkileşmediğini kabul ettiğimiz elektronların dalga fonksiyonu ve aşağıdaki gibi bir Schrödinger eşitliğini sağlamaktadır.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right] \phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad (2.44)$$

Yukarıdaki eşitliğin bir çözümü,

$$\sum_j \varepsilon_j = \sum_j \left[\phi_j, \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right) \phi_j \right] = T_0[n] + \int dr V_{den}(r) n(r) \quad (2.45)$$

biçiminde yazılabilir. Bunun sonucunda Eş. 2.42 aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$E_{el}[n] = \sum_j \varepsilon_j - \int dr V_{den}(r) n(r) + \int dr V_{dış}(r) n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} + E_{dt-e}[n] \quad (2.46)$$

ifadedeki V_{den} 'nin $n(r)$ 'ye bağılı bir fonksiyon olduğunu kabul edip, $n(r)$ 'ye bağılı olarak minimum hale getirilmesi gerekir. $n(r)$ 'ye bağılı bir döngü ile $E_{el}[n]$ 'yi minimum yapacak olan V_{den} aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$V_{den}(r) = V_{dış}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} + sbt = V_{SCF}(r) + sbt \quad (2.47)$$

eşitlikteki V_{SCF} potansiyeli, Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinir ve aşağıdaki biçimde verilir [19]:

$$\begin{aligned} V_{SCF}(r) &= V_{dış}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} \\ &= V_{dış}(r) + V_H(r) + V_{dt-e}(r) \end{aligned} \quad (2.48)$$

eşitlikteki V_H ifadesi Coulomb potansiyelidir. Aşağıdaki şekilde tanımlanan ifade ise değiş-tokuş korelasyon (karşılıklı etkileşim) potansiyelidir.

$$V_{dt-e}(r) = \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} \quad (2.49)$$

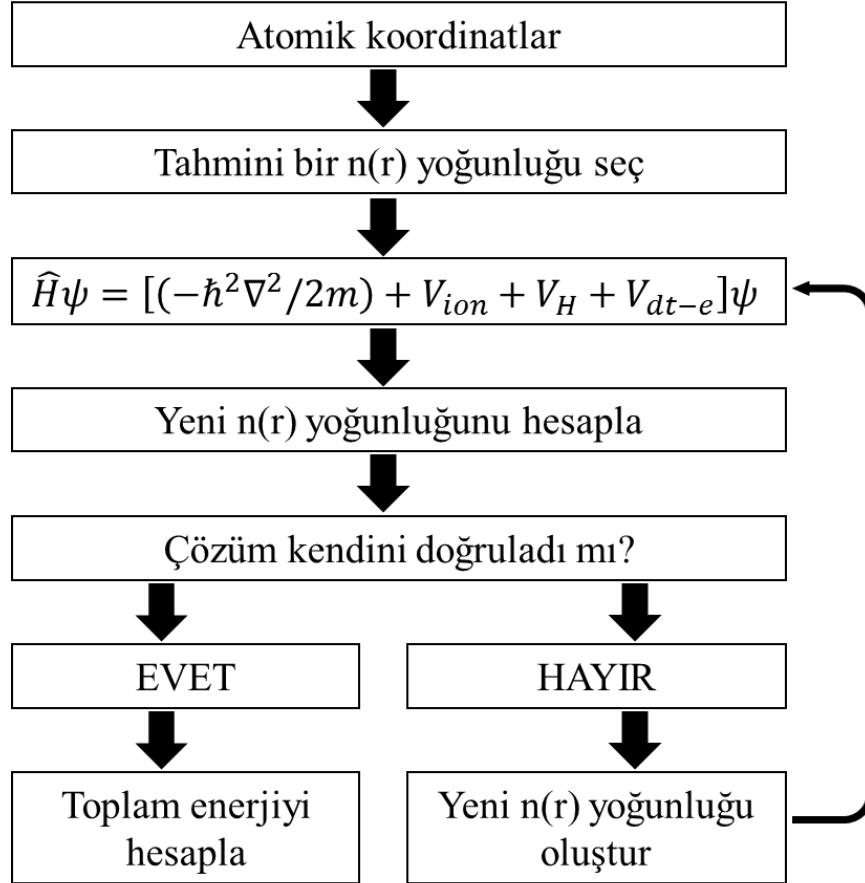
Böylelikle temel hal durumunu temsil edecek şekilde, Eş. 2.43 ve 2.44'deki ifadeler sırasıyla,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{SCF}(r) \right] \phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad (2.50)$$

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (2.51)$$

olarak yazılır. Eş. 2.50 yer alan köşeli parantez içindeki ifade, Kohn-Sham hamiltoniyeni ($\hat{H}_{SCF}$) olarak bilinir. Bu eşitlikler kendini kendilerini doğrulayarak çözülebilirler. Bundan dolayı bu denklemler kendini doğrulayabilen Kohn-Sham

eşitlikleri olarak isimlendirilirler [19]. Bu eşitliklerin kendini doğrulayarak çözümü Şekil 2,1’de verilen algoritma diyagramıyla gösterilmektedir. [33-35].



Şekil 2.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi.

2.1.7. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

Yoğunluk Fonsiyonel Teorisine dayalı yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) değiş-tokuş korelasyon enerjisini E_{dt-e} belirlemede kullanılan en yaygın yöntemlerin başında gelir. YYY’nın hem hesaplama açısından kolaylık sağlamakta hem de son derecede doğru sonuçlar vermektedir. Bu yaklaşıma göre sistem içerisinde yer alan her bir noktadaki elektron etrafındaki diğer elektronlarla aynı çok cisim etkileşmesine sahip olduğu ve aynı elektron yoğunluğuna sahip olduğu varsayılır. Bu varsımlar hesaba katılarak sistemin değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{dt-e}^{YYY}[n] = \int d^3r n(r) e_{dt-e}^{unif}(n(r)) \quad (2.52)$$

eşitliği ile ifade edilir. Eşitlikte yer alan $e_{dt-e}^{unif}(n(r))$ terimi, $n(r)$ yoğunluklu bir homojen elektron gazının parçacık başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Kuantum Monte-Carlo yöntemlerinden bu enerjinin elde edilmesi mümkündür. YYY'nın $e_{dt-e}^{unif}(n(r))$ enerjisinin birçok kez türetilmesiyle düşük ivmeyle değişen yoğunluklar için iyi bir yaklaşım olması amaçlanır. Fakat gerçek elektronik sistemlerle bu koşul hiçbir zaman örtüşmez. Bununla birlikte yaklaşımın birçok sistem için son derece başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür.

$$E_{dt-e} = E_{dt} + E_c \quad (2.53)$$

Ceperley-Alder yaklaşımı, E_{dt-e} değiş-tokuş korelasyon enerjisini hesaplamak için kullanılan yaklaşımlar içerisinde en iyi sonuç veren yaklaşımdır [36]. Değiş-tokuş ve korelasyon E_{dt-e} olmak üzere, iki kısma ayrılır. Burada E_{dt} ve E_c Hartree biriminde,

$$E_{dt} = -\frac{0,4582}{\tau_s} \quad (2.54)$$

$$E_c = \begin{cases} -0,0480 + 0,0311 \ln \tau_s & \tau_s \geq 1, \\ -0,0116 \tau_s + 0,002 \tau_s \ln \tau_s & \tau_s < 1, \end{cases} \quad (2.55)$$

ile verilir. Eşitliklerdeki τ_s terimi yoğunlukla bağlantılı olup, bu bağlantı $\rho^{-1} = \frac{4\pi}{3} \tau_s^3$ biçimindedir. Böylece değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ise

$$V_{dt-e} = E_{dt-e} - \frac{\tau_s}{3} \frac{dE_{dt-e}}{d\tau_s} \quad (2.56)$$

Şeklinde ifade edilmiş olur [37].

2.1.8. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY)

Yerel yaklaşımlar, yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olduğu durumunda yetersiz kalır ve bu gibi durumlarda Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) kullanılır. GGY genellikle yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımına (YYY) göre düşük bağlanma enerjisine ve büyük örgü sabitine sahip sistemlerde daha iyi sonuçlar vermektedir. Ayrıca fonksiyonel hesaplamalarda GGY ile büyük ölçüde ilerleme sağlanmıştır. Spin yönelimleri hesaba katılmayan bir sistem için GGY'deki değiş-tokuş korelasyon enerjisi:

$$E_{dt-e}^{GGY}[n] = \int d^3r f((r), \nabla n(r)) \quad (2.57)$$

eşitliği ile ifade edilir. GGY'deki f fonksiyonu, YYY'deki e_{dt-e}^{unif} çıktısı gibi benzersiz değildir ve çeşitli türleri elde edilmiştir. Bunlardan bazılarını Becke [38], Perdew [39], Lee-Yang-Parr [40], Perdew ve Wang [41], Perdew ve Vosko [42], Perdew-Burke ve Ernzerhof [15] örnek olarak verilebilir. Fakat bunlardan hangisinin daha iyi olduğu konusundan tam bir fikir birliği yoktur.

Ayrıca son yıllarda GGY'yi içeren birçok yeni fonksiyonel ortaya çıkmıştır. “Meta-GGY” adı verilen fonksiyonel ise bunlardan biridir. Bu fonksiyonel ise,

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla \varphi_i(r)|^2 \quad (2.58)$$

şeklinde verilir. Ayrıca meta-GGY, hem Kohn-Sham orbitallerinin kinetik enerji yoğunluğuna hem de yoğunluk ve birinci mertebeden gradyente bağlı bir fonksiyoneldir. Buna göre meta-GGY fonksiyoneli,

$$E_{dt-e}^{MGGA}[n] = \int d^3r g(n(r), \tau(r)) \quad (2.59)$$

eşitliği ile ifade edilir. Meta-GGY fonksiyonelinin ileri sürülmesiyle yeni özellikler de elde edilmeye başlanmıştır. Böylece GGY olan güvenilirlik artmıştır.

YFT içinde Kohn-Sham orbitallerine bağlı Meta-GGY fonksiyonelleri, Kohn-Sham potansiyelinin fonksiyoneli ve Hohenberg-Kohn teoremi nedeni ile de ayrıca yoğunluğun fonksiyoneli. Benzer şekilde örtülü yoğunluk fonksiyonelleri veya orbitallerin fonksiyonelleri yoğun araştırma alanları içerisinde. Tam değiş-tokuş enerji fonksiyoneli aşağıdaki eşitlikte,

$$E_{dt}^{EXX}[n] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d^3r \int d^3r' x \sum_{ij}^{OCC} \frac{\varphi_{i\sigma}(r) \varphi_{i\sigma}^*(r') \varphi_{j\sigma}^*(r)}{|r - r'|} \quad (2.60)$$

ile ifade edilmiştir.

2.2. MedeA PAKET PROGRAMI

MedeA'nın katmanlı mimarisi MedeA'nın grafik kullanıcı ara yüzü (ana katman), JobServer (orta katman) ve TaskServer (son katman)'dan oluşur. Orta katman, yani JobServer, hesaplama görevlerinin kontrolü, görevlerin ön işleme ve rötuşların merkezidir. JobServer, görevlerle ilgili verileri SQL veri tabanında saklar ve bu SQL veritabanı hesaplamaların sonuçlarının saklandığı JobServer makinesinde bulunur. MedeA GUI ile TaskServer'lar arasında doğrudan iletişim kurulmaz, tüm veriler JobServer'lar üzerinden iletilir. Tek kurulum medyası, MedeA, Job Server ve TaskServer'ın Windows ve Linux işletim sistemlerinde kurulumunu sağlar. MedeA deneysel veritabanlarını, koda özel verileri ve kullanıcının oluşturduğu verileri yönetmek için Microsoft SQL ve MySQL kullanabilir. SQL sunucusu bir ağa bağlı herhangi bir makinede çalışabilir ve genellikle MedeA ve/veya JobServer'ın bulunduğu makineye kurulur.

MedeA ortamı, deneysel veri madenciliği ve deneysel verilerin yetersizliği ya da sınırlı ulaşılabilirliği durumunda, özelliklerin bilgisayar ortamında hesaplanması yoluyla malzemelerin özelliklerine hızlı erişim sağlamak amacıyla tasarlanmıştır.

MedeA deney verileri içinde arama yapma ve sonuçlara ulaşma, yapıların kurulması, hesaplamaların hazırlanması ve verilerin görüntülenip analiz edilmesi imkânları sağlayan grafiksel kullanıcı ara yüzleri içerir.

Malzemelerin zaman içinde artan karmaşıklığı ve endüstriyel cihazlarda kullanılan sistemlerin azalan boyutları göz önüne alındığında, belirleyici deneyler masraflı ve zaman alan hale gelmektedir. Bilgisayarlı hesaplamalar, deneylerin hazırlanması, tasarlanması ve yorumlanmasına yardımcı olur. Ancak, tıpkı karmaşık bir deney yapmak gibi, hesaplamalar kurmak da bilimsel ve teknik titizlik, hassasiyet ve dikkatli analiz gerektirir. MedeA:

- Hesaplamalar için başlangıç noktası olarak deneysel veriler sağlama
- Yapı analizi ve inşası için endüstriyel açıdan nitelikli rutinlere erişim sağlama
- Yüksek başarımlı kodlarla yakınsama testleri sunma
- Karmaşık, çok aşamalı hesaplamaları otomatikleştirme
- Güçlü bir görev yönetimi ve veri işleme paradigması kullanarak binlerce hesaplama yapmanızı sağlama özellikleriyle bu koşulları yerine getirmenizi sağlar [13].

2.2.1. VASP Paket Programı

VASP [43] büyük hacimli katılara, yüzeylere, ara yüzeylere, yüzey üzerinde bulunan moleküllere veya moleküllere uygulanabilir. VASP; Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) [19] ne dayanan, hızlı ve son derece güvenilir elektronik yapı metodudur. Tüm-elektron fırlatıcı ile genişletilmiş dalga potansiyelleri [44] ile birlikte VASP, bir düzlem dalga yönteminin hız ve avantajlarının yanında bir tüm-elektron yönteminin genelliğine ve kesinliğine sahiptir.

MedeA'nın grafiksel VASP kullanıcı arayüzü, ilgili VASP parametrelerine ilgili panellerin düzenli yerleşimi sayesinde kolay erişim sağlar. MedeA arayüzü aynı zamanda standart VASP hesaplamalarını çalıştırmak için gerekli olan tüm

parametreler için uzun ve ayrıntılı bir varsayılanlar listesi sağlar. Özel ayarlar için MedeA üzerinden VASP girdi dosyalarına doğrudan erişim sağlanır.

VASP; toplam enerjiler, optimize edilmiş geometriler, yörüngeler, elektron bant yapıları, elektronik durum yoğunluğu senaryoları ya da yük yoğunluğu, potansiyel ve mıknatıslama verileri gibi basit bilgiler sağlar. Bununla birlikte MedeA modülleri VASP'ı toplam elektronik enerji, atomlar arası kuvvetler ve stres tensörü için bir çözücü olarak kullanır ve böylece “basit” tek nokta çalıştırmaları ya da yapısal gevşemelerden elde edilen daha karmaşık özelliklere erişim sağlar. Elastik sabitleri, fonon tayfları, termodinamik fonksiyonlar, Fermi yüzeyleri ve geçiş halleri bu özelliklere örnektir.

MedeA-Vasp 5.3 verilen bileşiğin oluşum ısısına yapılan elektronik katkısı otomatik olarak hesaplar. Bu VASP5.3'de bulunan ve tüm elementler için hesaplanmış bir iç referans enerjileri seti yardımıyla sağlanır. Şu an için oluşum ısıları yalnızca LDA ve GGA-PBE yoğunluk fonksiyonelleri için sağlanmaktadır, diğer fonksiyoneller için yalnızca VASP toplam enerjileri mevcuttur. Yakın gelecekte VASP geliştirme grubunun yeni bir potansiyeller seti sağlamasıyla bu özellik diğer uygun fonksiyonellere de aktarılacaktır.

2.3. MEKANİK ÖZELLİKLERİN HESAPLANMASI

2.3.1. Elastik Sabitler

Bir katının Elastik sabiti, malzemenin mekaniksel ve dinamiksel olarak davranışları hakkında bilgi verir. Bir katının Elastik sabitleri, temel fiziksel özellikleri arasındadır ve toplam enerjinin türevleri cinsinden [45-48] aşağıda açıklanmıştır. Katı bir malzemenin elastik hesabı, malzemenin mekaniksel kararlılığını, sertliğini ve yapıyı oluşturan komşu atomların bağ-şiddetlerini incelemek için kullanılır.

Aslında bu hesaplama malzemenin dış zorlamaya karşı gösterdiği dirençtir. Bir malzemenin gerilmesi veya sıkışması, esneklik sınırı aşılmadıkça katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Birim alan başına uygulanan kuvvet, zor/stres tensörü ve katının şeklinde oluşan zorlanma (strain) matrisi ile ifade edilmektedir. Zor tensörü ve zorlanma (stres/strain) matrisleri bir biri ile orantılıdır. Bu orantı katsayısına Elastik Sabiti olarak tanımlanır.

Katı bir malzemede elastik özellikler ab-initio Kuantum mekaniksel metotlarla farklı sıcaklık basınçlarda hesaplanır. Katı malzemenin, bilinen kristal yapılarından yola çıkılarak, ab-initio toplam enerji yöntemini kullanarak elastik sabitlerini hesaplamak amacı ile yaygın olarak kullanılan metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlardan ilki, birim hücrenin hacmini sabit tutarak, kristale belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak, diğer metot ise elastik sabitlerini, zorlanma (Hooke Yasası) ilişkisinin orantı katsayısı olarak almaktır [49].

Sabit hacimdeki elastik özellikleri için, belirli bir küçük deformasyon uygulanarak, bu deformasyona karşı kristalin yaptığı iş, iç enerji artmasına sebep olur. Bu da Einstein toplam kuralına göre bu ifadenin matematiksel karşılığı aşağıdaki gibidir.

$$dW = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} = dU \equiv \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}} d\epsilon_{ij} \quad (2.61)$$

Bu eşitlikten;

1.

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}} \quad (2.62)$$

olduğu anlaşılır.

Zor zorlanma ilişkisi ile elastik hesabı için; esnekliğin doğrusal (lineer) olduğu varsayılırsa, zor tensörü (σ) ile zorlanma matrisi (ϵ) arasındaki bağlantı

$$\sigma_{ij} = C \varepsilon_{kl} \quad (2.63)$$

şeklinde yazılır. Zor tensöründeki birinci indis kuvvetin yönünü, ikinci indis ise uygulandığı yüzeyi gösterir. Zorun büyüklüğü kuvvetin yüzey alanıyla orantılıdır. Zor tensörünün diagonal elemanları numuneyi sıkışma eğiliminde ise negatif, germe eğiliminde ise pozitifdir. Buda negatif bir diagonal elemanın basıncı temsil ettiğini gösterir. Zorlanma matrisiyle, katıdaki deformasyon anlatır. Numune zorlanma uygulandığında numune $r' = r + u$ kadar hareket eder. Eş. 2.62 ile verilen ifadenin ε_{kl} 'ye göre diferansiyelini alarak Eş. 2.61 den elde edilen σ_{ij} de yerine konursa

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (2.64)$$

elde edilir. Bu eşitlikte C esneklik tensörü olup 81 elemana sahiptir. Ancak zor ve zorlanma tensörleri simetrik olduğundan dolayı $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}$ şeklinde ifade edilebilir. C'nin bağımsız eleman sayısı, yukardaki özellik göz önünde bulundurulduğunda 36'ya düşer. Zorlanma yoldan bağımsız olduğundan, elastik deformasyon sırasında yapılan iş,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (2.65)$$

eşitliği ile verilir [45-48]. Eş.2.64, Eş.2.65 ile düşünüldüğünde $C_{ijkl} = C_{klij}$ olacağını gösterir. Bu durum c'nin bağımsız eleman sayısını 21 düşürür. Yapının simetrisine bağlı olarak, $C_{\alpha\beta}$ 'nin bağımsız eleman sayısında azalma meydana gelir.

Kübik kristaller için üç (C_{11}, C_{12}, C_{44}), tetragonal, hekzagonal ve trigonal kristaller için beş ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$), ortarombik kristaller için ise dokuz ($C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$) bağımsız elastik sabiti vardır. Ve bunlar 6x6'lık $C_{\alpha\beta}$ matris şeklinde ifade edilir [48-51].

Kübik simetri için 6x6'lık $C_{\alpha\beta}$ matris;

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (2.66)$$

$$C_{11} = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}), C_{12} = \frac{1}{3}(C_{12} + C_{23} + C_{31}), C_{44} = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (2.67)$$

değerleri bu eşitlikten elde edilir[52-54]

Tetragonal simetri için 6x6'lık $C_{\alpha\beta}$ matris;

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22}) & C_{12} & \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22}) & \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & \frac{1}{3}(C_{13} + C_{23}) & \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_{33} & \frac{1}{2}(C_{44} + C_{55}) & \frac{1}{2}(C_{44} + C_{55}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2.68)$$

şeklinde elde edilir.

Trigonal ve hekzagonal simetri için 6x6'lık $C_{\alpha\beta}$ matris;

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} - C_{14} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} - C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & \sqrt{2}C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}C_{14} & C_{11} - C_{12} \end{bmatrix} \quad (2.69)$$

Trigonal ve hekzagonal simetri matrisleri benzerlik özellik gösterir tek farkı hekzagonal $C_{14} = 0$ dir.

$$\begin{aligned}
C_{11} &= \frac{1}{8}(3C_{11} + 2C_{12} + 3C_{22} + 2C_{66}), C_{13} = \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}), C_{44} = \frac{1}{2}(C_{44} + C_{55}), \\
C_{12} &= \frac{1}{8}(C_{11} + 6C_{12} + C_{22} - C_{66}), C_{14} = \frac{1}{4}(C_{14} - C_{24} + \sqrt{2}C_{56})
\end{aligned} \quad (2.70)$$

değerleri bu eşitliklerden elde edilir.

Ortorombik simetri içi 6x6'lık $C_{\alpha\beta}$ matris;

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2.71)$$

Monoklinik simetri için 6x6'lık $C_{\alpha\beta}$ matris;

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & 0 & 0 \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & C_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2.72)$$

elde edilir.

Mekaniksel olarak bir kristalin kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olmalıdır. Born kararlılık kriterleri tanımına göre,

Kübik yapılar için;

$$C_{11} > 0, C_{12} >, C_{44} > 0, C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} - C_{12} > 0 \quad (2.73)$$

Hekzagonal yapılar için ise;

$$C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + C_{12})(C_{33} - 2C_{12}^2) \quad (2.74)$$

Tetragonal yapılar için ise;

$$\begin{aligned} C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} - 2C_{13} + C_{33} > 0, C_{11} > 0, C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, \\ C_{66} > 0, 2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33} \end{aligned} \quad (2.75)$$

Ortorombik yapılar için;

$$C_{ij}0 \ (i = 1 - 6), (C_{11} + C_{12} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, (C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0) \quad (2.76)$$

ifadeleri ile verilir [55-58].

Bu çalışmamızda bileşiklerin elastik sabitlerinin bulunmasında her iki yöntem de kullanılmıştır. Bir kristalin elastik sabitlerinin bulunmasında hacmi koruyarak hesaplamanın nasıl bulunacağını kısaca özetlersek;

Kristalin birim hücresinin hacmini koruyarak ve belirli bir küçük deformasyona uygulayarak ve bu deformasyona karşılık gelen enerji farkındalığından yararlanarak kristalin elastik sabitleri hesaplanmıştır.

Bir katının zorlanma altında oluşan elastik enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilir [59, 60].

$$\Delta E = E_{top} - E_0 = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=6}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (2.77)$$

Bu denklemde C , elastik sabitleri matrisini, V birim hücrenin deformasyona uğramamış halindeki hacmini belirtir. ΔE ise $e = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ zorlanmadan dolayı oluşan enerji değişimidir. fcc yapı için ilkel hücre vektörlerini bir örnekle gösterecek olursak;

$$\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & a/2 & a/2 \\ a/2 & 0 & a/2 \\ a/2 & a/2 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.78)$$

matrisi ile tanımlanır. Burada a örgü sabitini temsil eder. İlkel hücre vektörleri $a_i(1,2,3)$ zorlanma altında;

$$\begin{bmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} \times (I + \varepsilon) \quad (2.79)$$

yukardaki eşitlik ile verilen a_1, a_2, a_3 vektörleri ile yer değiştirir. Bu eşitlikte I birim matris, ε ise;

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{bmatrix} \quad (2.80)$$

olarak ifade edilen zorlanma matrisini temsil eder.

Kayma modülü $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ olmak üzere, ortorombik bir zorlanma $e = (\delta, \delta, (1 - \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0)$ uygulandığında

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C' \delta^2 + 0(\delta^3) \quad (2.81)$$

ifadesi ile verilir. Eş. 2.81 ile beraber Bulk modülü $B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$ eşitliği de kullanılarak C_{11}, C_{12} hesaplanır. Ayrıca bir üç boyutlu kayma zorlanması uygulandığı zaman $e = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta)$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 \quad (2.82)$$

şeklinde bulunur ve C_{44} de bu ifadeden hesaplanır.

Bulk modülü (B), hidrostatik basınç altında $(\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$ zorlanması kullanılarak,

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \quad (2.83)$$

ifadesi elde edilir. C_{11}, C_{12} ifadeleri

$$C_{11} = \frac{3B - 4C'}{3} \quad (2.84)$$

$$C_{12} = \frac{3B - 2C'}{3} \quad (2.85)$$

değerleri hesaplanır. Ayrıca literatürde [60, 61] farklı şekilde hacmi koruyan zorlanma matrisleri vardır. Farklı zorlanmalara $(\delta)(0,01, 0,02, 0,03 \dots)$ karşılık gelen elastik sabitlerini bulurken $\frac{\Delta E}{V}$ değişimi hesaplanır. δ^2 göre bu değişimin grafiği çizilir. Grafikte elde edilen doğrunun eğimi ile yukarıdaki eşitlikler ve denklemler kullanılarak elastik sabitler hesaplanır.

2.3.2. Mekanik Modüller

Bulk modülü, herhangi bir malzemeye hidrostatik basınç uygulanarak sıkıştırıldığında, malzemenin hacminde oluşacak değişikliğe karşı gösterdiği direnç veya bir deformasyon oluşturmak için gerekli enerjinin bir ölçüsüne denir. Bir malzemenin Bulk modülü;

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad (2.86)$$

ifadesi ile tanımlanır [62].

Kayma Modülü, bir malzemenin sertlik ölçüsünü belirleyen en önemli parametrelerden biri kayma modülüdür. Ayrıca kayma modülü malzemenin yüzeyi üzerine başka bir malzemenin girginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. C' ile gösterilen kayma modülü **kübik** kristaller için,

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (2.87)$$

ile verilir [62].

Poisson Oranı, her hangi bir numunenin serbest yanal yüzeye sahip tek eksenli bir stres(zor) altında kesit çapındaki küçülme Poisson oranı olarak adlandırılır. Malzemenin Poisson oranı 0,5 değerine yaklaştığında Bulk modülü kayma modülünden daha büyük olacağından sıkıştırılamaz olarak ifade edilir. Poisson oranı 1 değerine yaklaştığında ise, malzeme son derece sıkıştırılabilir olurken kesme gerilmeleri altında şekil değişikliğine karşı direnci artar. Ayrıca bir malzemenin Poisson oranı diğer elastik sabitlerine göre bağ uzunlukları hakkında daha kapsamlı bilgi içerir. Poisson Oranı aşağıdaki formülü,

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (2.88)$$

ile verilir [62].

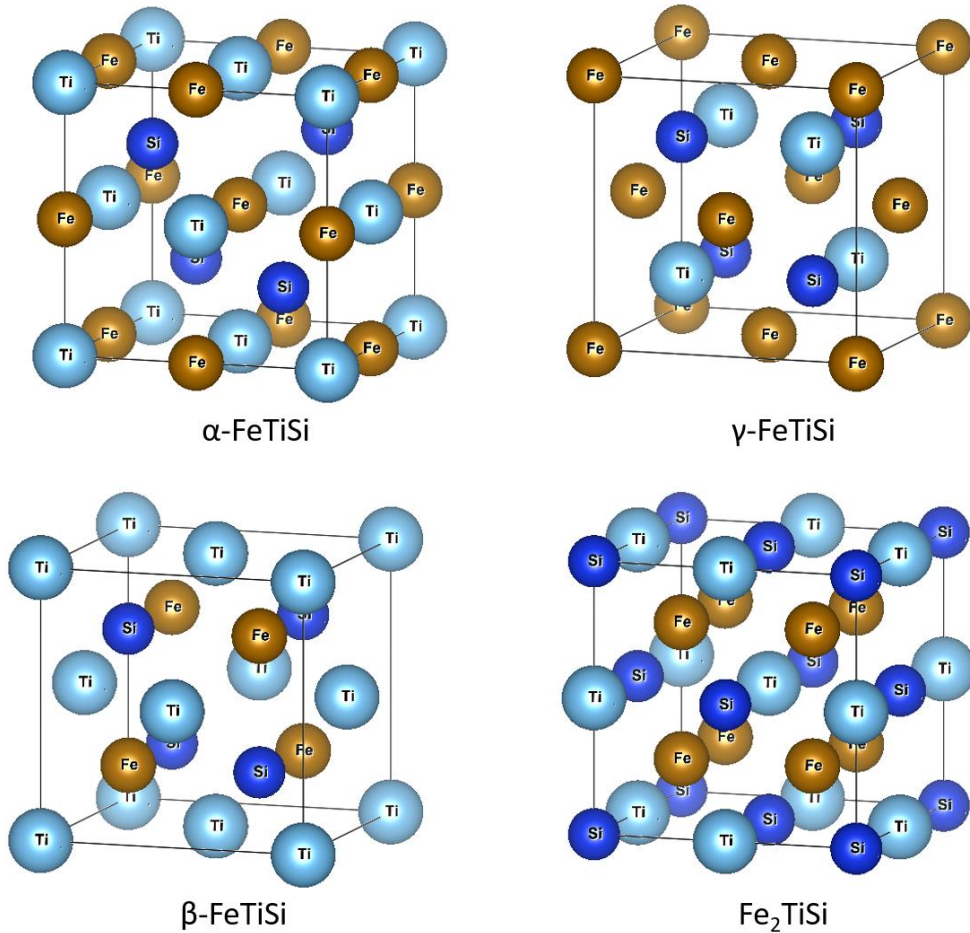
Young Modülü, her hangi bir malzemeye sıkışma veya gerilme kuvveti uygulanması durumunda oluşan stres/strain (zor/zorlanma) young modülü olarak tanımlanır. Young modülü ($E = 3B(1 - 2\nu)$), Bulk modülü ve Poisson oranının hesaplanan değerlerinden bulunabileceği gibi

$$E = \frac{9 G B}{3B + G} \quad (2.89)$$

eşitliği ile de hesaplanır [62].

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu tez çalışmasında Fe-Ti-Si alaışımının F-43m uzay grubundaki α , β ve γ fazlarında ve Fm-3m uzay grubunda kristal oluşturacak şekilde Çizelge 3.1’de yer alan atomik pozisyonlara yerleştirilerek Şekil 3.1’deki gibi kristal oluşturacak şekilde yarı ve tam Heusler alaşımları oluşturuldu. Yapılan tüm hesaplamalarda MedeA paket programı ve VASP kütüphanesinde bulunan GGA-PBE [15] pseudo-potansiyelleri kullanıldı. Yakınsama sonucu elde edilen ve malzemelerin diğer tüm özelliklerini hesaplamak için kullanılan kesme enerjisi, Methfessel-Paxton’a [63] göre smearing parametresi ve Monkhorst-Pack metodu [64] ile oluşturulan k-point değerleri Çizelge 3.2’deki gibi alınarak yapılan tüm hesaplamalarda kullanıldı.



Şekil 3.1. Fe-Ti-Si alaışımının yarı ve tam Heusler tipi kristal yapıları.

Çizelge 3.1. Atomik pozisyonlar

Malzemeler	Uzay grupları	Atomlar	Wyckoff pozisyonları	Atomik pozisyonlar
α -FeTiSi	F-43m	Fe	4b	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
		Ti	4a	0 0 0
		Si	4c	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$
β -FeTiSi	F-43m	Fe	4d	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$
		Ti	4a	0 0 0
		Si	4c	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$
γ -FeTiSi	F-43m	Fe	4a	0 0 0
		Ti	4d	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$
		Si	4c	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$
Fe ₂ TiSi	Fm-3m	Fe	8c	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$
		Ti	4b	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
		Si	4a	0 0 0

Çizelge 3.2. Hesaplamalarda kullanılan kesme enerjisi (E_{cut} , eV), smearing parametresi (σ) ve k-noktaları.

Malzemeler	Uzay grupları	E_{cut}	σ	k-noktaları
α -FeTiSi	F-43m	320	0,225	5x5x5
β -FeTiSi	F-43m	351	0,095	11x11x11
γ -FeTiSi	F-43m	351	0,127	7x7x7
Fe ₂ TiSi	Fm-3m	336	0,169	6x6x6

3.1. Fe-Ti-Si ALAŞIMLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİ

F-43m uzay grubundaki α , β ve γ fazlarında bulunan yarı Heusler alaşımlarının ve Fm-3m uzay grubundaki tam Heusler alaşımlarının oluşturulan kristal simetrisi sabit tutularak atomlar arası kuvvet 10^{-5} eV olana kadar geometrik optimizasyonu yapıldı ve minimum enerjiye karşılık gelen örgü sabiti değerleri bu simetriye göre hesaplandı. Bu çalışmadaki yapılan tüm hesaplamalarda elde edilen bu örgü sabitleri kullanıldı ve Çizelge 3.3'de verildi. Ayrıca, yapısal özellikler kapsamındaki Bulk modülü değerleri de yine, Çizelge 3.3'de verildi.

Hesaplanan örgü sabiti değerleri literatürdeki yer alan çalışmalar ile karşılaştırıldığında Fe₂TiSi alaşımı için, 2013 yılında Yabuuchi ve ark. tarafından

GGY kullanılarak yapılan çalışma % 0,02'lik bir sapma ile oldukça uyumlu bulunmuştur [7]. Ayrıca deneysel olarak yapılan iki ayrı çalışma ile % 0,63 ve %0,44'lük bir sapma ile yapılan çalışmadaki Fe₂TiSi tam Heusler alaşımının örgü sabitleri oldukça uyumlu elde edilmiştir [8, 9]. Bunların yanı sıra, Fe-Ti-Si alaşımlarının örgü sabitlerinin literatürdeki çalışmalar ile uyumlu olduğu Çizelge 3.3'de görülmektedir. Diğer taraftan F-43m uzay grubundaki yarı Heusler alaşımlarının örgü sabitlerinin $a_\beta > a_\alpha > a_\gamma$ şeklinde sıralandığı görülmektedir. Ayrıca Bulk modülü değerlerinden Fe₂TiSi alaşımı en büyük Bulk modülüne sahip olduğu için aralarındaki en sert alaşım olduğu söylenebilir.

Çizelge 3.3. Örgü sabitleri (a ; Å), Bulk modülü (B , GPa) ve Toplam Manyetik Momentler (M_t , μ_B).

Malzemeler	Uzay grupları	Referanslar	a	B	M_t
α -FeTiSi	F-43m	Bu Çalışma	5,720	86,094	2,06
		VASP [65]	5,782	-	-
β -FeTiSi	F-43m	Bu Çalışma	5,746	60,745	0,59
γ -FeTiSi	F-43m	Bu Çalışma	5,583	116,212	0,13
Fe ₂ TiSi	Fm-3m	Bu Çalışma	5,684	190,682	0
		GGY [66]	5,692	-	0
		GGY [7]	5,685	-	0
		Deneysel [8]	5,720	235	0
		Teorik [8]	5,717	-	0
		Deneysel [9]	5,709	-	-

3.2. Fe-Ti-Si ALAŞIMLARININ ELEKTRONİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ

F-43m uzay grubundaki farklı fazlarda hesaplanan yarı Heusler alaşımları ve Fm-3m uzay grubundaki tam Heusler alaşımları için spin polarizasyonu hesaba katılarak yapısal özelliklerden elde edilen örgü sabitleri ve Çizelge 3.2'de yer alan diğer parametre değerleri (k -noktaları, kesme enerjisi ve smearing parametresi) kullanılarak spin yönelimlerine göre elektronik bant, kısmi ve toplam durum yoğunlukları hesaplandı. Elde edilen sonuçlardan elektronik bant, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrilerine ait şekiller α -FeTiSi, β -FeTiSi, γ -FeTiSi ve Fe₂TiSi alaşımlarının sırasıyla, Şekil 3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'de verildi. Ayrıca,

çizilen şekillerde Fermi enerjisi değerleri tüm enerjilerden çıkartılarak Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınıp kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

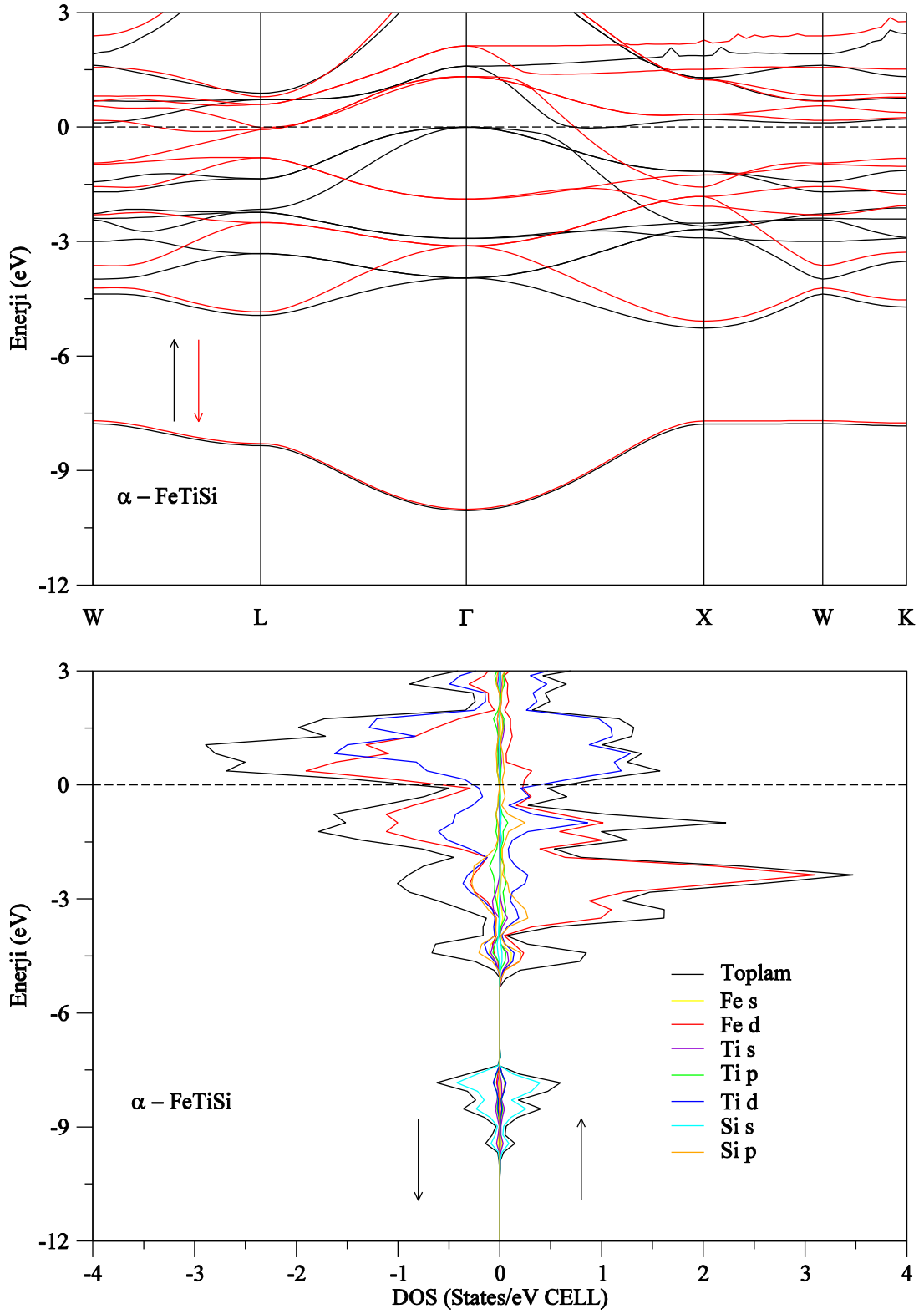
Manyetik özellikleri bakımından Heusler alaşımları Slater-Pauling davranışı sergilemektedir. Slater-Pauling davranışına göre tam Heusler alaşımlarının 12 spin aşağı bandı tamamen dolu olduğu için toplam manyetik momenti $M_t = (Z_t - 24)\mu_B$ kuralı ile ifade edilir. Bunun yanı sıra, yarı-Heusler alaşımları için ise 9 spin aşağı bandı tamamen dolu olduğu için toplam manyetik moment $M_t = (Z_t - 18)\mu_B$ kuralı ile ifade edilir. Buradaki Z_t alaşımdaki değerlik elektronların toplamı veya spin-yukarı ve spin-aşağı elektronların sayısının toplamıdır ($Z_t = N \uparrow + N \downarrow$) [49, 50]. Slater-Pauling davranışına göre Fe-Ti-Si alaşımları için toplam manyetik moment hesaplanır ise, Fe için $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, Ti için $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ ve Si için $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ elektronik dizilimlerinden, bu alaşımların yarı Heusler için Z_t 'si 16 elektrona ve tam Heusler için ise 24 elektrona sahip oldukları görülmektedir. Bundan dolayı, FeTiSi yarı Heusler alaşımlarının Slater-Pauling davranışına göre toplam manyetik momentlerinin $2\mu_B$, Fe₂TiSi tam Heusler alaşımın ise toplam manyetik momentinin sıfır olarak çıkması beklenmektedir. Slater-Pauling davranışına göre beklenen bu değerler ile bu hesaplardan elde edilen toplam manyetik moment değerleri karşılaştırıldığında Çizelge 3.3'den FeTiSi yarı Heusler alaşımının α -fazının ve tam Heusler alaşımının toplam manyetik momentlerinin oldukça uyumlu olduğu açıkça görülmektedir.

Elektronik özellikleri incelenen Fe-Ti-Si alaşımların, F-43m uzay grubundaki α , β ve γ fazlarındaki FeTiSi yarı Heusler alaşımlarının elektronik bant eğrileri ve durum yoğunlukları sırasıyla, Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de verildi. Çizilen şekiller incelendiğinde bu üç fazdaki her iki spin yönelimindeki (spin aşağı ve spin yukarı) bant eğrilerinin Fermi enerji seviyesini kestiği açıkça görülmektedir. Bundan dolayı FeTiSi yarı Heusler alaşımının incelenen üç fazda da metalik karakterde olduğu söylenebilir. Aynı zamanda, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden ise yine Fermi enerji seviyesi civarında her hangi bir yasak enerji aralığı bulunmadığı ve Fermi seviyesini durum yoğunluğu eğrilerinin kestiği de açıkça görülmektedir. Ayrıca, Fermi enerji seviyesi üzerindeki spin yönelimlerine göre

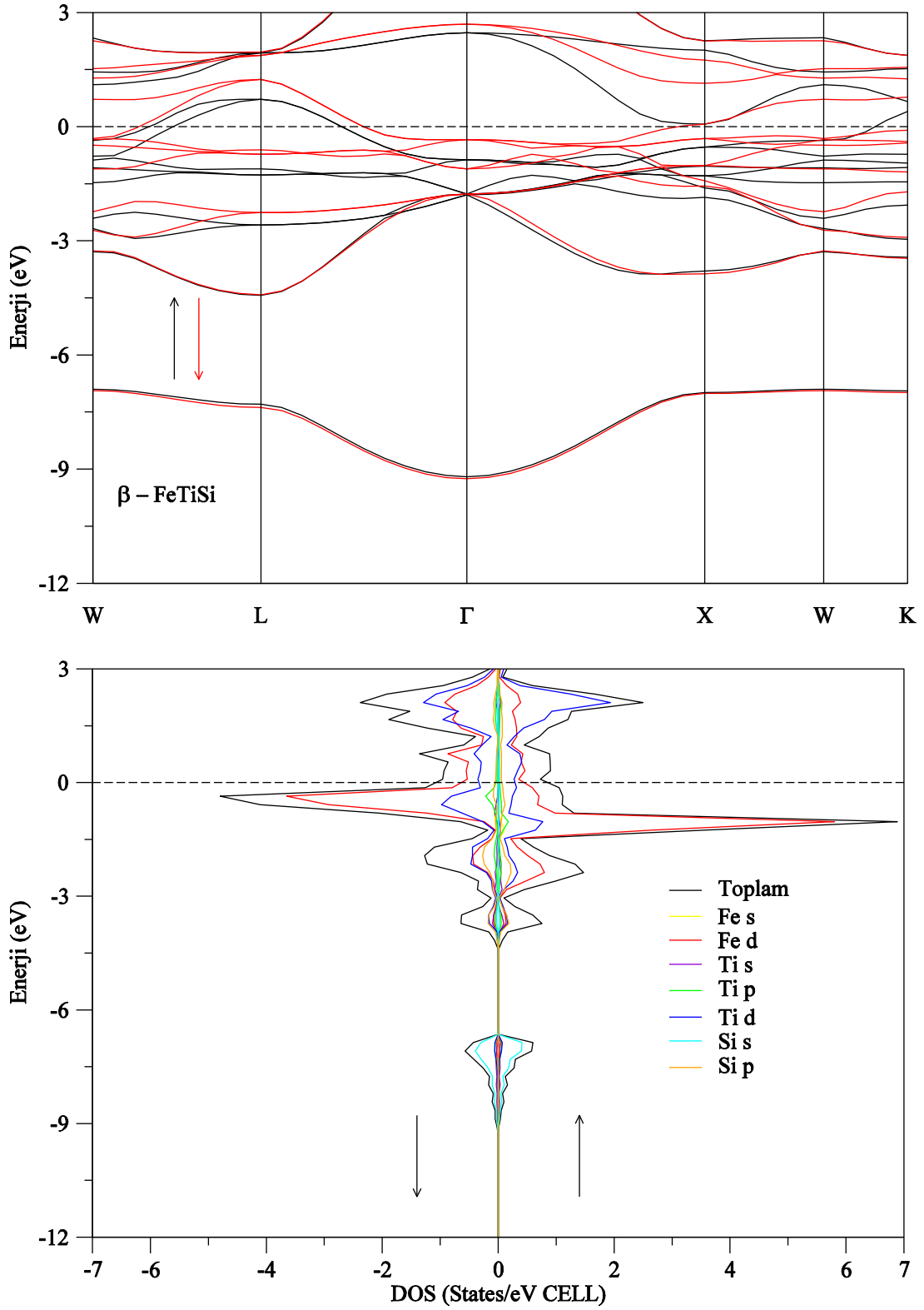
durum yoğunlukları Çizelge 3.4’de toplam durum yoğunluklarından hesaplanarak verildi. Bunların yanı sıra, Fermi civarında iletkenliğe en fazla katkı incelendiğinde ise α , β ve γ fazları için Fe-3d ve Ti-3d bantlarına ait elektronlardan geldiği kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden görülmektedir. Fm-3m uzay grubunda bulunan Fe₂TiSi tam Heusler alaşımının ise elektronik bant eğrileri ve durum yoğunlukları Şekil 3.5’de verildi. Fe₂TiSi alaşımının toplam manyetik momenti sıfır olduğu için spin yönelimleri birbiriyle simetrik olduğundan dolayı hesaba katılmadı. Hem bant eğrilerinden hem de toplam ve kısmi durum yoğunluklarından Fermi enerji seviyesi civarında bir yasak enerji aralığına sahip olduğu Şekil 3.5’den açıkça görülmektedir. Şekilde de görülen bu yasak enerji aralığı 0,46 eV olarak hesaplandı. Hesaplanan bu yasak enerji aralığı değeri literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında Meinert ve ark. [8] tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada 0,40 eV’luk ve Yabuuchi ve ark. [7] tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada ise 0,41 eV’luk bir yasak enerji aralığına sahip olduğunu bildirmişlerdir ve bu değerler ile oldukça uyumlu olduğu söylenebilir. Yine Fermi enerji seviyesinin yakınlardaki tepelerin Fe-3d ve Ti-3d bantlarına ait elektronlardan kaynaklandığı da kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden anlaşılmaktadır. Ayrıca, yarı ve tam Heusler alaşımları için hesaplanan durum yoğunluklarındaki Fermi enerji seviyesine en uzakta kalan tepe gruplarının Si-s bandına ait elektronlardan kaynaklanmakta olduğu şekillerden açıkça görülmektedir.

Çizelge 3.4. Fermi seviyesi üzerindeki durum yoğunluğu değerleri (States/eV CELL).

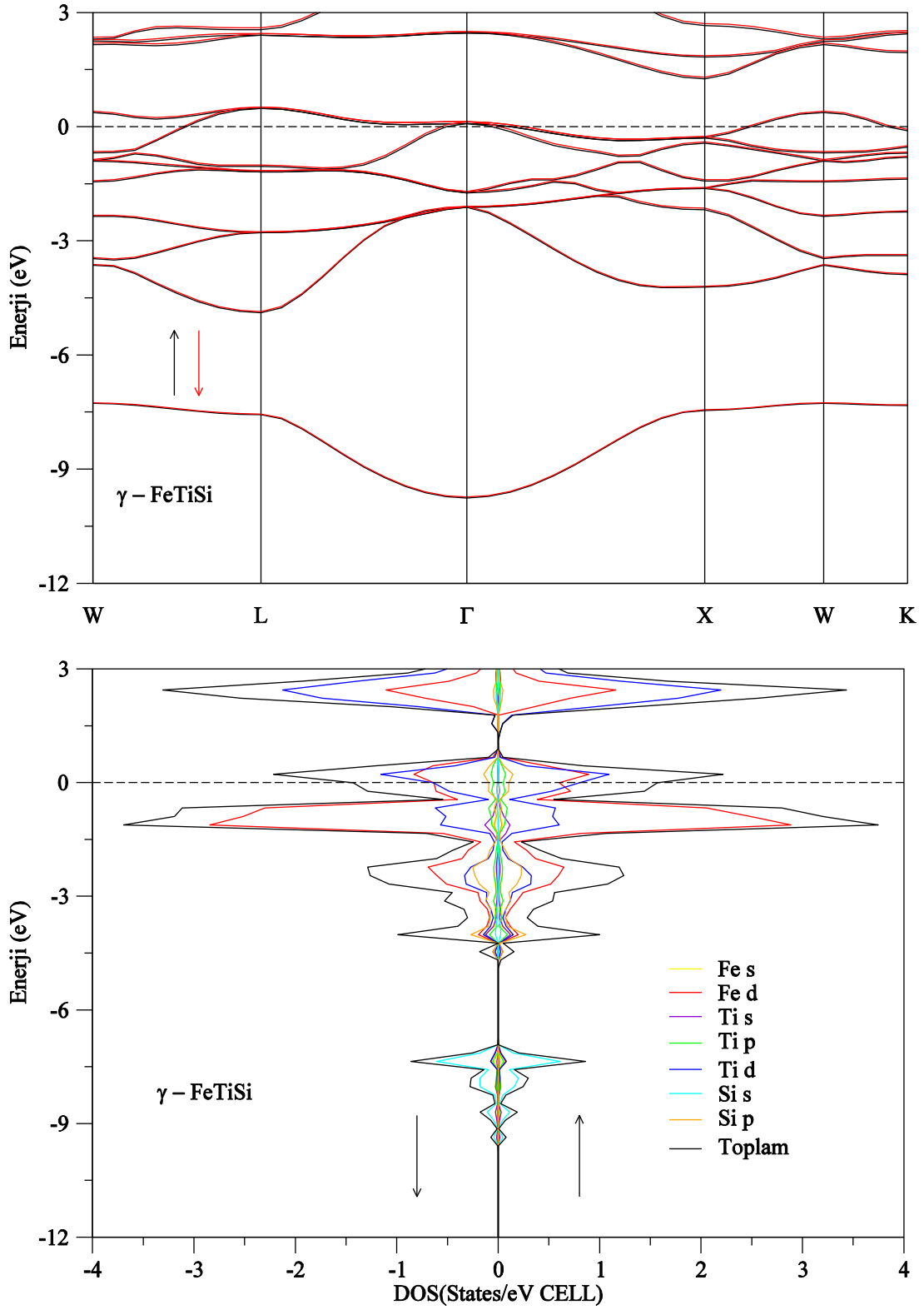
Malzemeler	Uzay grupları	$n(E_F) \downarrow$	$n(E_F) \uparrow$
α -FeTiSi	F-43m	0,844	0,651
β -FeTiSi	F-43m	1,078	0,857
γ -FeTiSi	F-43m	1,447	1,584
Fe ₂ TiSi	Fm-3m	-	-



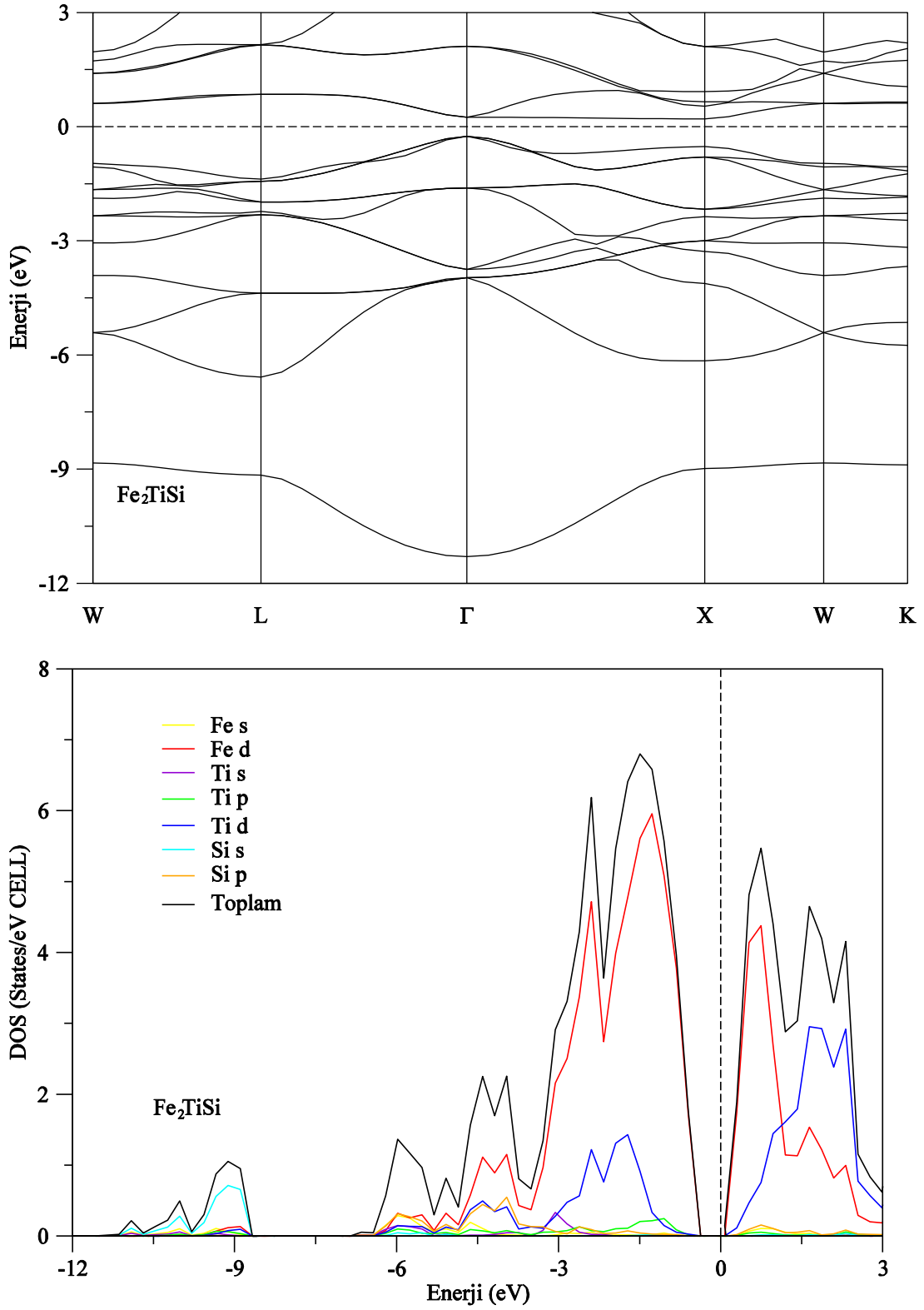
Şekil 3.2. F-43m kristal simetrisindeki FeTiSi yarı Heusler alaşımının α -fazının elektronik bant, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 3.3. F-43m kristal simetrisindeki FeTiSi yarı Heusler alaşımının β -fazının elektronik bant, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 3.4. F-43m kristal simetrisindeki FeTiSi yarı Heusler alaşımının γ -fazının elektronik bant, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 3.5. Fm-3m kristal simetrisindeki Fe_2TiSi tam Heusler alaşımlarının elektronik bant, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.

3.3. Fe-Ti-Si ALAŞIMLARININ MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Elastik sabitler katı bir malzeme için yapısal, mekanik ve dinamik kararlılıkla ilgili önemli bilgiler içerir. Ayrıca bunların yanı sıra katıların termal özellikleri gibi fiziksel özellikleri ile yakından ilgilidir. Fe-Ti-Si Heusler tipi alaşımların F-43m uzay grubundaki oluşturdıkları yarı Heusler alaşımları ile Fm-3m uzay grubundaki tam Heusler alaşımları kübik yapıda olduklarından C_{11} , C_{12} ve C_{44} gibi üç tane bağımsız elastik sabiti bulunur. MedeA paket programının içerisinde yer alan VASP kodları kullanılarak IBRION = 6, ISIF = 5 seçilip zor-zorlanma (stress-strain) metodu ile elastik özellikleri hesaplandı ve Çizelge 3.5’de verildi. Hesaplanan elastik sabitlerinden Bölüm 3’deki eşitlikler kullanılarak, Bulk modülü (B), Kayma modülü (G), Young modülü (E) ve Poisson’s oranı (ν) elde edildi ve sonuçlar Çizelge 3.6’da verildi.

Kübik yapıdaki kristaller için mekanik kararlılık şartlarını oluşturan Born kararlılık ilkeleri elastik sabitler için;

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

şeklindeki gibi ifade edilir [69]. Bu kararlılık şartlarına göre elastik sabitleri hesaplanan bu Heusler tipi alaşımlarının α ve γ -fazlarındaki yarı Heusler alaşımlarının ve tam Heusler alaşımının mekanik olarak kararlı bir yapıda olduğu Çizelge 3.5’den anlaşılmaktadır. Fakat β -fazındaki yarı Heusler alaşımı, $C_{11} > 0$, $(C_{11}/C_{12} > 1)$, $(C_{11}^2 - C_{12}^2) > 0$ şartlarını sağlamadığı için mekanik olarak kararsız olduğu söylenebilir. Ayrıca Fe-Ti-Si sisteminin oluşturduğu Heusler tipi alaşımlar içerisinde tam Heusler alaşımının en yüksek elastik sabitlerine sahip olduğu da görülmektedir.

Çizelge 3.5. Elastik sabitleri (C_{ij} , GPa)

Malzemeler	Uzay grupları	C_{11}	C_{12}	C_{44}
α -FeTiSi	F-43m	172,6548	85,62799	20,66118
β -FeTiSi	F-43m	65,19153	117,0427	-7,88231
γ -FeTiSi	F-43m	227,6809	120,9551	23,76523
Fe ₂ TiSi	Fm-3m	441,3692	130,6772	140,544

Pugh kriterine göre, B/G oranı malzemelerin sünek veya kırılkan yapısı ile ilgili bilgi sağlamak için yaygın olarak kullanılan ölçütlerdendir [52]. Bu kriter göre, B/G oranı sertlik için önemli bir ölçüttür ve 1,75 değerinden küçük olan malzemeler kırılkan, büyük olan malzemeler ise sünektir. Bu çalışmada incelenen alaşımlar için hesaplanan B/G oranlarının 1.75 sınırından Fe_2TiSi tam Heusler alaşımı küçük olduğu için kırılkan, yarı Heusler alaşımları ise büyük olduğu için sünek oldukları Çizelge 3.6'dan görülmektedir. Süneklik açısından bu alaşımların içerisinde γ -fazında bulunan FeTiSi alaşımının en sünek olduğu da görülmektedir. β - fazındaki FeTiSi alaşımı mekanik kararlılık şartlarını sağlamadığından her hangi bir yorum yapmaya gerek görülmemektedir. Young modülü değerleri, sertliğin bir ifadesi olarak nitelendirilebilir. Bu açıdan Fe_2TiSi tam Heusler alaşımının en yüksek (349,826 GPa), α - FeTiSi alaşımının ise en düşük (80,157 GPa) Young modülüne sahip olduğu görülmektedir. Bundan dolayı Fe_2TiSi tam Heusler alaşımının en sert olduğu söylenebilir. Çünkü, Young modülü o kadar yüksek ise malzeme o kadar serttir. Bunların yanı sıra, Fe_2TiSi tam Heusler alaşımının Bulk modülünün 100 GPa değerinden yüksek olması ve kayma modülü değerlerinden de bu alaşımın sıkışabilirliğinin çok az olduğu söylenebilir. Ancak, FeTiSi yarı Heusler alaşımları için ise tam Heusler alaşımına göre oldukça sıkışabilir oldukları Bulk ve Kayma modülü değerlerinden anlaşılmaktadır. Ayrıca, yarı Heusler alaşımlarda α -fazının γ -fazına göre sıkışabilirliğinin daha fazla olduğu söylenebilir. Çizelge 3.6'da yer alan Kovalentliğin bir ölçüsü olan Poisson's oranı incelendiğinde, kovalent malzemeler için 0,1'e yakinken iyonik malzemeler için ise 0,25 değerine yakındır [70.71]. Bu alaşımların Poisson's oranları (0,194 – 0,361) incelendiğinde iyonik karakterin daha baskın olduğu anlaşılmaktadır. Bu alaşımlar arasında iyonik karakterin en baskın olduğu γ - FeTiSi alaşımıdır.

Çizelge 3. 6. Bulk modülü (B , GPa), Kayma modülü (G , GPa), B/G oranı, Young modülü (E , GPa) ve Poisson's oranı (ν).

Malzemeler	Uzay grupları	B	G	B/G	E	ν
α - FeTiSi	F-43m	86,094	29,802	2,889	80,157	0,345
β - FeTiSi	F-43m	60,745	-15,100	-4,023	-49,391	0,636
γ - FeTiSi	F-43m	116,212	35,604	3,264	96,915	0,361
Fe_2TiSi	Fm-3m	190,682	146,465	1,302	349,826	0,194

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında FeTiSi yarı Heusler alaşımının F-43m uzay grubunda α , β ve γ fazlarında ve Fe₂TiSi tam Heusler alaşımının Fm-3m uzay grubunda yapısal, elektronik, manyetik ve mekanik özellikleri MedeA paket programı ve VASP kütüphanesinde bulunan GGA-PBE [15] pseudo-potansiyelleri kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisiyle incelendi.

FeTiSi yarı Heusler alaşımı için;

- ✓ Yapısal özellikler kapsamında yapılan hesaplamalardan α , β ve γ fazlarındaki örgü sabiti ve Bulk modülleri elde edildi. Örgü sabiti değerleri büyüdükçe Bulk modülü değerlerinin küçüldüğü görüldü.
- ✓ Manyetik özellikler kapsamında yapılan hesaplamalardan α , β ve γ fazlarındaki toplam manyetik momentler hesaplandı. Bu sonuçlara göre her üç fazda da FeTiSi yarı Heusler alaşımının manyetik özelliğe sahip olduğu görüldü. Fakat sadece α -fazının Slater-Pauling davranışı sergilediği açıkça toplam manyetik moment değerlerinden görüldü.
- ✓ Elektronik özellikler kapsamında yapılan hesaplamalardan α , β ve γ fazları için elektronik bant eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları spin polarizasyonlarına göre hesaplandı. Bu alaşımların her iki spin yöneliminde metalik özellik gösterdikleri görüldü. İletkenliğe en fazla katkının Fe-3d ve Ti-3d bantlarına ait elektronlardan kaynaklandığı kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden anlaşıldı.
- ✓ Mekanik özellikler kapsamında yapılan hesaplamalardan α , β ve γ fazları için elastik sabitleri, Bulk, Kayma ve Young modülleri, B/G ve Poisson's oranları hesaplandı. Hesaplanan elastik sabitlerinden α ve γ fazlarının mekanik kararlılık şartlarını sağladığından mekanik olarak kararlı yapıda oldukları fakat β -fazının mekanik kararlılık şartlarını sağlamadığından mekanik olarak kararsız olduğu görüldü. B/G oranları incelendiğinde ise 1,75 sınırından üç fazda da büyük olduğundan sünek yapıda oldukları anlaşıldı. Young modülü değerlerinden α -fazında sertliğin en az değerde olduğu söylenebilir. Tam Heusler alaşımına göre sıkışabilirliklerinin daha yüksek olduğu Bulk ve Kayma modülü değerlerinden

anlaşılmaktadır. Ayrıca, Poisson's oranlarından ise iyonik karakterin daha baskın olduğu görülmektedir.

Fe_2TiSi tam Heusler alaşımı için;

- ✓ Yapısal özellikler kapsamında yapılan hesaplamalardan örgü sabiti ve Bulk modülü elde edildi. 2013 yılında Yabuuchi ve ark. tarafından GGY kullanılarak yapılan çalışma % 0,02'lik bir sapma ile oldukça uyumlu bulundu [7]. Ayrıca deneysel olarak yapılan iki ayrı çalışma ile % 0,63 ve %0,44'lük bir sapma ile örgü sabiti oldukça uyumlu elde edildi [8, 9].
- ✓ Manyetik özellikler kapsamında yapılan hesaplamalardan toplam manyetik momenti hesaplandı. Bu sonuca göre Fe_2TiSi tam Heusler alaşımının manyetik özelliğe sahip olmadığı görüldü. Ayrıca Slater-Pauling davranışı sergilediği ve hesaplanan toplam manyetik moment değerinden açıkça anlaşıldı.
- ✓ Elektronik özellikler kapsamında yapılan hesaplamalardan elektronik bant eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları hesaplandı. Bu alaşımın Fermi seviyesi civarında bir yasak enerji aralığına sahip olduğu ve literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırılarak oldukça uyumlu olduğu görüldü. Bu alaşımın incelenen elektronik özelliklerinden yarıiletken özellik gösterdiği anlaşıldı.
- ✓ Mekanik özellikler kapsamında yapılan hesaplamalardan elastik sabitleri, Bulk, Kayma ve Young modülleri, B/G ve Poisson's oranları hesaplandı. Hesaplanan bu alaşım mekanik kararlılık şartlarını sağladığından mekanik olarak kararlı yapıda olduğu görüldü. B/G oranları incelendiğinde ise 1,75 sınırından küçük olduğu için kırılgen yapıda olduğu anlaşıldı. Young modülü değerinden ise sert bir yapıda olduğu söylenebilir. Aynı zamanda, yarı Heusler yapıya göre daha sert olduğu yine Young modülü değerinden görülmektedir. Bulk ve Kayma modülü değerlerinden sıkışabilirliğinin oldukça az olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, Poisson's oranından ise iyonik karakterin daha baskın olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

1. Heusler, F. *Verhandlugen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1903.
2. Şerefoğlu, H. *Heusler tipi alaşımların manyetik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 79s, 2006.
3. Itoh, H.; Nakamichi, T.; Yamaguchi, Y.; Kazama, N. *Neutron Diffraction Study of Heusler Type Alloy $Mn_{0.47}V_{0.28}Al_{0.25}$* , *Trans. Jpn. Inst. Met.* **1983**, 24, 265.
4. Buschow, K.H.J.; Van Engen, P.G. *Magnetic and magneto-optical properties of amorphous $Mg_{1-x}Co_x$ alloys*, *Solid State Communications*, **1981**, 39, 1-3.
5. Candan, A. *Kübik yapıdaki Co_2Mn_x ($x=aL, gA, gE, sI$) heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 100s, 2011.
6. Özdoğan, K. *Katkı ve düzensizliğin yarı-metalik ferromanyetik Heusler alaşımlarının manyetik özelliklerine etkisinin teorik incelenmesi*, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 1-3, 2009.
7. Yabuuchi, S.; Okamoto, M.; Nishide, A.; Kurosaki, Y.; Hayakawa, *Large Seebeck Coefficients of Fe_2TiSn and Fe_2TiSi : First-Principles Study*, *J. Applied Physics Express* 6, **2013**, 1-3.
8. Raghavan, V. *Fe-Si-Ti (Iron-Silicon-Titanium)*, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **2009**, 30, 4, 393-396.
9. Meinert, M.; Geisler, M.P.; Schmalhorst, J.; Heinzmann, U.; Arenholz, E.; Hetaba, W.; Stöger-Pollach, M.; Hütten, A.; Reiss, G. *Experimental realization of a semiconducting full-Heusler compound: Fe_2TiSi* , *Physical Review B*, **2014**, 90, 1-5.
10. Jeitschko, W. *Transition metal stannides with $MgAgAs$ and $MnCu_2Al$ type structure*, *Metallurgical Transactions*, **1970**, 1, 2963-2965.
11. Saito, T.; Wakabayashi, K.; Yamashita, S.; Sasabe, M. *Production of Fe-Ti-Si alloys from the ilmenite ore and their magnetic properties*, *Journal of Alloys and Compounds*, **2005**, 388, 258–261.

12. Bilc, D.I.; Hautier, G.; Waroquiers, D.; Rignanese, G.M.; Ghosez, P. *Low-dimensional transport and large thermoelectric power factors in bulk semiconductors by band engineering of highly directional electronic states* *Physical Review Letters*, **2015**, 114, 136601, 1-5.
13. Materials Design Kullanım Kılavuzu. <http://www.materialsdesign.com>. Son Erişim tarihi: 07.01.2016.
14. Vasp Kullanım Kılavuzu. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>. Son Erişim tarihi: 07.01.2016.
15. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.
16. Fermi, E. *Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome*, *Rend. Accad.*, **1927**, 6, 602-7.
17. Thomas, L. H. *The calculation of atomic fields*, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **1927**, 23:542-550.
18. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Inhomogeneous Electron Gas*, *Phys. Rev.*, **1964**, 136: 864-B871.
19. Kohn, S.; Sham, L. J. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, *Phys. Rev.*, **1965**, 140: 1133 - 1138.
20. İyigör, A. *Bazı kübik yapıdaki CoZ (Z=Al, Be, Sc, Zr) ikili bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 82s, 2011.
21. Mete, E. *Electronic properties of transtion metal oxides*, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 80s, 2003.
22. Şimşek, Ş. *AgNbO₃ VE AgTaO₃ Kristallerinin Elektronik Band Yapısı Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 9, 2008.
23. Kuralı, D. *Üçlü Alaşım Wurtzite Al_xGa_{1-x}N Malzemenin Band Yapısı Hesabı*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 29, 2008.
24. Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Ann. Physik*, **1927**, 84, 457-484.
25. Erkişi, A. *Bazı Bileşiklerin Elektronik Ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-7, 2007.

26. Kuralı, D. *Üçlü Alaşım Wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$ Malzemenin Band Yapısı Hesabı*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 30, 2008.
27. Atkins, P. W.; Friedman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics 3rd ed.*, Oxford University Press Inc., New York, 1997.
28. Kılıç, M. *Siyano Grubu İçeren Sıvı Kristal Moleküllerinin Elektronik Yapıları Ve Mezomorfik Özelliklerinin Moleküler Mekanik Ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 24, 2004.
29. Roothaan, C. C. J. *New developments in molecular orbital theory*, *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, 23, 69-89.
30. Parr, R. G. *The quantum theory of molecular electronic structure*, Benjamin, New York, 1963.
31. Tuğluoğlu, B. *Yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve uygulamaları*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 6-8, 2007.
32. Srivastava, G. P. *The physics of phonons*, Adam Hilger, Bristol, 1990.
33. Ming-Fu, Lİ. *Modern semiconductor quantum physics. ed*, Chih-Tang, S., World Scientific, New York, 1995.
34. Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. *Iterative minimization techniques for ab-initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, *Rev. of Mod. Phys.*, **1992**, 64, 1045-1097.
35. Sütü, A. *BeO'nun Çinko Sülfür Ve Wurtzite Fazlarının Yapısal, Elektronik Ve Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 17-19, 2008.
36. Ceperley, D. M.; Alder, M. J. *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, 45, 566-569.
37. Körözlü, N. *$Cd_xZn_{1-x}X$ ($X=Te, Se, S$) Alaşımlarının ve Wp, GdX ($X=Bi, Sb$) Bileşiklerinin Temel Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)'Ne Dayalı Yöntemlerle Hesaplanması*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 50-53, 2009.
38. Becke, A.D. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, *Phys. Rev.*, **1988**, A38, 3098-3100.
39. Perdew, J.P. *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*, *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822-8824.

40. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B, **1988**, 37, 785-789.
41. Perdew, J.P.; Wang, Y. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B, **1992**, 45, 13244-13249.
42. Perdew, J.P.; Shevay, J.A.; Vosko, S.H.; Jackson, K.A.; Pederson, M.R.; Singh, D.J.; Fiolhais, C. *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*, Phys. Rev. B, **1992**, 46, 6671-6687.
43. Kresse, G. and Furthmüller, J. *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*, J. Comput. Mater. Sci., 1996, 6, 1, 15-50.
44. Kresse, G. and Joubert, D. *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Phys. Rev. B, 1999, 59, 1758-1775.
45. Deligöz, E. *Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF2, AlBi ,BBi) bileşiklerinyapısal, elektronik, elastik, termodinamik, ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 4-78, 2007.
46. Brillouinzone. <http://docu.govasp.com/pdffiles/brillouin.pdf>. Son Erişim tarihi: 07.01.2016.
47. Murnaghan, F.D. *The compressibility of media under extreme pressures*, Proc. Nat. Acad. Sci., **1944**, 50, 244-247.
48. Grimvall, G. *Thermophysical Properties of Materials*, North-Holland, Amsterdam, 28-29, 1986.
49. Sürücü, G. *Bazı A3b (L12) Tipi Alaşımların Yapısal, Elektronik,Elastik, Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab initio Yöntemlerle İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara, 142s, 2009.
50. Nguyen Manh, D.; Pettifor, D.G. *Electronic structure, phase stability and elastic moduli of AB transition metal aluminides*, Intermetallics, **1999**, 7, 1095-1106.
51. Cowin, S. C.; Yang, G.; Mehrabadi, M.M. “*Bounds on the Effective Anisotropic Elastic Constants*, Journal of Elasticity, **1999**, 57, 1-24.
52. Grimvall, G. *Thermophysical Properties of Materials*, North-Holland, Amsterdam, 28-29, 1986.

53. Nguyen Manh, D.; Pettifor, D.G. *Electronic structure, phase stability and elastic moduli of AB transition metal aluminides*, *Intermetallics*, **1999**, 7, 1095-1106.
54. Cowin, S. C.; Yang, G.; Mehrabadi, M.M. “*Bounds on the Effective Anisotropic Elastic Constants*, *Journal of Elasticity*, **1999**, 57, 1-24.
55. Wang J.; Yip S.; Phillpot, S.R.; Wolf D. *Crystal instabilities at finite strain*, *Phys.Rev.Lett.*, **1993**, 71, 4182-4185.
56. Shein, I. R.; Alexander, L. I. *Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations*, *Journal of Physics Condensed Matter*, **2008**, 20, 415218-415226.
57. Wallace, D. C. *Thermodynamics of Crystals*, John Wiley and Sons, New York, 58-83, 1972.
58. Chenliang, L.; Wang, B.; Wang R.; Wang H.; Lu, X. *First-principles study of structural, elastic, electronic, and optical properties of orthorhombic BiGaO₃*, *Computational Materials Science*, **2008**, 42, 614-618.
59. Wang, S. Q.; Ye, H. Q. *First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds*, *Phys. Status Solidi B*, **2003**, 240, 45-54.
60. Mehl, M.,J. *Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds*, *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, 2493-2500.
61. Gülseren, O.; Cohen, R. E. *High-pressure thermoelasticity of body-centered cubic tantalum*, *Physical Review B*, **1996**, 65, 1-5.
62. Ugur,Ş.; İyigör, A.; Charifi, Z.; Baaziz, H.; Ellialtıoglu, M.R. *Structural, electronic and vibrational properties of ordered intermetallic alloys CoZ (Z=Al, Be, Sc and Zr) from first-principles total-energy calculations*, *Philosophical Magazine*, 2013, 24, 3260-3277.
63. Methfessel, M. and Paxton, A. T. *High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals*, *Phys. Rev. B*, **1989**, 40, 6, 3616-3621.
64. Monkhorst, H. and Pack, J. *Special points for brillouin-zone integrations*, *Phys. Rev. B*, **1976**, 13, 5188-5192.
65. An Open Quantum Materials Database. <http://oqmd.org/materials/entry/579737>. Son Erişim Tarihi: 22.01.2016.
66. Materials Project. <https://www.materialsproject.org/materials/mp-866141/Materials-project>. Son Erişim Tarihi: 22.01.2016.

67. Picozzi, S.; Continenza, A. and Freeman, A. J. *Co₂MnX (X=Si, Ge, Sn) Heusler Compounds: An Ab Initio Study Of Their Structural, Electronic, And Magnetic Properties At Zero And Elevated Pressure*. *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 1-9.
68. Galanakis, I.; Papanikolaou, N. and Dederichs, P.H. *Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys*, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 1-10.
69. Born, M. and Kun, H. *Dynamical Theory of Crystal Lattice*, Oxford University Press Inc., İngiltere, 1954.
70. Pugh, S. F. *Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*, *Philos. Mag. Series 6*, **1954**, 45, 823-843.
71. Haines, J.; Leger, J.M. and Bocquillon, G. *Synthesis and Design of Superhard materials*. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2001**, 31, 1-23.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : UMUCU Raşit
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 04.06.1973 KIRŞEHİR
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 5055675246
 e-mail : umucuenes@msn.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Ahi Evran Üniversitesi /Fizik	2016
Lisans	İnönü Üniversitesi/Fen Edebiyat Fak.	1997
Lise	Kırşehir Lisesi	1992

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1998	Develi İmam Hatip Lisesi	Fizik Öğretmeni
1999	Ş.Ö.H. AYDEMİR İ.Ö.OKULU	Fen Teknoloji Öğretmeni
2002	Kızıllırmak Lisesi	Fizik Öğretmeni
2016	Y.DEMİR Bilim Ve Sanat Merkezi	Fizik Öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. UMUCU RAŞİT, ÖZDURAN MUSTAFA (2015). Structural, Electronic, Elastic and Phonon Properties of OsAl in B2 Crystal Structure from First-principles. INTERNATIONAL TURKIC WORLD CONFERENCE ON CHEMICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES (ITWCCST) (Özet bildirisi)(Yayın No:2239192)
2. ÖZDURAN MUSTAFA, UMUCU RAŞİT (2015). ab initio Study of Elastic, Electronic and Phonon Properties of SnCa₃ and PnCa₃ Compounds. INTERNATIONAL TURKIC WORLD CONFERENCE ON CHEMICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES (ITWCCST) (Özet bildirisi)(Yayın No:2239079)