

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$Ti_2CoZ$  ( $Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb$ ) ve  
 $Ti_2Q$  ( $Q=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) Si HEUSLER  
ALAŞIMLARININ ELEKTRONİK ve MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ

Kosta KARANİKOLA

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Fizik Anabilim Dalı  
Fizik Programı

Danışman  
Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

Ocak, 2023

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ti<sub>2</sub>CoZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb) ve  
Ti<sub>2</sub>Q (Q=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Si HEUSLER ALAŞIMLARININ  
ELEKTRONİK ve MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kosta KARANİKOLA tarafından hazırlanan tez çalışması 27/01/2023 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir

Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Danışman

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN, Danışman  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Zeynel YALÇIN, Üye  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Savaş BERBER, Üye  
Gebze Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Danışmanım Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN sorumluluğunda Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünün belirlediği kurallara uyarak  $Ti_2CoZ$  ( $Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb$ ) ve  $Ti_2Q$  ( $Q=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) Si Heusler Alaşımlarının Elektronik ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi başlıklı bu çalışmada sunduğum bilgileri, verileri ve belgeleri akademik ve etik kurallar dahilinde kullandığımı, çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Kosta KARANİKOLA

## TEŞEKKÜR

---

Bu tez çalışmasında önerileriyle ve katkılarıyla günün her anında bana yardımcı olan değerli ve saygıdeğer hocalarım Sayın Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN ve Sayın Prof. Dr. Iosif GALANAKIS'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışma sırasında FPLO programını bana öğreten ve programı kullanırken karşılaştığım sorunları çözen Sayın Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN'a minnettarım.

Bu uzun ve zorlu süreçte hep yanımda olan ve her zaman bana inanan babam Sotiri KARANİKOLA ve annem Despina KARANİKOLA'ya ne kadar teşekkür etsem azdır.

Kosta KARANİKOLA

# İÇİNDEKİLER

|                                                                                                |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| SİMGE LİSTESİ                                                                                  | vii       |
| KISALTMA LİSTESİ                                                                               | x         |
| ŞEKİL LİSTESİ                                                                                  | xi        |
| TABLO LİSTESİ                                                                                  | xvii      |
| ÖZET                                                                                           | xix       |
| ABSTRACT                                                                                       | xxi       |
| <b>1 GİRİŞ</b>                                                                                 | <b>1</b>  |
| 1.1 Literatür Özeti .....                                                                      | 1         |
| 1.2 Tezin Amacı.....                                                                           | 2         |
| 1.3 Hipotez .....                                                                              | 2         |
| <b>2 GENEL BİLGİLER</b>                                                                        | <b>4</b>  |
| 2.1 Kristaller .....                                                                           | 4         |
| 2.2 Heusler Alaşımların Yapısı .....                                                           | 8         |
| 2.3 Malzemelerin Manyetik Özellikleri .....                                                    | 11        |
| 2.3.1 Ferromanyetik Malzemelerde Yarı Metaliklik .....                                         | 18        |
| 2.3.2 Tam Heusler Alaşımlarda Yarı Metalik Enerji Aralığının Kökeni ..                         | 21        |
| 2.3.3 Ters Heusler Alaşımlarda Yarı Metalikliğin Kökeni ve Slater-<br>-Pauling davranışı ..... | 23        |
| 2.4 Elektronik Bant Yapısı.....                                                                | 27        |
| <b>3 YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ</b>                                                         | <b>30</b> |
| 3.1 Çok Cisim Problemi .....                                                                   | 32        |
| 3.2 Born-Oppenheimer Yöntemi .....                                                             | 33        |
| 3.3 Dalga Fonksiyonları Yaklaşımı .....                                                        | 34        |
| 3.3.1 Hartree Yöntemi .....                                                                    | 34        |

|                                                                                                                    |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.3.2 Hartree-Fock Yöntemi.....                                                                                    | 37         |
| 3.4 Yoğunluk Fonksiyoneli Yöntemleri .....                                                                         | 38         |
| 3.4.1 Thomas-Fermi Yaklaşımı .....                                                                                 | 38         |
| 3.4.2 Hohenberg-Kohn Kuramsal Yaklaşımları.....                                                                    | 41         |
| 3.4.3 Khon-Sham Eşitlikleri .....                                                                                  | 45         |
| 3.4.4 Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli .....                                                                    | 50         |
| <b>4 TAM POTANSİYEL YEREL ORBİTAL YÖNTEMİ</b>                                                                      | <b>53</b>  |
| 4.1 FPLO'nun Temelleri .....                                                                                       | 55         |
| 4.1.1 Yerel Orbital Minimum Baz Fonksiyonları Metodu .....                                                         | 55         |
| 4.1.2 Baz Fonskiyonlarının Optimizasyonu.....                                                                      | 58         |
| 4.1.3 Yoğunluk ve Potansiyelin Temsili.....                                                                        | 59         |
| <b>5 BULGULAR</b>                                                                                                  | <b>61</b>  |
| 5.1 Giriş.....                                                                                                     | 61         |
| 5.2 İncelenen Heusler Alaşımların $L2_1$ ve XA'daki Taban Durumları ve<br>Manyetik Momentleri .....                | 62         |
| 5.3 İncelenen Heusler Alaşımlarının $L2_1$ ve XA'daki Durum Yoğunluğu<br>Eğrileri ve Elektronik Bant Yapıları..... | 80         |
| <b>6 SONUÇ VE ÖNERİLER</b>                                                                                         | <b>115</b> |
| <b>KAYNAKÇA</b>                                                                                                    | <b>117</b> |
| <b>TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR</b>                                                                                   | <b>124</b> |

## SİMGE LİSTESİ

|                         |                                                                 |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| $\alpha, \beta, \gamma$ | Açı simgeleri                                                   |
| $n$                     | Baş kuantum sayısı                                              |
| $\Phi_{sL}$             | Baz fonksiyonları                                               |
| $\Psi_{nk}(\mathbf{r})$ | Bloch dalga fonksiyonu                                          |
| $^{\circ}\text{C}$      | Celsius sıcaklığı                                               |
| $C$                     | Curie katsayısı                                                 |
| $M_j$                   | Çekirdek kütlesi                                                |
| $\Psi$                  | Dalga fonksiyonu                                                |
| $\Phi_{sLv}$            | Değerlik durumlar                                               |
| $E_{xc}$                | Değiş-tokuş korelasyon enerjisi                                 |
| $\vec{H}$               | Dış manyetik alan vektörü                                       |
| $V_{eff}$               | Efektif potansiyel                                              |
| $-e$                    | Elektron                                                        |
| $T_{el}$                | Elektron kinetik enerjisi                                       |
| $\vec{r}$               | Elektron konum vektörü                                          |
| $m_e$                   | Elektron kütlesi                                                |
| $\text{eV}$             | Elektronvolt                                                    |
| $\sigma$                | Elektron yoğunluğu toplamı                                      |
| $\rho(r)$               | Elektronik yük yoğunluğu                                        |
| $V_{el-el}$             | Elektronlar arası potansiyel enerjisi                           |
| $r_i$                   | Elektronun spin koordinatı                                      |
| $r_{NN}$                | En yakın komşu mesafesi                                         |
| $k_F$                   | Fermi dalga vektörü                                             |
| $E_F$                   | Fermi enerjisi                                                  |
| $H$                     | Hamiltonyen                                                     |
| $V_H$                   | Hartree potansiyeli                                             |
| $\theta$                | Herhangi bir malzemenin sıcaklık bakımından sabiti              |
| $F_{HK}$                | Hohenberg-Kohn fonksiyoneli                                     |
| $F_{HK}[\rho]$          | Hohenberg-Kohn yoğunluk fonksiyoneli                            |
| $t[\rho]$               | Homojen elektron gazı için sistemin kinetik enerji fonksiyoneli |

|                     |                                                   |
|---------------------|---------------------------------------------------|
| $\Omega$            | İlkel birim hücrenin hacmi                        |
| $\hbar$             | İndirgenmiş Plank sabiti veya Dirac sabiti        |
| $\vec{R}$           | İyon konum vektörü                                |
| $V_{iyon}$          | İyon potansiyeli                                  |
| $^{\circ}\text{K}$  | Kelvin sıcaklığı                                  |
| $\tilde{\rho}$      | Keyfi yoğunluk                                    |
| $\mu$               | Kimyasal potansiyel                               |
| $T[\rho]$           | Kinetik enerji fonksiyoneli                       |
| $\Psi_m(r)$         | Kohn-Sham spin orbitalleri                        |
| $\vec{k}$           | Konum vektörü                                     |
| $V_R$               | Kor elektron itici potansiyeli                    |
| $\mathcal{E}_{SLC}$ | Kor özdeğerleri                                   |
| $\Phi_{SLC}$        | Kordurumlar                                       |
| $B$                 | Manyetik alan                                     |
| $X_m$               | Manyetik alınganlık                               |
| $\vec{M}$           | Mıknatıslanma vektörü                             |
| $T$                 | Mutlak sıcaklık                                   |
| $\chi$              | Orantı sabiti                                     |
| $\vec{u}$           | Öteleme vektörü                                   |
| $\mathcal{E}$       | Özdeğer ifadesi                                   |
| $N$                 | Parçacık sayısı                                   |
| $+Ze$               | Pozitif yüklü çekirdek numarası                   |
| $X_0$               | Sıkıştırma parametresi                            |
| $E$                 | Sistemin Enerjisi                                 |
| $s$                 | Spin açısal momentum kuantum sayısı               |
| $m_s$               | Spin açısal momentum manyetik kuantum sayısı      |
| $m_i$               | Spin durumu                                       |
| $X_2YZ$             | Tam Heusler kristal uzaysal yapı                  |
| $L2_1$              | Tam-Heusler alaşımları yapısı                     |
| $\Psi(r)$           | Tek elektron dalga fonksiyonu                     |
| $XA$                | Ters Heusler kristal uzaysal yapı                 |
| $Ti_2QZ$            | Titanyum temelli tam Heusler kristal uzaysal yapı |



|                       |                                                     |
|-----------------------|-----------------------------------------------------|
| $E[\rho]$             | Toplam enerji fonksiyoneli                          |
| $U_{nk}(\mathbf{r})$  | Uzayda ilkel hücrenin periyodikliği fonksiyonu      |
| XYZ                   | Yarı Heusler kristal uzaysal yapı                   |
| C1 <sub>b</sub>       | Yarı-Heusler alaşımları yapısı                      |
| $E_g$                 | Yasak enerji aralıkları                             |
| $V_{ext}(\mathbf{r})$ | Yoğunluk fonksiyonel teorisinde dış potansiyel alan |
| $V[\rho]$             | Yoğunluk potansiyeli                                |
| $\ell$                | Yörünge açısal momentum kuantum sayısı              |
| $m_\ell$              | Yörünge açısal momentum manyetik kuantum sayısı     |
| $Z_a$                 | Yüklü çekirdekten kaynağını alan potansiyel         |



## KISALTMA LİSTESİ

|        |                                                                                   |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| AFM    | Antiferromanyetik                                                                 |
| ASA    | Augmented Spherical Approach (Artırılmış Küresel Yaklaşımı)                       |
| atm    | atmosfer                                                                          |
| bcc    | Body-centered cubic (cisim merkezli kübik örgü)                                   |
| BEB    | Blackman-Esterling-Berk                                                           |
| CPA    | Coherent Potential Approach (Koherent Potansiyel Yaklaşımı)                       |
| DFT    | Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)                          |
| DOS    | Density of states (Durum Yoğunluğu)                                               |
| eV     | elektroVolt                                                                       |
| fcc    | face-centered cubic (yüzey merkezli kübik örgü)                                   |
| FiM    | Ferrimanyetik                                                                     |
| FM     | Ferromanyetik                                                                     |
| FPLO   | Full Potential Local Orbital (Tam Potansiyel Yerel Orbital)                       |
| GGAs   | Generalized Gradient Approaches (Genelleştirilmiş Gradiyen Yaklaşımı)             |
| HF     | Hartree-Fock                                                                      |
| HC     | Hysteresis Coercivity                                                             |
| KKR    | Korringa-Kohn-Rostoker                                                            |
| LCAO   | Linear Composition of Atomic Orbitals (Atomik Orbitallerin Doğrusal kompozisyonu) |
| LDA    | Local Density Approximation                                                       |
| LSDA   | Local Spin Density Approximation                                                  |
| MH     | Magnetic Hysteresis                                                               |
| MR     | Magnetic Retentivity (Manyetik Kalıcılık)                                         |
| MS     | Magnetic Saturation (Manyetik Doygunluk)                                          |
| MT     | Muffin-Tin                                                                        |
| NM     | Nonmanyetik                                                                       |
| SP     | Slater-Pauling                                                                    |
| TF     | Thomas-Fermi                                                                      |
| TFD    | Thomas-Fermi-Dirac                                                                |
| YFT    | Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi                                                     |
| Y.Y.Y. | Yerel Yoğunluk Yaklaşımı                                                          |

## ŞEKİL LİSTESİ

|            |                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1  | Yedi Kristal Yapı ve Ondört Bravais Örgü [88] .....                                                                                                                                                                                                              | 5  |
| Şekil 2.2  | (a) Bir örgü noktası seçilir ve öteleme vektörü denilen doğru parçasıyla en yakın noktalar birleştirilir. (b) Oluşturulan bütün doğru parçalarına orta dikmeler çizilir. (c) Meydana gelen küçük geometrik alan Wigner-Seitz hücrelerini belirtir [24,26]. ..... | 6  |
| Şekil 2.3  | Sembolik Wigner-Seitz hücreleri: a ve b cisim merkezli (bcc) yapı. c ve d Yüzey Merkezli (fcc) yapı sembolize edilmiştir [26]. .....                                                                                                                             | 7  |
| Şekil 2.4  | Heusler Alaşımlarında Kullanılan Elementler [38] .....                                                                                                                                                                                                           | 9  |
| Şekil 2.5  | a-Tam Heusler b-Yarı Heusler c-Ters Heusler d-Dörtlü Heusler [35] .....                                                                                                                                                                                          | 10 |
| Şekil 2.6  | Diyamanyetik bir malzemenin manyetizma alanının bölgesinde ve Alansız bölgede çift kutup dizilimi [44]. .....                                                                                                                                                    | 12 |
| Şekil 2.7  | Paramanyetik malzemenin harici manyetizma alanının etkisinde ve etki dışında çift kutup dizilimi [44]. .....                                                                                                                                                     | 12 |
| Şekil 2.8  | Ferromanyetik olan bir malzemenin mıknatıslanma halinin sıcaklık durumuna göre gösterdiği farklılık [43]. .....                                                                                                                                                  | 14 |
| Şekil 2.9  | Ferromanyetik maddenin harici manyetizasyon alanının olması durumunda bile korunan çift kutup dizilimi [44]. .....                                                                                                                                               | 15 |
| Şekil 2.10 | Domain bölgeleri ve sınırları olan duvarlar [43] .....                                                                                                                                                                                                           | 16 |
| Şekil 2.11 | Ferromanyetik malzemenin mıknatıslanması veya histerezis ilmeği [43]. .....                                                                                                                                                                                      | 17 |
| Şekil 2.12 | Antiferromanyetik durum: 1a-B=0 durumunda spinler örgüleri, 2b- $M(H)$ , 3c- $\chi - 1(T)$ [49] .....                                                                                                                                                            | 17 |
| Şekil 2.13 | Ferrimanyetik durum: 1a-B=0 durumunda spinler örgüleri, 2b-Manyetik eğri durumu, 3c- $1/\chi$ 'nin sıcaklık değişmesi hali, 4d-manyetik durumun sıcaklığa bağlı değişimi [49] .....                                                                              | 18 |
| Şekil 2.14 | Metaliklik, yarı-metaliklik ve yarıiletkenlik alaşımların yoğunluk durumu [35]. .....                                                                                                                                                                            | 19 |

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 2.15</b> | Azınlık bandı enerji seviyesi boşluklarının Tam Heusler alaşımları için kaynağının şema olarak belirtilmesi [90].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 23 |
| <b>Şekil 2.16</b> | Ters $X_2YZ$ Heusler alaşımları değişik konumlarda yerleşen spin aşağı d orbitalleri arasında olan olası örtüşmeler. Üst simgeler ve orbita isimlendirmeleri, metin içinde gösterildiği gibidir; katsayı, her orbitalin dejenerasyon durumunu gösterir. Spin aşağı enerji bandında, Z atomuna bağlı bir şekilde derin enerjide bir s ve üç p doludur. Buna dikkat edilmelidir. $3x_{t_{2g}}$ orbitalleri siyah, $2x_{e_g}$ orbitalleri kırmızı, $2x_{e_u}$ orbitalleri mavi ve $3x_{t_{1u}}$ orbitalleri yeşil olarak belirtilmiştir [98] ..... | 26 |
| <b>Şekil 2.17</b> | Katıdaki elektronların bant yapıları ve yasaklı enerji aralıkları [56].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 27 |
| <b>Şekil 2.18</b> | $T=0^\circ K$ durumunda valans bandı ve iletim bandı ile ilgili elektronla dolu olup olmama durumları [56] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 28 |
| <b>Şekil 2.19</b> | Dolaylı ve doğrudan bant yapıları [89] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 29 |
| <b>Şekil 5.1</b>  | $L_{2_1}$ ve XA yapıda $Ti_2CoAl$ alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 63 |
| <b>Şekil 5.2</b>  | $Ti_2CoAl$ alaşımının $L_{2_1}$ – XA temel durum karşılaştırma grafiği .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 63 |
| <b>Şekil 5.3</b>  | $L_{2_1}$ ve XA yapıda $Ti_2CoGa$ alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 64 |
| <b>Şekil 5.4</b>  | $Ti_2CoGa$ alaşımının $L_{2_1}$ – XA temel durum karşılaştırma grafiği .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 64 |
| <b>Şekil 5.5</b>  | $L_{2_1}$ ve XA yapıda $Ti_2CoIn$ alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikler.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 65 |
| <b>Şekil 5.6</b>  | $Ti_2CoIn$ alaşımının $L_{2_1}$ – XA temel durum karşılaştırma grafiği .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 65 |
| <b>Şekil 5.7</b>  | $L_{2_1}$ ve XA yapıda $Ti_2CoSi$ alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 66 |
| <b>Şekil 5.8</b>  | $Ti_2CoSi$ alaşımının $L_{2_1}$ – XA temel durum karşılaştırma grafiği .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 66 |
| <b>Şekil 5.9</b>  | $L_{2_1}$ ve XA yapıda $Ti_2CoGe$ alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 67 |
| <b>Şekil 5.10</b> | $Ti_2CoGe$ alaşımının $L_{2_1}$ – XA temel durum karşılaştırma grafiği .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 67 |
| <b>Şekil 5.11</b> | $L_{2_1}$ ve XA yapıda $Ti_2CoSn$ alaşımının toplam enerji – örgü sabit grafikleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 68 |
| <b>Şekil 5.12</b> | $Ti_2CoSn$ alaşımının $L_{2_1}$ – XA temel durum karşılaştırma grafiği ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 68 |

|                   |                                                                                       |    |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 5.13</b> | $L2_1$ ve XA yapıda $Ti_2CoP$ alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri.....  | 69 |
| <b>Şekil 5.14</b> | $Ti_2CoP$ alaşımının $L2_1$ – XA temel durum karşılaştırma grafiği .....              | 69 |
| <b>Şekil 5.15</b> | $L2_1$ ve XA yapıda $Ti_2CoAs$ alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri..... | 70 |
| <b>Şekil 5.16</b> | $Ti_2CoAs$ alaşımının $L2_1$ – XA temel durum karşılaştırma grafiği.....              | 70 |
| <b>Şekil 5.17</b> | $L2_1$ ve XA yapıda $Ti_2CoSb$ alaşımını toplam enerji – örgü sabiti grafikleri.....  | 71 |
| <b>Şekil 5.18</b> | $Ti_2CoSb$ alaşımının $L2_1$ – XA taban durum karşılaştırma grafiği .....             | 71 |
| <b>Şekil 5.19</b> | $L2_1$ ve XA yapıda $Ti_2TiSi$ alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri..... | 72 |
| <b>Şekil 5.20</b> | $Ti_2TiSi$ alaşımının $L2_1$ – XA taban durum karşılaştırma grafiği .....             | 72 |
| <b>Şekil 5.21</b> | $L2_1$ ve XA yapıda $Ti_2VSi$ alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri.....  | 73 |
| <b>Şekil 5.22</b> | $Ti_2VSi$ alaşımının $L2_1$ – XA taban durum karşılaştırma grafiği .....              | 73 |
| <b>Şekil 5.23</b> | $L2_1$ ve XA yapıda $Ti_2CrSi$ alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri..... | 74 |
| <b>Şekil 5.24</b> | $Ti_2CrSi$ alaşımının $L2_1$ – XA taban durum karşılaştırma grafiği.....              | 74 |
| <b>Şekil 5.25</b> | $L2_1$ ve XA yapıda $Ti_2MnSi$ alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri..... | 75 |
| <b>Şekil 5.26</b> | $Ti_2MnSi$ alaşımının $L2_1$ – XA taban durum karşılaştırma grafiği ..                | 75 |
| <b>Şekil 5.27</b> | $L2_1$ ve XA yapıda $Ti_2FeSi$ alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri..... | 76 |
| <b>Şekil 5.28</b> | $Ti_2FeSi$ alaşımının $L2_1$ – XA taban durum karşılaştırma grafiği.....              | 76 |
| <b>Şekil 5.29</b> | $L2_1$ ve XA yapıda $Ti_2NiSi$ alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri..... | 77 |
| <b>Şekil 5.30</b> | $Ti_2NiSi$ alaşımının $L2_1$ – XA taban durum karşılaştırma grafiği .....             | 77 |
| <b>Şekil 5.31</b> | $L2_1$ ve XA yapıda $Ti_2CuSi$ alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri..... | 78 |
| <b>Şekil 5.32</b> | $Ti_2CuSi$ alaşımının $L2_1$ – XA taban durum karşılaştırma grafiği .....             | 78 |
| <b>Şekil 5.33</b> | $L2_1$ ve XA yapıda $Ti_2ZnSi$ alaşımının toplam enerji – örgüsabiti grafikleri.....  | 79 |

|            |                                                                                                |    |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 5.34 | Ti <sub>2</sub> ZnSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> – XA taban durum karşılaştırma grafiği ..... | 79 |
| Şekil 5.35 | Ti <sub>2</sub> CoAl alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği .....                | 81 |
| Şekil 5.36 | Ti <sub>2</sub> CoAl alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği .....               | 81 |
| Şekil 5.37 | Ti <sub>2</sub> CoGa alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği .....                | 82 |
| Şekil 5.38 | Ti <sub>2</sub> CoGa alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği .....               | 82 |
| Şekil 5.39 | Ti <sub>2</sub> CoIn alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği .....                | 83 |
| Şekil 5.40 | Ti <sub>2</sub> CoIn alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği .....               | 83 |
| Şekil 5.41 | Ti <sub>2</sub> CoSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği.....                 | 84 |
| Şekil 5.42 | Ti <sub>2</sub> CoSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği .....               | 84 |
| Şekil 5.43 | Ti <sub>2</sub> CoGe alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği .....                | 85 |
| Şekil 5.44 | Ti <sub>2</sub> CoGe alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği .....               | 85 |
| Şekil 5.45 | Ti <sub>2</sub> CoSn alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği.....                 | 86 |
| Şekil 5.46 | Ti <sub>2</sub> CoSn alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği .....               | 86 |
| Şekil 5.47 | Ti <sub>2</sub> CoP alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği .....                 | 87 |
| Şekil 5.48 | Ti <sub>2</sub> CoP alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği .....                | 87 |
| Şekil 5.49 | Ti <sub>2</sub> CoAs alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği.....                 | 88 |
| Şekil 5.50 | Ti <sub>2</sub> CoAs alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği.....                | 88 |
| Şekil 5.51 | Ti <sub>2</sub> CoSb alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği.....                 | 89 |
| Şekil 5.52 | Ti <sub>2</sub> CoSb alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği .....               | 89 |
| Şekil 5.53 | Ti <sub>2</sub> TiSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği.....                 | 90 |
| Şekil 5.54 | Ti <sub>2</sub> TiSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği .....               | 90 |
| Şekil 5.55 | Ti <sub>2</sub> VSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği .....                 | 91 |
| Şekil 5.56 | Ti <sub>2</sub> VSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği .....                | 91 |
| Şekil 5.57 | Ti <sub>2</sub> CrSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği .....                | 92 |
| Şekil 5.58 | Ti <sub>2</sub> CrSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği .....               | 92 |
| Şekil 5.59 | Ti <sub>2</sub> MnSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği.....                 | 93 |
| Şekil 5.60 | Ti <sub>2</sub> MnSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği .....               | 93 |
| Şekil 5.61 | Ti <sub>2</sub> FeSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği .....                | 94 |
| Şekil 5.62 | Ti <sub>2</sub> FeSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği .....               | 94 |
| Şekil 5.63 | Ti <sub>2</sub> NiSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği .....                | 95 |
| Şekil 5.64 | Ti <sub>2</sub> NiSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği .....               | 95 |
| Şekil 5.65 | Ti <sub>2</sub> CuSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği .....                | 96 |

|            |                                                                                  |     |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 5.66 | Ti <sub>2</sub> CuSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği ..... | 96  |
| Şekil 5.67 | Ti <sub>2</sub> ZnSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki DOS grafiği.....   | 97  |
| Şekil 5.68 | Ti <sub>2</sub> ZnSi alaşımasının L2 <sub>1</sub> yapısındaki Bant grafiği ..... | 97  |
| Şekil 5.69 | Ti <sub>2</sub> CoAl alaşımasının XA yapısındaki DOS grafiği.....                | 98  |
| Şekil 5.70 | Ti <sub>2</sub> CoAl alaşımasının XA yapısındaki Bant grafiği.....               | 98  |
| Şekil 5.71 | Ti <sub>2</sub> CoGa alaşımasının XA yapısındaki DOS grafiği.....                | 99  |
| Şekil 5.72 | Ti <sub>2</sub> CoGa alaşımasının XA yapısındaki Bant grafiği.....               | 99  |
| Şekil 5.73 | Ti <sub>2</sub> CoIn alaşımasının XA yapısındaki DOS grafiği .....               | 100 |
| Şekil 5.74 | Ti <sub>2</sub> CoIn alaşımasının XA yapısındaki Bant grafiği.....               | 100 |
| Şekil 5.75 | Ti <sub>2</sub> CoSi alaşımasının XA yapısındaki DOS grafiği .....               | 101 |
| Şekil 5.76 | Ti <sub>2</sub> CoSi alaşımasının XA yapısındaki Bant grafiği .....              | 101 |
| Şekil 5.77 | Ti <sub>2</sub> CoGe alaşımasının XA yapısındaki DOS grafiği.....                | 102 |
| Şekil 5.78 | Ti <sub>2</sub> CoGe alaşımasının XA yapısındaki Bant grafiği .....              | 102 |
| Şekil 5.79 | Ti <sub>2</sub> CoSn alaşımasının XA yapısındaki DOS grafiği .....               | 103 |
| Şekil 5.80 | Ti <sub>2</sub> CoSn alaşımasının XA yapısındaki Bant grafiği .....              | 103 |
| Şekil 5.81 | Ti <sub>2</sub> CoP alaşımasının XA yapısındaki DOS grafiği .....                | 104 |
| Şekil 5.82 | Ti <sub>2</sub> CoP alaşımasının XA yapısındaki Bant grafiği .....               | 104 |
| Şekil 5.83 | Ti <sub>2</sub> CoAs alaşımasının XA yapısındaki DOS grafiği .....               | 105 |
| Şekil 5.84 | Ti <sub>2</sub> CoAs alaşımasının XA yapısındaki Bant grafiği .....              | 105 |
| Şekil 5.85 | Ti <sub>2</sub> CoSb alaşımasının XA yapısındaki DOS grafiği .....               | 106 |
| Şekil 5.86 | Ti <sub>2</sub> CoSb alaşımasının XA yapısındaki Bant grafiği .....              | 106 |
| Şekil 5.87 | Ti <sub>2</sub> TiSi alaşımasının XA yapısındaki DOS grafiği .....               | 107 |
| Şekil 5.88 | Ti <sub>2</sub> TiSi alaşımasının XA yapısındaki Bant grafiği .....              | 107 |
| Şekil 5.89 | Ti <sub>2</sub> VSi alaşımasının XA yapısındaki DOS grafiği .....                | 108 |
| Şekil 5.90 | Ti <sub>2</sub> VSi alaşımasının XA yapısındaki Bant grafiği.....                | 108 |
| Şekil 5.91 | Ti <sub>2</sub> CrSi alaşımasının XA yapısındaki DOS grafiği.....                | 109 |
| Şekil 5.92 | Ti <sub>2</sub> CrSi alaşımasının XA yapısındaki Bant grafiği.....               | 109 |
| Şekil 5.93 | Ti <sub>2</sub> MnSi alaşımasının XA yapısındaki DOS grafiği .....               | 110 |
| Şekil 5.94 | Ti <sub>2</sub> MnSi alaşımasının XA yapısındaki Bant grafiği .....              | 110 |
| Şekil 5.95 | Ti <sub>2</sub> FeSi alaşımasının XA yapısındaki DOS grafiği.....                | 111 |
| Şekil 5.96 | Ti <sub>2</sub> FeSi alaşımasının XA yapısındaki Bant grafiği .....              | 111 |
| Şekil 5.97 | Ti <sub>2</sub> NiSi alaşımasının XA yapısındaki DOS grafiği.....                | 112 |

|                    |                                                                       |     |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 5.98</b>  | $\text{Ti}_2\text{NiSi}$ alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği.....  | 112 |
| <b>Şekil 5.99</b>  | $\text{Ti}_2\text{CuSi}$ alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği .....  | 113 |
| <b>Şekil 5.100</b> | $\text{Ti}_2\text{CuSi}$ alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği ..... | 113 |
| <b>Şekil 5.101</b> | $\text{Ti}_2\text{ZnSi}$ alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği .....  | 114 |
| <b>Şekil 5.102</b> | $\text{Ti}_2\text{ZnSi}$ alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği ..... | 114 |





## TABLO LİSTESİ

|                   |                                                                                                                                                                |    |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1</b>  | Manyetiklik alınganlık hali ( 1 atm, 20 °C şartlarında) [45]. ....                                                                                             | 13 |
| <b>Tablo 5.1</b>  | L <sub>21</sub> ve XA Ti <sub>2</sub> CoAl alaşımasının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri ..... | 63 |
| <b>Tablo 5.2</b>  | L <sub>21</sub> ve XA Ti <sub>2</sub> CoGa alaşımasının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri ..... | 64 |
| <b>Tablo 5.3</b>  | L <sub>21</sub> ve XA Ti <sub>2</sub> CoIn alaşımasının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri ..... | 65 |
| <b>Tablo 5.4</b>  | L <sub>21</sub> ve XA Ti <sub>2</sub> CoSi alaşımasının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri ..... | 66 |
| <b>Tablo 5.5</b>  | L <sub>21</sub> ve XA Ti <sub>2</sub> CoGe alaşımasının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri ..... | 67 |
| <b>Tablo 5.6</b>  | L <sub>21</sub> ve XA Ti <sub>2</sub> CoSn alaşımasının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri ..... | 68 |
| <b>Tablo 5.7</b>  | L <sub>21</sub> ve XA Ti <sub>2</sub> CoP alaşımasının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri .....  | 69 |
| <b>Tablo 5.8</b>  | L <sub>21</sub> ve XA Ti <sub>2</sub> CoAs alaşımasının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri ..... | 70 |
| <b>Tablo 5.9</b>  | L <sub>21</sub> ve XA Ti <sub>2</sub> CoSb alaşımasının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri ..... | 71 |
| <b>Tablo 5.10</b> | L <sub>21</sub> ve XA Ti <sub>2</sub> TiSi alaşımasının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri ..... | 72 |
| <b>Tablo 5.11</b> | L <sub>21</sub> ve XA Ti <sub>2</sub> VSi alaşımasının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri .....  | 73 |
| <b>Tablo 5.12</b> | L <sub>21</sub> ve XA Ti <sub>2</sub> CrSi alaşımasının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri ..... | 74 |
| <b>Tablo 5.13</b> | L <sub>21</sub> ve XA Ti <sub>2</sub> MnSi alaşımasının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri ..... | 75 |
| <b>Tablo 5.14</b> | L <sub>21</sub> ve XA Ti <sub>2</sub> FeSi alaşımasının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri ..... | 76 |

- Tablo 5.15**  $L2_1$  ve XA  $Ti_2NiSi$  alaşının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri ..... 77
- Tablo 5.16**  $L2_1$  ve XA  $Ti_2CuSi$  alaşının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri ..... 78
- Tablo 5.17**  $L2_1$  ve XA  $Ti_2ZnSi$  alaşının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri ..... 79



## $Ti_2CoZ$ ( $Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb$ ) ve $Ti_2Q$ ( $Q=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) Si Heusler Alaşımlarının Elektronik ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

Kosta KARANİKOLA

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

1903 senesinde mühendis ve kimyacı Friedrich Heusler,  $Cu_2MnAl$  alaşımının ferromanyetik özelliği olduğunu keşfetti. Daha sonra benzer alaşımlar keşfedildi. Bu elementler tek başına ferromanyetik olmadığı halde, alaşım halinde yarı metal ve ferromanyetiktir. 1934'te Heusler,  $Cu_2MnAl$  alaşımında bulunan Mn atomlarının X-ışınları ile konfigürasyonunu belirledi. 1983 yılında Groot ve ekibi ilk defa yarı metal ifadesini kullandı ve daha sonra Japon araştırmacılar 1990' lı yıllarda bu malzemelerin yarı metal özelliğini kanıtladı.  $X_2YZ$  formu Tam Heusler olarak adlandırılır ve kristal yapısı  $L2_1$  tipindedir.  $XYZ$  formu yarı Heusler olarak adlandırılır ve kristal yapısı  $C1_b$  tipindedir. X elementi ile Y elementi d orbital elektronuna sahip geçiş metalleri, Z ise sp orbital elektronuna sahip ana grupta bulunan IIIA, IVA ve VA elementleridir. Bu ferromanyetik olmayan elementlerle elde edilen manyetik alaşımların, farklı termal, elektriksel ve manyetik özellikler göstermeleri sebebiyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Bu özelliklerde çok fazla element olması nedeniyle çok farklı Heusler alaşımı oluşturulabilir. Bu tezde,

alaşımlarla ilgili temel bilgiler verilmiştir. Daha sonra Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi hakkında ayrıntılı bilgi verilmiş ve bu teoride kullanılan farklı yöntemler anlatılmıştır. Bu çalışmada Heusler bileşiklerinin  $L2_1$  ve XA yapılarının elektronik ve manyetik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, ab-initio FPLO yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar, değişim korelasyon potansiyeline genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) kullanılarak yapıldı. Başlangıçta temel durumu belirledik. Çeşitli manyetik fazları (ferromanyetik, antiferromanyetik, manyetik olmayan ve birkaç olası ferrimanyetik konfigürasyon) varsayarak hem  $L2_1$  yapısı hem de XA yapısı için örgü sabitinin bir fonksiyonu olarak toplam enerji hesaplamaları yaptık. Bu çerçevede  $Ti_2QZ$  temelli tam Heusler ve ters Heusler alaşımlarının, herbirinin ayrı ayrı taban durum hali yani en düşük enerji seviyeleri, ayrıca tam Heusler ve ters Heusler alaşımlarının birbiriyle kıyaslamalı taban durum hali yani en düşük enerji seviyeleri araştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Heusler Alaşımlar, manyetik özellikler, elektronik bant yapısı, FPLO, GGA

## Investigation of Electronic and Magnetic Properties of $\text{Ti}_2\text{CoZ}$ ( $\text{Z}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) ve $\text{Ti}_2\text{Q}$ ( $\text{Q}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) Si Heusler Alloys

Kosta KARANİKOLA

Department of Physics  
Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Kemal OZDOGAN

In 1903, the German mining engineer and chemist Friedrich Heusler discovered that the  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  alloy has ferromagnetic properties. Later similar alloys were discovered. Although these elements are not ferromagnetic per se, they are semi-metal and ferromagnetic in alloy form. In 1934, Heusler determined the configuration of Mn atoms in the  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  alloy with X-rays. In 1983, Groot and his team used the term semi metal for the first time, and then Japanese researchers proved the semi metal properties of these materials in the 1990s. Crystal with  $\text{X}_2\text{YZ}$  spatial structure is called full Heusler, XYZ form is called semi Heusler, and is identified by  $\text{L}_{21}$  and  $\text{C}_{1b}$ , respectively. Elements X and Y are transition metals with d electrons and element Z is the base group metal with sp electrons. Magnetic alloys obtained with these non-ferromagnetic elements have attracted the

attention of researchers because they show different thermal, electrical and magnetic properties. Because there are so many elements with these properties, many different Heusler alloys can be formed. In this thesis, preliminary basic information about alloys is given. Then, detailed information about Density Functional Theory is given and different methods used in this theory are explained. In this study, a theoretical investigation of the electronic and magnetic properties of the L21 and XA structures Heusler compounds was carried out using the ab-initio FPLO method. Calculations were performed using the generalized gradient approximation (GGA) to the exchange-correlation potential. Initially, we determined the ground state. We performed total energy calculations as a function of the lattice constant for both L21 and XA structures assuming several magnetic phases (ferromagnetic, antiferromagnetic, nonmagnetic and several possible ferrimagnetic configurations). In this context, the stable equilibrium state of  $Ti_2QZ$  based full Heusler and reverse Heusler alloys, ie the lowest energy levels of each, has been investigated separately. In addition, full Heusler and reverse Heusler alloys were compared with each other to investigate the stable equilibrium state, that is, the lowest energy levels.

**Keywords:** Heusler Compounds, magnetic properties, electronic band structure, FPLO, GGA

## 1.1 Literatür Özeti

1903 senesinde mühendis ve kimyacı Friedrich Heusler,  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  alaşımının ferromanyetik özelliği olduğunu keşfetti. Daha sonra benzer alaşımlar onun adı ile isimlendirildi [1,2]. Bu elementler tek başına ferromanyetik olmadığı halde, alaşım halinde yarı metal ve ferromanyetiktir. Heusler alaşımların ilki, dört adet fcc bileşenden meydana gelen  $L2_1$  grubunda tespit edildi. Daha sonra dört adet fcc bileşenin birini hariç bırakarak  $C1_b$  grubunda bulunan yarı Heusler bileşiklerin meydana geldiği gözlemlendi [3,4]. 1928 yılında Potter  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  Heusler alaşımının X-ışınları ile Cu-Mn-Al yapısının bir fcc örgüsünden oluştuğunu belirledi [5]. 1934 senesinde Heusler,  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  alaşımında bulunan Mn atomlarının X-ışınları ile konfigürasyonu belirledi [6]. 1983 yılında Groot ve ekibi,  $\text{NiMnSb}$  yarı Heusler alaşımını kullandı ve ilk defa yarı metal ifadesi kullanıldı [7]. Daha sonra Japon araştırmacılar 1990' lı yıllarda bu materyellerin yarı metal özelliğini kanıtladı [8,9].

Zinc-blend yapıdaki (ZnS) kalkojenlerde ve ikili geçiş metallerde de yarı metal özellikler gözlenir [10]. Heusler alaşımlarının yüksek Curie sıcaklıkları ve Zinc-blend yapısıyla olan benzerlikleri vardır.

$X_2YZ$  formu Tam Heusler olarak adlandırılır ve kristal yapısı  $L2_1$  tipindedir.  $XYZ$  formu yarı Heusler olarak adlandırılır ve kristal yapısı  $C1_b$  tipindedir [11]. Spin durumlarından bir tanesi metalik özellikteyken diğeri yarıiletken veya yalıtkan özelliktedir. Heusler alaşımlar genellikle spin polarize halindedir. Bu halleriyle manyetik özellik gösteren yarı metalik alaşımlar sınıfında yer bulurlar. Bu ferromanyetik olmayan elementlerle elde edilen manyetik alaşımların, farklı termal ve elektriksel özellikler göstermeleri sebebiyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Bu özelliklerde çok fazla element olması nedeniyle çok farklı Heusler

alaşımı oluşturulabilir. Heusler tipi alaşımlar araştırıldıkça ters Heusler tipi malzemeler de geliştirildi. Ters Heusler veya XA yapısı  $L2_1$  de X elementlerinden bir tanesinin, Y yahut Z elementi ile yer değiştirilmesi ile oluşturulur. Dörtlü Heusler alaşımları da vardır [3].

Heusler alaşımlarının ferromanyetik özellikleri nedeniyle manyetik elektronik ve spintronik aygıtlarda ideal uygulama alanı bulurlar. Bunun dışında yüksek Curie sıcaklığına sahip olmaları nedeniyle ve yarımetalik olmaları nedeniyle birçok elektronik cihazda kullanılırlar [12,13]. Ayrıca manyetik şekil hafıza etkileri nedeniyle ısı işlemleri ile gerçek şekline ve boyutuna dönebildikleri için yangın güvenlik valfi sensörleri gibi uygulamalarda kullanılırlar [14,15]. Ek olarak süper iletkenlik gibi uygulamalarda yer alırlar [16].

## 1.2 Tezin Amacı

Heusler alaşımlarının geniş kullanım alanları olmakla beraber tüm alaşım çeşitlerini ve hangi özellikleri olduğunu belirlemek kolay değildir. Bu malzemeleri hızlı ve güvenilir bir yöntemle incelemek gerekir. Herhangi bir deneysel parametreye ihtiyaç duymadan kullanılan ab-initio hesaplamaları zorluk ve maliyet içermez ve malzemelerin termodinamik, mekanik, yapısal, titreşim, elektronik özellikleri hakkında oldukça yeterli bilgi sağlar. Ab-initio hesaplamalar yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı programlarla gerçekleştirilir [17]. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), atom ve moleküllerden oluşan kristaller gibi çok cisimli oluşumların taban elektronik yapısını inceleyen bir teoridir. Çok elektronlu bir yapının özellikleri konuma bağlı elektron yoğunluğundan faydalanarak ortaya çıkarılabilir, DFT ismi buradan gelir [18].

Bu tezde, alaşımlarla ilgili temel bilgiler verilmiştir. Daha sonra Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi hakkında bilgi verilmiş ve bu teoride kullanılan farklı yöntemler anlatılmıştır.

## 1.3 Hipotez

Bu çalışmada FPLO (tam potansiyel yerel orbital minimum temel seviye) bilgi işlem kodu kullanılarak  $Ti_2QZ$  temelli tam Heusler ve ters Heusler alaşımlarının,



herbirinin ayrı ayrı taban durum hali yani en düşük enerji seviyeleri, ayrıca tam Heusler ve ters Heusler alaşımlarının birbiriyle kıyaslamalı taban durum hali yani en düşük enerji seviyeleri teorik olarak araştırılacaktır. İncelenen Heusler alaşımının bileşenlerinin herbiri için ilk manyetik moment değerleri girilecek ve hesaplamalar sonucunda manyetizma türleri arasında, taban durumunda olan tespit edilecektir.

Bu çalışmada  $Ti_2CoZ$  ( $Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb$ ) ve  $TiQ$  ( $Q=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) Si Heusler alaşımlarının kristal yapıları  $L2_1$  ve XA tipinde incelenecektir.

## 2.1 Kristaller

Katı maddelerin atomları birbirlerine göre tekrarlı bir düzen içinde kristalleri oluşturur. Diğer bir ifade ile atomların üç boyutlu ve belli düzende sıralanmasıyla kristaller oluşur [19, 20-22]. Atom noktaları üç boyutta işaretlendiğinde tekrarlı nokta kümelerinden meydana gelen bir örgü sistemi oluşur. Kristalde “baz” olarak ifade edilen birbirinin aynısı olan atom veya moleküller örgü noktalarına eşlik ederler. Bu örgüye kristal örgüsü denir [23]. Örgü oluşturan nokta kümelerinin tekrarlı olabilmesi, onları tanımlayabilecek olan birim hücre denilen basit geometrilere indirger. Kristal örgünün üç boyutu,  $\vec{u}_1$ ,  $\vec{u}_2$ ,  $\vec{u}_3$  gibi öteleme vektörleri ile ifade edilebilir. Bu durumda  $\vec{k}$  konumu olan belli atomdan bakıldığında örgü nasıl görünüyorsa,  $\vec{k}'$  konumda bakıldığında da aynıdır. Bu durumda konum vektörü,

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

olarak gösterilir ve  $\vec{k}$  noktaları örgü kümeleridir. Burada  $(n_1 \vec{u}_1 + n_2 \vec{u}_2 + n_3 \vec{u}_3)$  öteleme vektörleri,  $n_1, n_2, n_3$  tam sayılardır [20]. Kristal sistemler tekrarlayan ötelemelerle örgü oluştururlar. Kusursuz bir kristal, uzayda sonsuz diziliş halinde özdeş atomlardan veya atom gruplarından meydana gelir. Bu oluşumların en küçük hacimli kısmı birim hücre olarak adlandırılır ve tüm kristalin geometrik özelliklerini içerir. Bu oluşumun eksenleri ve üç boyutu

$(\vec{u}_1, \vec{u}_2$  ve  $\vec{u}_3)$  arasında açılar  $(\alpha, \beta, \gamma)$  olarak bakılırsa, kristal yapılar yedi grup meydana getirir. Oluşan yedi hücrenin farklı konumlarında başka yedi nokta daha bulunması ile Bravais örgüsü denilen ondört noktalı bir örgü oluşur [23,24].

| Kristaller           |                                                                                     | Bravais Örgü                                                                       |                                                                                     |                                                                                       |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|                      | Temel yapılar                                                                       | Hacim merkezli yapılar                                                             | Yüzey merkezli yapılar                                                              | Taban merkezli yapılar                                                                |
| Kübik                |    |   |   |                                                                                       |
| Hegzagonal (altıgen) |    |                                                                                    |                                                                                     |                                                                                       |
| Rombohedral          |    |                                                                                    |                                                                                     |                                                                                       |
| Tetragonal           |    |   |                                                                                     |                                                                                       |
| Ortorombik           |   |  |  |   |
| Monoklinik           |  |                                                                                    |                                                                                     |  |
| Triklinik            |  |                                                                                    |                                                                                     |                                                                                       |

**Şekil 2.1** Yedi Kristal Yapı ve Ondört Bravais Örgü [88]

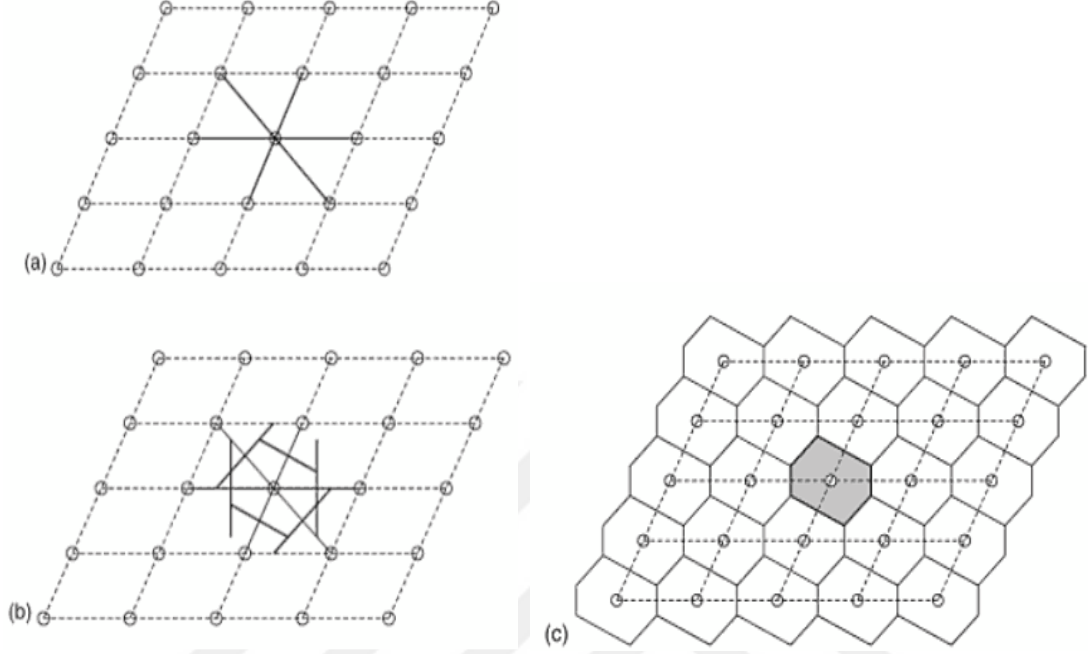
$\vec{u}_1$ ,  $\vec{u}_2$  ve  $\vec{u}_3$  ilkel eksenli olarak belirtilen paralel kenarlı prizma ilkel hücre adını alır.

Bu hücre, öteleme işleminin tekrarlanmasıyla bütün uzayı kapsar ve aynı zamanda minimum hacimlidir. Bu hacim aşağıdaki gibi gösterilebilir.[24].

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

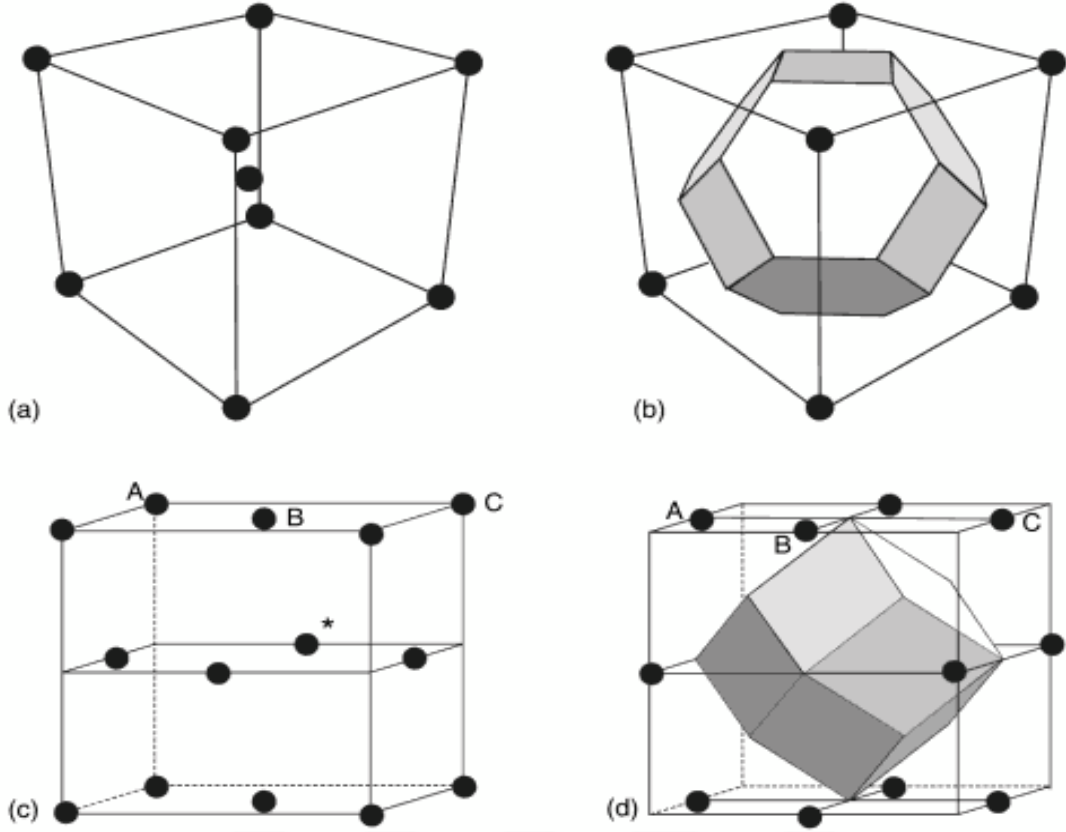
Wigner-Seitz hücresi en çok kullanılan ilkel hücredir. Bu birim hücre, seçilen herhangi bir örgü noktasının diğerleriyle birleştiren öteleme vektörü denilen doğru parçalarının ortasından geçen dik düzlemlerin sınırladığı çok yüzlü alan

olarak belirlenir [25]. İki boyutlu olarak Wigner-Seitz hücresini nasıl olduğu şekil 2.2 de gösteriliyor [26].



**Şekil 2.2** (a) Bir örgü noktası seçilir ve öteleme vektörü denilen doğru parçasıyla en yakın noktalar birleştirilir. (b) Oluşturulan bütün doğru parçalarına orta dikişler çizilir. (c) Meydana gelen küçük geometrik alan Wigner-Seitz hücresini belirtir [24,26].

Yukarıda iki boyutlu oluşumu anlatılan Wigner-Seitz hücresi üç boyutlu olarak da aynı mantıkla oluşur. Orta dikişler düzlem olarak üç boyutlu Wigner-Seitz hücresini meydana getirir. Bu haliyle özel tek hücre ve ilkel öteleme seçimlerinden ayrı olması ve Bravais örgününde bütün simetri özelliklerini barındırması nedeniyle hesaplamalarda çok yararlıdır.



**Şekil 2.3** Sembolik Wigner-Seitz hücreleri: a ve b cisim merkezli (bcc) yapı. c ve d Yüzey Merkezli (fcc) yapı sembolize edilmiştir [26].

Bilgisayar programında kullanmak için uygun bağıntılar oluşturma açısından, ilkel vektör paketi  $u_{ij} = (u_i)j$  gibi bir kare matrisle belirtilebilir. Bütün ilkel birim hücreleri eşit hacimde olmalıdır, çünkü bu özelliği olan hücre ötelenmesi bütün boşluğu doldurmaktadır. Hacminin belirtilmesi bakımından en iyi seçim, ilkel vektörlerin oluşturduğu paralel yüzleri olan bir birim hücredir. Eğer  $\Omega_{hücre}$ ,  $l$  boyutunda bir hacim olarak belirtilirse ( $l$  uzunluk boyutu olarak)

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

olabilir [27]. Bu durumda herhangi bir boyutta, matrisin determinantı şeklinde belirtilebilir:

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

## 2.2 Heusler Alaşımlarının Yapısı

Heusler alaşımlar genel olarak  $X_2YZ$  formülü ile ifade edilen üçlü alaşımlardır. X ve Y genel olarak periyodik tablonun d elektrona sahip geçiş metallerinden, Z de sp elektrona sahip ana grup metallerinden oluşmaktadır [28]. Bu alaşımların ilki dört adet fcc bileşenden meydana gelen  $L2_1$  yapısında tespit edildi. Daha sonra dört adet fcc bileşenin birini hariç bırakarak  $C1_b$  yapısında bulunan yarı Heusler bileşiklerin meydana geldiği gözlemlendi. Bundan dolayı,  $L2_1$  fazında bulunanlar tam Heusler adını alır. Araştırmalar devam ettikçe bu oluşumlara ters ve dörtlü Heusler şeklinde olanlar da ilave oldu. Ters Heusler olanlar,  $L2_1$  yapısında olan tam Heusler kompozisyonu olanlardan X elementlerinden bir tanesinin, Y veya Z elementi ile konumunun değiştirilmesiyle  $XA$  yapısında ( $X_2YZ$ ) oluşturulur. Bunun dışında başka bir Heusler tipi malzeme, dörtlü Heusler olarak ifade edilen ve  $XX'YZ$  kimyasal formülüyle belirtilir. Dörtlü Heuslerde X, X' ve Y atomları periyodik tablonun geçiş metali grubunda bulunur, Z atomları ise periyodik tablonun ana grup atomudur [29]. Dörtlü Heusler kompozisyonunda olan alaşımlar için  $LiMgPdSn$  konfigürasyonu prototip olarak kabul edilir [29,30].

X atomu için Fe, Ni, Co gibi periyodik tablonun geçiş metalleri, Y atomu için Cr, Ti, Mn gibi geçiş metalleri söz konusudur. Bunun dışında Z atomu Al, Si, Sn, Pd gibi manyetik özelliği olmayan yarı metaller söz konusu olabilir [31,38].

Heusler alaşımlarını meydana getiren elementler aşağıda belirtilmiştir.

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | He |
| Li | Be | X  |    |    |    |    |    | Y  |    |    |    | Z  |    |    |    | Ne |    |
| Na | Mg |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B  | C  | N  | O  | F  | Ar |
| K  | Ca | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |
| Cs | Ba |    | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |    |
|    |    | Ac | Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |    |

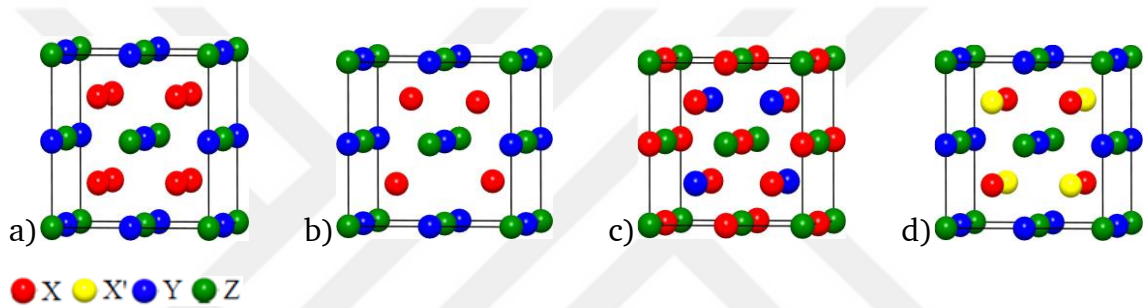
**Şekil 2.4** Heusler Alaşımlarında Kullanılan Elementler[38]

Tam Heusler tipi alaşımlar, stokiyometrik konfigürasyonu 2:1:1 tarzında olan üçlü intermetalik yapılardır ve L2<sub>1</sub> tipindedir. Bu alaşımların birim hücresi, X atomunda (3/4, 3/4, 3/4) ve (1/4, 1/4, 1/4), Y atomunda (1/2, 1/2, 1/2) ve Z atomunda (0, 0, 0) konumları ile iç içe olarak 4 tane fcc alt örgüsü içerir. Yarı Heusler olanlar ise stokiyometrik konfigürasyonu 1:1:1 tarzındadır ve birim hücreleri üç adet iç içe olarak fcc alt örgüsünden meydana gelir. Diğer bir ifade ile yarı Heusler olanlar; dört adet fcc alt örgüden oluşur. Alt örgülerin üçüne X, Y ve Z atomları yerleşir, dördüncü alt örgü boş kalır. Yarı-Heusler alaşımlar C1<sub>b</sub> türünde kristalleşir. C1<sub>b</sub> oluşumu, düzenli olan X sitelerinin yarısını değiştirmek suretiyle L2<sub>1</sub> oluşumundan sağlanabilir. Yani C1<sub>b</sub> oluşumu merkezi simetrik değildir. Ayrıca, tam Heuslerde herhangi bir Y veya Z atomu bir oktahedral simetri konumunda yerleşen sekiz tane X atomu birinci komşusudur. Bununla beraber, her X atomunda birinci komşu şeklinde dört Y ve dört Z atomu bulunduğu için kristal tetrahedral bir simetrik yapı halini alır. İki değişik alt örgüye konumlanan X atomları kimyasal bakımından eşit değerdedir, çünkü birinci alt örgünün çevresi 90° döndürüldüğünde ikinci alt örgüyle aynı çevre elde edilir. Yarı-Heusler yapılarda ise L2<sub>1</sub> oluşumunda X atomları ikinci komşu olarak konumlanmadığı

için X atomlarının etkileşimleri bunların manyetik özelliklerini açıklayabilmek için önemli hale gelirler [32].

Son senelerde Heusler tipi alaşımların ilgi çekmesinin bir sebebi de yarı metalik olarak davranmalarıdır [33]. Bu alaşımlarla ilgili olarak çalışılan temel konular manyetik doygunluk ve geçirgenlikleri, manyetik alan uygulamalarıyla meydana gelen şekil değişiklikleri, Curie sıcaklığı, Histeresis eğrileri, manyetooptik Kerr etkisi ve Hall olayı olarak belirtilebilir [34].

Tam Heusler, Yarı Heusler, Ters Heusler ve Dörtlü Heusler tipi sistemler Şekil 2.5'de gösterilmektedir.



Bu alaşımların çoğunda Mn atomu Y pozisyonunda yapıya girer. X kısmı olarak Mn atomunun var olduğu alaşımlar çok ender görülür.

Hall ve Johnston  $X_2YZ$  formundaki oluşumların büyüklükleri üstünde tercihli düzensizliğin belli bir kısmının etkilerini ifade etmek için tek bir düzensizlik değişkeni,  $\alpha$ , önerdiler [36].  $L_{21}$  yapısındaki düzenli alaşımlar için düzensizlik değişkeni,  $\alpha$ , doğru siteler üstünde olmayan Y atomu veya Z atomunun kesiri olarak belirlenir. Farklı alt taraf örgülerin üzerine Y elementi, Z elementinin belirli miktarda yer alması  $L_{21}$ -B2 yapısında düzensizliğin sebebidir. B2 tipindeki oluşum Y elementi Z elementinin yüzde ellisinin konumlarını değiştirerek sağlanır.



Heusler alaşımlara bakıldığında ikili yapısı olan B2 olarak XY atomları ile XZ atomları düzgünce oluşan alaşımlarından oluştuğu söylenebilir. Fe<sub>2</sub>TiAl yapısına bakıldığında, FeAl ve TiFe gibi B2 yapıdaki alaşımlardan oluştuğu görölür.

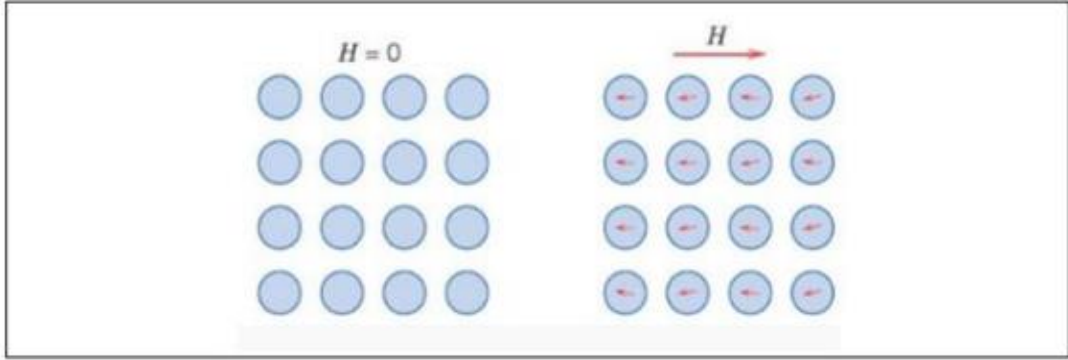
Her iki durumda CsCl-tipi yapı görölür. Bunun gibi B2 yapısındaki ikili durumlar, yeni Heusler alaşımların oluşturulmasında ölçü olarak kabul edilir [37,38]

### 2.3 Malzemelerin Manyetik Özellikleri

Elektrik güç üreticileri, transformatörler, elektrik motorları, manyetik soğutucular gibi uygulamalar ve birçok cihazın çalışma prensibi kullanılan çeşitli manyetik malzemelere dayanmaktadır. Manyetizmanın farklı formları söz konusudur. Heusler alaşımlarında da bu duruma paralel yapılar tespit edilebilmektedir [39].

#### **Diyamanyetizma :**

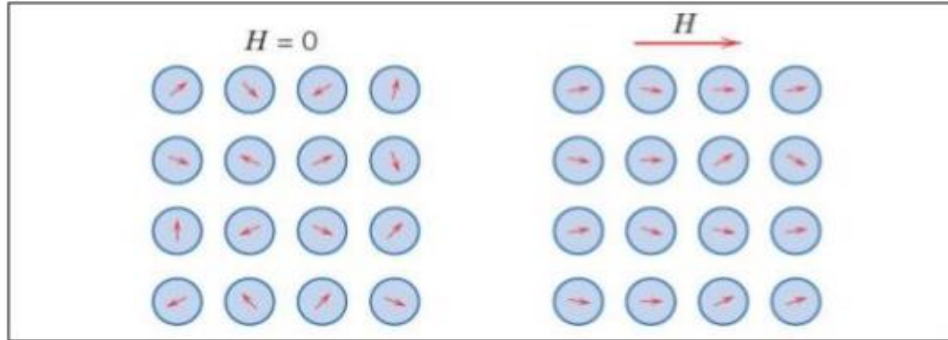
Diyamanyetik maddeler, negatif manyetizmaya sahiptir [40,41]. Bu etki, uygulanan alana zıt bir etkidir ve bütün malzemelerde görülebilir [42]. Diyamanyetik malzemeye, harici bir manyetizma uygulandığında, ters tarafta güçlü olmayan manyetizmaya bağlı bir momentum meydana gelir ve diyamanyetik maddenin zayıf şekilde itilmesinin sebebidir [43]. Bir alan ortamında, dipoller indüklenir ve alanın yönüne göre zıt tarafta hizalanırlar (şekil 2.6). Diyamanyetik maddeler güçlü elektromıknatısın kutupları arasına yerleştirildiğinde, alanın zayıf tarafına doğru çekilirler. Dış alan olmaz ise hiçbir dipol bulunmaz [44]



**Şekil 2.6** Diyamanyetik bir malzemenin manyetizma alanının bölgesinde ve Alansız bölgede çift kutup dizilimi [44].

### Paramanyetizma :

Bir paramanyetik malzemede çiftlenmemiş elektronlar bulunur. Çiftlenmemiş elektronlar nedeniyle manyetik momentler herhangi bir yönde serbest olarak dizilirler. Dış manyetik alan etkisinde olduklarında, alan doğrultusunda hizalanma eğilimi içindedirler [42].



**Şekil 2.7** Paramanyetik malzemenin harici manyetizma alanının etkisinde ve etki dışında çift kutup dizilimi [44].

Dış alan ortadan kalktığında rastgele dizilişe geri dönerler. Çok sayıda maddenin geniş bir sıcaklık aralığında, alınganlıklarının ilk sistematik ölçümleri Fransız fizikçi Pierre Curie tarafından yapılmıştır ve alınganlığın diyamanyetik maddeler

için sıcaklıktan bağımsız olduğunu, fakat paramanyetik maddeler için mutlak sıcaklıkla ters orantılı bir şekilde değiştiğini bulmuştur. Eğer  $\vec{M}$  mıknatıslanma vektörü,  $\vec{H}$  dış manyetik alanına paralel ise:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.5)$$

olarak yazılır.  $\vec{M}$  ile  $\vec{H}$  arasındaki lineerliği sağlayan  $\chi$  orantı sabitine manyetik alınganlık denir. Manyetik alınganlık, bir maddeden maddeye değişen boyutsuz bir büyüklüktür. Tipik değerler  $10^{-5}$  civarındadır (Bakınız Tablo 2.1) [40, 43-45,47].

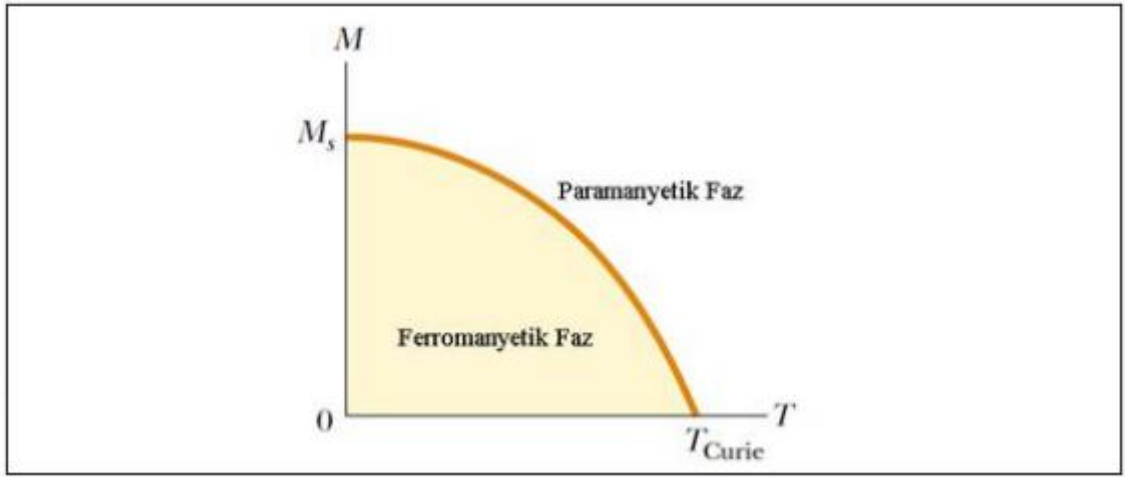
**Tablo 2.1** Manyetiklik alınganlık hali ( 1 atm, 20 °C şartlarında) [45]

| Malzeme             | Alınganlık            | Malzeme                 | Alınganlık           |
|---------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------|
| <i>Diyamanyetik</i> |                       | <i>Paramanyetik</i>     |                      |
| Bizmut              | $-1.6 \times 10^{-4}$ | Oksijen                 | $1.9 \times 10^{-6}$ |
| Altın               | $-3.4 \times 10^{-5}$ | Sodyum                  | $8.5 \times 10^{-6}$ |
| Gümüş               | $-2.4 \times 10^{-5}$ | Alüminyum               | $2.1 \times 10^{-5}$ |
| Bakır               | $-9.7 \times 10^{-6}$ | Tungsten                | $7.8 \times 10^{-5}$ |
| Su                  | $-9.0 \times 10^{-6}$ | Platin                  | $2.8 \times 10^{-4}$ |
| Karbondiyoksit      | $-1.2 \times 10^{-8}$ | Sıvı oksijen (-200 °C ) | $3.9 \times 10^{-3}$ |
| Hidrojen            | $-2.2 \times 10^{-9}$ | Gadolinium              | $4.8 \times 10^{-1}$ |

Ayrıca, paramayetik malzemelerin mıknatıslanmasının mutlak sıcaklığa bağlılığı Curie Yasası ile belirlenir ve aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$M = C \frac{B}{T} \quad (2.6)$$

Burada  $M$  mıknatıslanma,  $C$  Curie katsayısı,  $B$  manyetik alan,  $T$  mutlak sıcaklıktır [33]. Madde, sıcaklık azaldıkça daha manyetik olmaktadır. Bir malzemenin özelliklerinde, keskin şekilde belirlenmiş sıcaklıklarda oluşan, ani değişimlere faz geçişleri denir. Sıcaklık yükseldikçe kritik Curie sıcaklığının üzerinde ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş söz konusudur [45].



**Şekil 2.8** Ferromanyetik olan bir malzemenin mıknatıslanma halinin sıcaklık durumuna göre gösterdiği farklılık [43].

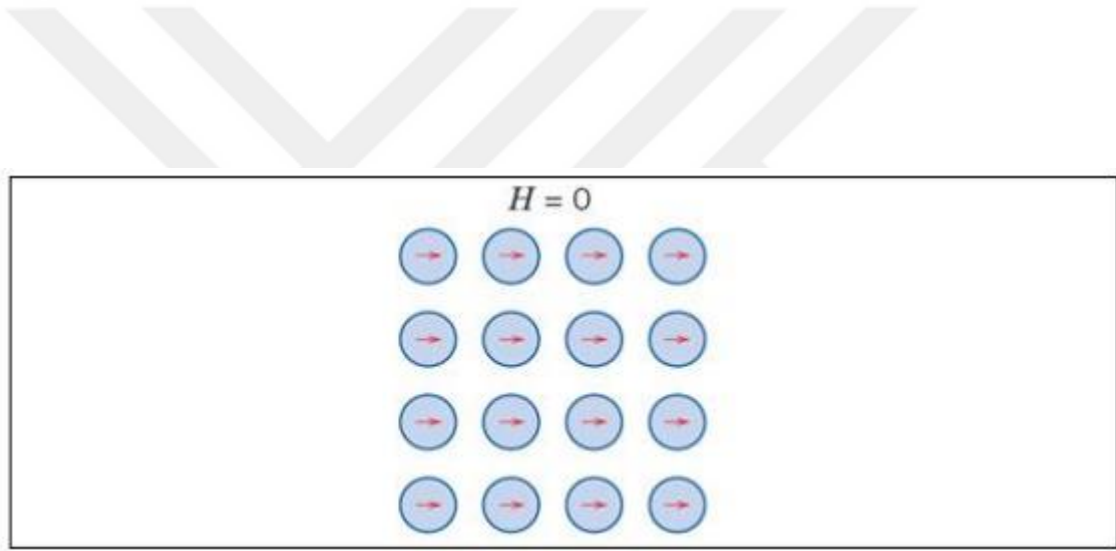
#### **Ferromanyetizma :**

Ferromanyetizmanın kaynağı atomların çiftlenmemiş olan d-elektronlarının spinleridir. Dış manyetik alan kaldırılrsa dahi kalıcı mıknatıslanma devam eder ve böyle bir maddede kendiliğinden mıknatıslanma olması, komşu atomlarda spinlerin düzenli şekilde yönelimleri ile oluşur. Ferromanyetik maddelerde Curie-Weiss Yasası geçerlidir. Manyetik alana konulan böyle bir malzemede mıknatıslanma belirli bir alan değerinden sonra sabit kaldığı görülmektedir. Böyle bir değere doyma mıknatıslanması ( $M_S$ ) denir ve histerezis eğrisinden kolaylıkla

görülebilir [41,46]. Curie Yasasının sıcaklığa bağlı oluşturulmuş şekli Curie-Weiss Kanunu olarak bilinir ve formülü şöyledir:

$$X_m = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.7)$$

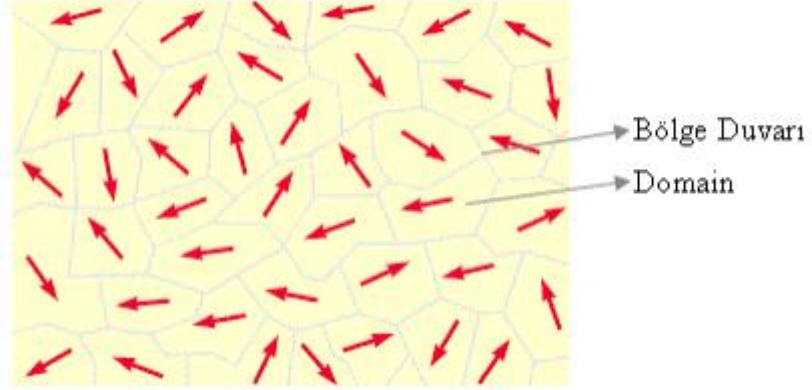
$\theta$ , herhangi bir malzemenin sıcaklık bakımından sabitidir ve Curie Yasasına tabi olan maddeler için sıfırdır [41]. Ferromanyetik maddelerde dış manyetik alan ortadan kaldırılrsa bile sürekli mıknatıslanma devam eder [43].



**Şekil 2.9** Ferromanyetik maddenin harici manyetizasyon alanının olması durumunda bile korunan çift kutup dizilimi [44].

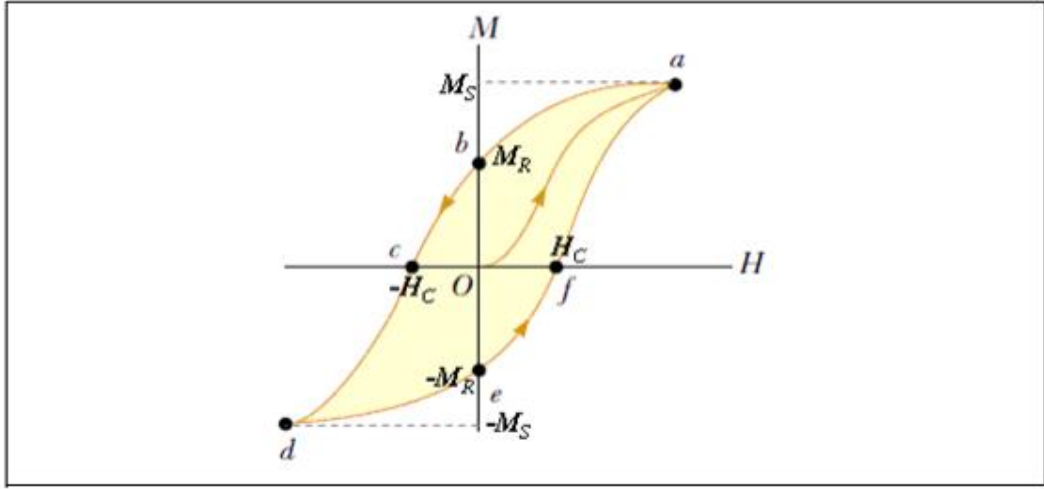
Heusler alaşımlarının ferromanyetik özellik göstermeyen elementlerden oluşmalarına rağmen kendileri ferromanyetik özellik göstermekteydi [47]. Bu bakımdan sentezlenen ferromanyetik malzemelerde kalıcı hale gelen mıknatıslanma araştırılmaktadır. Bütün ferromanyetik özellik gösteren maddeler “domain” olarak adlandırılan mikroskopik bölgelerden meydana gelir (Şekil 2.10). Madde manyetik alan etkisinde kalınca, manyetik kutup düzeni alanla aynı hizaya

gelir ve manyetik alan kaldırılrsa dahi maddede mıknatıslanma devam eder (Şekil 2.9) [43].



**Şekil 2.10** Domain bölgeleri ve sınırları olan duvarlar [43]

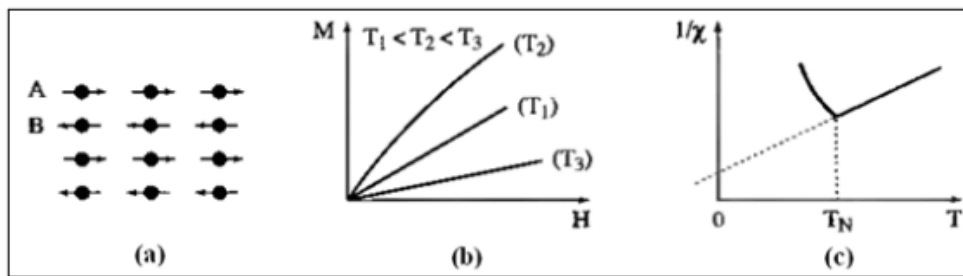
Kalıcı mıknatıslanmış malzemenin manyetik özelliği histerezis çevrimi ile verilir. Şekil 2.11’de gösterildiği gibi, mıknatıslanması sıfır olan bir malzemeye dış manyetik alan uygulandığında, alanın değeri artırıldıkça mıknatıslanma değeri doyuma (MS) ulaşır ve alan daha çok artırılrsa da maddenin mıknatıslanması artmaz. Bu sefer manyetik alan azaltılır ve dış manyetik alan sıfır olduğu halde (MR) dahi mıknatıslanma mevcuttur. Bu noktadan sonra manyetik alan negatif yönde artar ve mıknatıslanmanın sıfır olduğu bölgeye (-HC) gelir. Bu nokta koerzivite (coercivity) alanı olarak belirtilir. Manyetik alan ters yönde yani negatif yönde artırılmaya devam edilir ve ters yönde doyma mıknatıslanmasına (-MS) ulaşır. Bu aşamadan sonra pozitif yönelerek negatif olan dış manyetik alan değeri azaltılmaya başlanır ve madde manyetik alanın sıfır olduğu (-MR) noktasından sonra pozitif yönde artan manyetik alana maruz bırakılır ve mıknatıslanma yine sıfır (HC) olur fakat alan bu yönde artırılmaya devam edilir ve doyum noktasına (MS) tekrar ulaşılır. Anlatılan bu döngüye manyetik histerezis denir. Bu döngü ( $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f$ ) ilmeğince tekrarlanır fakat manyetik alanın ilk uygulandığı zamanki O (sıfır mıknatıslanma ve sıfır manyetik alan) noktasına artık geri dönmez [43].



**Şekil 2.11** Ferromanyetik malzemenin mıknatıslanması veya histerezis ilmeği [43].

#### Antiferromanyetizma :

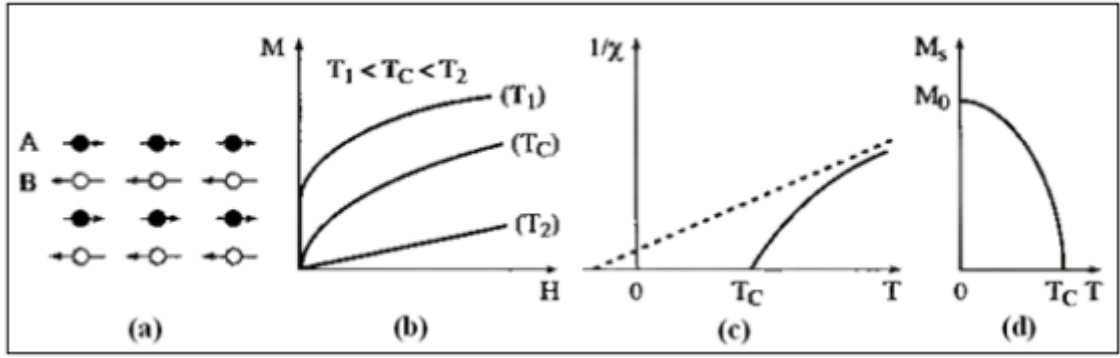
Antiferromanyetizma, ferrimanyetizmanın özel bir durumudur [47]. Manyetizasyonu zıt ve eşit büyüklükte olduğu için manyetik alan yokken manyetik özellik göstermeyen fakat dış manyetik alan mevcudiyetinde mıknatıslanma görülen kristal yapıların özelliğidir [48]. Antiferromanyetizma makroskobik olarak paramanyetizmaya benzer, zayıf ve pozitif alınganlıkla manyetizmanın bir türüdür. Antiferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçme sıcaklığı Néel sıcaklığıdır (TN) [46]. Alan mevcudiyetinde net mıknatıslanma görülür [40].



**Şekil 2.12** Antiferromanyetik durum: 1a-B=0 durumunda spinler örgüleri, 2b-  $M(H)$  ,3c-  $\chi^{-1}(T)$  [49]

### Ferrimanyetizma :

Antiferromanyetizmadan farkı olarak manyetik alan yokluğunda zıt manyetizasyon vektörleri eşit değildir. Bu tür malzemelerin manyetik alınganlığı küçüktür [48]. Manyetik alan bulunmadığında Şekil 2.13.a'daki gibi bir örgü durumundayken dış alan mevcudiyetinde manyetik özellik kazanılır [40].



**Şekil 2.13** Ferrimanyetik durum: 1a-B=0 durumunda spinler örgüleri, 2b-Manyetik eğri durumu, 3c- $1/\chi$ 'nin sıcaklık değişmesi hali, 4d-manyetik durumun sıcaklığa bağlı değişimi[49]

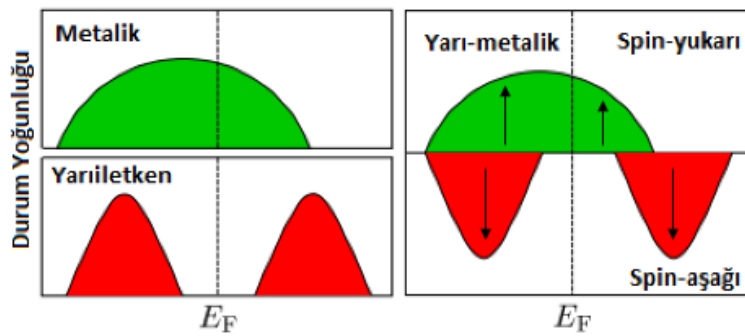
#### 2.3.1 Ferromanyetik malzemelerde yarı metaliklik

Yarı metalikliğin nasıl oluştuğunu anlamak için, öncelikle malzemelerde ferromanyetizmanın nasıl oluştuğunu düşünmek gerekir. Esasen, manyetik olmayan bir malzemede Fermi enerjisindeki DOS büyük olduğunda, mümkün olan maksimum enerjiye sahip birçok elektronik durum olduğu anlamına gelir. Bu kararlı değildir, bu nedenle malzeme manyetik olmayı tercih eder, böylece artık Fermi enerjisindeki DOS küçülür. Sonuç olarak, mümkün olan maksimum enerjiye sahip elektronların sayısı ve dolayısıyla malzemenin toplam enerjisi azalacaktır.



Bu enerji kazanımı ile aynı zamanda enerjide de bir maliyet vardır ki buna Bant Enerjisi denir. Esasen bu, bazı elektronların dönüşünü değiştirmek ve malzemeyi manyetik hale getirmek için harcanan enerjidir. Çoğu malzemede, bant enerjisindeki maliyet, DOS'u  $E_F$ 'ye değiştirmekten kaynaklanan kazançtan daha fazladır ve manyetik olmamayı tercih ederler. Ferromanyetik bir malzeme bir yarı metal haline geldiğinde, enerjideki kazanç daha da artar çünkü spin aşağı durumları için DOS sıfırlanır ve şimdi sadece spin yukarı durumları için DOS vardır. Sonuç olarak bu nedenle, yarı metaliklik oldukça yaygındır. Ancak yarı metalikliğin varlığı da bant enerjisini arttırır. Bir noktada bant enerjisi çok büyük hale geldiğinde yarı metaliklik artık tercih edilmez ve malzeme sadece ferromanyetik kalır.

Bu malzemeler metaliklik ve yarı iletkenlik ya da yalıtkanlık özellik gösterirler. Bu oluşumların temel özellikleri elektronik bantlarından kaynaklanmaktadır. Bu malzemelerin iki spin bandı farklı davranış gösterirler. Örnek olarak; Şekil 2.14'te görüldüğü gibi spin yukarı bandı metalik özellik gösterirken, spin aşağı bandı yarıiletken davranış halindedir. Spin polarizasyonu bu sebeple, Fermi seviyesi bölgesinde tam olarak %100'dür. Yarı-metalik olan ferromanyetler bu sebeple birçok araştırmacının çokça ilgisini çekmektedir. Bu yapıdaki oluşumlar magneto elektronik olarakta bilinen spintronik uygulamaların yer aldığı malzemelerdir [50,51]



**Şekil 2.14** Metaliklik, yarı-metaliklik ve yarıiletkenlik alaşımlarının yoğunluk durumu [35]

Şekil 2.14'te görüldüğü gibi Fermi seviyesinde spin aşağı halindeki enerji aralık bölgesinden dolayı yarı-metalik ferromanyetler aşağıdaki ilginç özellikleri gösterirler [50].

- 1- Birim formül başına spin momenti söz konusudur.
- 2- İletken özellik, Fermi seviyesinden kaynaklandığı için yalnız spin yukarı olan elektronlar iletkenlik gösterirler.
- 3- Heisenberg değiş tokuş sabiti, uzaklığa bağlı olarak exponansiyel şekilde azalmaktadır.
- 4- Manyetik alanın oluşturduğu bant kayması yukarı-spin ve aşağı-spin hallerinin oluluk durumunda bir değişiklik meydana getirmediği için boyuna spin doygunluk durumu sıfırdır.

#### **Slater-Pauling Kuralı:**

Yarı-metal olan, yarı ve tam Heusler oluşumların toplam momenti basit olarak bir kaideye uyar. Yarı Heusler olanların toplam spin momenti  $M_t = Z_t - 18$  ile ve tam Heusler olanların toplam momenti  $M_t = Z_t - 24$  formülü ile Slater Pauling kuralına uyarlar.  $Z_t$  değerlik elektronlarının toplam sayıdır [52,53]. Toplam spin moment ( $M_t$ ), yukarı-spin ve aşağı-spin elektron sayısının farkı şeklinde belirtilirken ( $M_t = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$ ),  $Z_t$  toplamı, yukarı-spin ve aşağı-spin elektronların toplamı ( $Z_t = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ ), şeklinde belirtilir. Yarı Heuslerde 9 azınlık bandı, tam Heuslerde 12 azınlık bandı tamamen dolduğu için  $C1_b$  tipi Heuslerde yarı-metaliklik için  $M_t = Z_t - 18$  ve  $L2_1$  tipi Heuslerde yarı-metaliklik için  $M_t = Z_t - 24$  kaidesi geçerli olur. Bu husus periyodik tablodaki geçiş metallerinin ikili alaşımlarının Slater-Pauling davranışıyla benzeşir [54]. Perdeleme, çoğunluk bandının doldurulması yoluyla olabilmesi için yarı Heuslerde azınlık bant sayısı 9, tam Heuslerde ise 12 olarak sabitleştirilir. Oysa periyodik tablonun geçiş metallerinden meydana gelen alaşımlarında çoğunluk bandı 5d ile dolu durumdadır veya tamamen boş

durumdadır ve yük nötralizasyonu azınlık veya çoğunluk bantlarının doldurulması şeklinde sağlanır. Toplam elektron sayısı,  $Z_t \geq 18$  durumunda toplam spin moment ( $M_t$ ), 0, 1, 2, 3, 4, 5 değerlerini alabilir. Tam Heuslerde  $Z_t = 24$  durumu söz konusuysa, -2, -1 ve 6 değerlerini de alabilir. Sıfır değeri yarı iletken fazı ifade eder. Toplam manyetik momentin değeri sıfır olan yarı iletken Heusler için 18 değerlik elektronlu olan CoTiSb, FeVSb ve NiTiSn gibi alaşımlar söz konusudur [2].

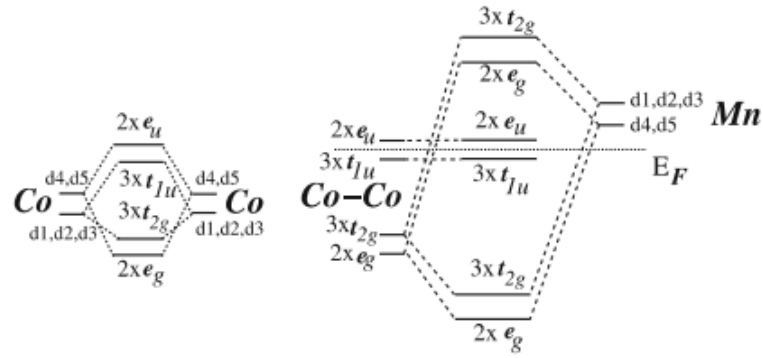
### 2.3.2 Tam Heusler Alaşımlarında Yarı Metalik Enerji Aralığının Kökeni

Geçiş metalleri arasında olan d-d orbital örtüşmeleri (hybridization) çokça yoğundur. Bağ oluşturmuş örtüşmelerin esas olarak Fe, Co veya Ni gibi yüksek değerlikli geçiş metali atomlarında, boş antibağ hallerinin ise temel olarak Ti benzeri düşük değerlikli geçiş metallerinde görülür. Sonuçta, yüksek değerlikli ve düşük değerlikli atomlar arasındaki kovalent örtüşme de boşluğun kökenini oluşturur [99].  $Ti_2$  bazlı alaşımlarda Fermi seviyesine yakın olan haller, geçiş metalleri arasındaki kovalent örtüşmesi ve d-d orbital örtüşmesinden kaynaklandığı söylenebilir. DOS söz konusu olduğunda, Z atomu, s ve p hallerinin d elektronları ile örtüşmesini sağlayan azınlık boşluğunu doğrudan meydana getirmese de, Heusler alaşımlarında yarı metalikliğin oluşmasında önemli etkisi vardır ve p-d orbitalinin doluluk derecesini belirler. Bu durumda, p-d elektronları arasında olan örtüşme, enerji aralığının meydana gelmesini ve ne kadar geniş olacağını etkiler. Sonuç olarak, bant aralığının meydana gelmesinde kovalent bant aralığı ve d-d bant aralığı olarak iki mekanizma belirtilir, fakat  $Ti_2$  bazlı alaşımlarda yarı metalikliği sağlayan esas olarak d-d bant aralığıdır.

Tam Heusler olarak  $Co_2MnGe$  alaşımını örnek olarak ele alırsak, dört adet sp-bandı Fermi enerji düzeyinin epey bir alt tarafındadır. Bundan dolayı enerji aralığı ile ilgisi yoktur. Mn ve iki Co atomlarının 15 d halinde hibrit oluşturması söz konusudur.

Basitçe simetrik görünen  $\Gamma$  noktası ile ilgili d-d durumlar değerlendirilebilir;

Co atomları kübik bir örgü meydana getirir. Mn atomları (ve Ge atomları) hacim merkezli noktaları doldurur. En yakınında sekiz tane Co atomu vardır [90]. Co atomları aralıkları ikincil düzeyde bir uzaklık olduğu halde, bu atomların hibrid oluşturması çok önem arz eder. Bundan dolayı, Şekil 2.15'de önemi ortaya konarak çizilen bu Co atomlarının hibrid oluşturması ile başlamak gerekir. 5 d orbitaller, iki kat şeklinde dejenerasyona uğramış  $d_{r^2}$  ( $d_4$ ),  $d_{x^2-y^2}$  ( $d_5$ ) ve üç kat şeklinde dejenerasyona uğramış  $d_{xy}$  ( $d_1$ ),  $d_{yx}$  ( $d_2$ ),  $d_{zx}$  ( $d_3$ ) olarak bölümlere ayrılmıştır.  $E_g$  ( $t_{2g}$ ) orbitaller, yalnızca  $e_g$  (veya  $t_{2g}$ ) olarak belirtilen bağ hibritleşmesini meydana getiren diğer Co atomunun  $e_g$  ( $t_{2g}$ ) orbitalleri ve  $e_u$  (veya  $t_{1u}$ ) olarak belirtilen antibağ orbitaller ile eşleşme yapabilir. Orbitallerin ön tarafındaki parametreler dejenere durumu gösterir. Bu aşamada Co-Co orbitalleri ile Mn-d orbitallerinin hibritleşmesi belirtilebilir. Şekil 2.15'nin sağ kısmında belirtilen, iki kez dejenerasyona uğramış  $e_g$  orbitaller, benzer şekilde Mn'nin  $d_{r^2}$  ( $d_4$ ) ve  $d_{x^2-y^2}$  ( $d_5$ ) durumu ile hibridleşir. Enerjisi oldukça düşük seviyede olan çift kat dejenerasyona uğramış bağlı bir  $e_g$  niteliği ve Fermi enerjisi düzeyinin üst tarafında boş olarak bir antibağ hali meydana getirirler.  $3 \times t_{2g}$  Co orbital noktaları, Mn'nin  $d_{xy}, d_{yx}, d_{zx}$  ( $d_1, d_2, d_3$ ) noktaları ile eşleşir. Böylece üçü birbirine bağlı boş olmayan ve üçü antibağ özellikli, enerji seviyesi daha üstte olan toplamda, yeni olarak altı orbital meydana gelir. En sonunda,  $2 \times e_u$  ve  $3 \times t_{1u}$  Co orbitallerinin, Mn-d orbitalleriyle eşleşmesi mümkün olmaz çünkü bunlar u temsil halleriyle dönüşmesi mümkün olmaz ve Co  $e_u$  ve  $t_{1u}$  durumlarına ortogonal vaziyetindedir. Mn atomlarına göre bu sebeple bu durumlar bağlı hale gelemmez.  $t_{1u}$  pozisyonları Fermi enerjisi düzeyinin alt tarafındadır ve  $e_u$  pozisyonları Fermi enerjisi düzeyinin tam üstünde dolu haldedir. Toplam olarak 8 azınlık d bandı dolu olur ve 7'si boş kalır. Bu sebeple, 5 Co-Mn bağlanma bandının tamamı doludur ve 5 Co-Mn antibağlanma bandının tamamı boş kalır. Fermi düzeyi de, 5 bağ oluşturmayan Co bandlarının arasında kalır, bu bandların üçü  $t_{1u}$  durumunda doludur ve ikisi  $e_u$  durumunda boştur Bundan dolayı, tam Heusler alaşımlarının bütün azınlık olmayan d-durumları tamamen dolu olursa en yüksek moment her hücre birimi için  $7\mu B$  olarak belirlenir [91].



**Şekil 2.15** Azınlık bandı enerji seviyesi boşluklarının Tam Heusler alaşımları için kaynağının şema olarak belirtilmesi [90].

### 2.3.3 Ters Heusler Alaşımlarında Yarı Metalikliğin Kökeni ve Slater-Pauling Davranışı

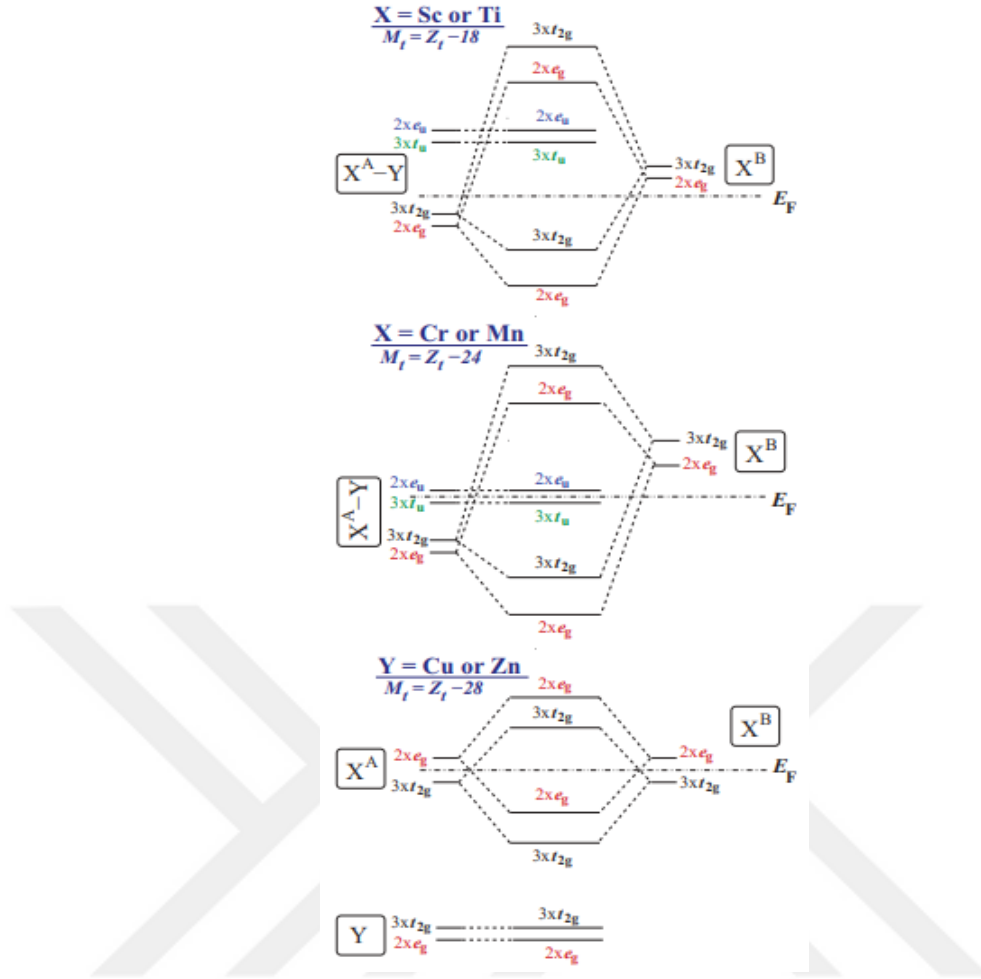
Bu alaşımların bir kısmı ideal yarı metallerdir veya Fermi enerji düzeyi spin aşağı aralığının kenar kısmına denk gelir ve spin manyetik momentlerinin toplamı tamsayı değerleri bakımında bir miktar farklılaşır. Bir kısmı Fermi enerji düzeyinde %100 spin-polarize duruma çok yakın olur ve örgüde çok ufak bir genişleme veya büzülme, Fermi düzeyini enerji aralığı dahilinde kaydırması mümkün olmalıdır [92]. Spin manyetik momentinin toplam değeri mükemmel bir tamsayıdan daha küçük olması durumunda, Fermi enerji düzeyi spin aşağı iletim bandını geçmektedir ve örgüde az bir genişleme, yarı metalikliği tekrar sağlayabilir [92]. Tersinden bakılırsa, spin manyetik momentinin toplamı mükemmel tamsayıdan az daha büyük olması durumunda, Fermi enerji düzeyi spin aşağı valans bandını geçmekte ve az bir daralma Fermi enerji düzeyini spin aşağı enerji aralığı dahilinde kaydırması mümkün olur [92]. Bir kısım alaşımların da spin aşağı enerji aralıkları vardır, fakat Fermi düzeyi enerji aralığının çok üst kısmında veya alt kısmındadır ve birim hücrenin herbiri için spin manyetik momentlerinin toplamı, mükemmel tamsayıdan epey bir sapma söz konusu olur. Bu alaşımlar söz konusu olduğunda, yarı metalikliğin önceki durumuna gelmesi için genişlemenin veya büzülmenin büyük olması gerekir fakat bu durumun meydana gelmesi mümkün olmaz [92]. Ters Heusler alaşımlarının farklı olan temel durumlarının sebebi, değerlendirmelere göre enerjinin toplamının en az duruma getirilmesidir.

Stoner teoremi uygulandığında manyetik olma durumu yeğlenir ve birçok kez yarı metaliklik manyetik tutumu dengelemesi söz konusudur. [93]. Bir kısım alaşımlarda spin manyetik momentlerinin toplamı negatif olduğunda, spin-yukarı azınlık ve spin-aşağı çoğunluk halleri söz konusudur, fakat spin manyetik momentlerinin toplamı pozitif olduğunda bu durumun tersi söz konusudur. Slater-Pauling (SP) prensibinden kaynaklanan ilgi çekici bir sonucu da, Heusler manyetik kısımlarından oluşan ve tam dengeli ferrimanyetikler şeklinde belirtilen farklı bir yarı metalik antiferromanyetik gurubuna dahil olan, spin manyetik momentinin toplamı sıfır değerinde olan alaşımlar da mevcuttur [94-96]. Ters Heusler alaşımlarında Slater-Pauling (SP) kuralına bakmadan evvel, bu kuralın  $L2_1$  yarı metalik tam Heusler'deki kaynağına bakmak gerekir. Bu durumun Slater-Pauling (SP) kuralı  $M_t = Z_t - 24$ 'tür. Sp unsurunun oynadığı rol, spin aşağı elektronik bantların enerjisinde tek olarak dejenerasyona uğramış s bandını ve üçlü olarak dejenerasyona uğramış p bandını oluşturmaktır; d hallerinin alt kısmında olurlar ve geçiş metali olan atomların sağladığı d yüküne sahiptirler. Yarı Heusler'e nazaran bu alaşımlardaki daha karışık d-d örtüşmeleri sebebiyle, öncelikle X atomları arası etkileşmeye bakmak gereklidir.  $L2_1$  yapısı, Y ve Z atomları hariç tutulursa, X atomları kübik bir örgü meydana getirir ve oktahedral olarak simetrik noktalara yerleşir [97]. Birbirinin yanında olan X olarak belirlenen atomların d orbitalleri, beş bağ d durumunda örtüşür. Bunlar da devamında Y olarak belirlenen atomların d orbitalleri ile örtüşerek beş dolu olarak ve beş boş olarak d örtüşmesi ve bağlı olmayan beş adet oktahedral simetri d örtüşmesi (hybridization) meydana getirir (üçlü dejenerasyona uğramış  $t_{1u}$  ve ikili dejenerasyona uğramış  $e_u$  halleri). Bağlı olmayan bu örtüşenler, tetrahedral simetri durumuyla uyumsuz oldukları için ve sadece  $t_{1u}$  dolu olduğu için, yakınlarında bulunan atomların yörüngeleriyle çift oluşturamazlar ve bundan dolayı toplam 12 dolu olan spin aşağı durumu oluşur [97]. Her yarı metalik Sc-ve Ti temelli alaşımlarda, yarı-Heusler alaşımlardaki gibi  $M_t = Z_t - 18$  eşitliği geçerlidir, fakat kaynağı değişiktir.

Bu durum şekil 2.16 üzerinden şöyle açılabilir;

Atomun çözdüğü spin momentleri, DOS ve bant yapısının nasıl olduğu incelenerek, bu prensibin kökeni daha iyi anlaşılabilir.  $Sc^A$  ( $Ti^A$ ) ve Y atomları benzer simetrisi olan noktalara yerleşir ve d orbitalleri,  $L2_1$  tam Heusler'dekine benzer bir şekilde örtüşür ve beş bağlı olan d hibriti ve beş bağısız hibrit meydana getirir. Beş  $Sc^A$ -Y ( $Ti^A$ -Y ) bağlı d hibriti sıralı bir halde  $Sc^B$  ( $Ti^B$ ) atomlarının d orbitalleri ile örtüşerek tekrar bağlı ve antibağ oluşumları meydana gelir.  $L2_1$  Tam Heuslerden farklı olarak,  $Sc^A$  ( $Ti^A$ ) ve Y atomlarının d orbitallerinin büyük bir enerji ayırımına sahiptirler ve bundan dolayı beş  $Sc^A$ -Y ( $Ti^A$ -Y ) bağlı olmayan d hibritleri,  $t_{1u}$  halleri, ve  $e_u$  halleri enerjiler açısından çok yüksek ve boştur, fakat  $L2_1$  tam Heusler'de üçlü dejenerasyona uğramış  $t_{1u}$  halleri doludur (Şekil 2.16'da d-d örtüşmeler şematik olarak görülmektedir). Bu halde spin aşağı bandında 12 değil, 9 dolu durum var ve Slater-Pauling (SP) prensibi  $M_t = Z_t - 24$  değil,

$M_t = Z_t - 18$  olarak doğrudur. X atomu Cr veya Mn ise,  $Cr^A$  ( $Mn^A$ ) ve Y atomlarının d durumlarının enerji noktaları çok daha yakındır ve bağısız spin aşağı  $t_{1u}$  durumları,  $L2_1$  tam Heusler'lerdeki gibi doludur (Şekil 2.16'da orta kısım) ve Slater-Pauling (SP) prensibine göre  $M_t = Z_t - 24$  tür. X'in V olması halinde daha karışıktır çünkü V elementi, Sc (Ti) ve Cr (Mn) geçiş metalleri arasında bulunur. Buna göre sonuçta, genel bir kaide çıkarılamaz ve  $V_2YZ$  alaşımlarının toplam spin manyetik momentinin etkisi malzemeye bağlıdır, örneğin  $V_2MnAl$ ,  $M_t = Z_t - 18$  olarak SP prensibine uyarken  $V_2MnSi$ ,  $M_t = Z_t - 24$  olarak SP prensibine yakın olur. Yarı metaliklik her durumda spin-manyetik momentin toplamının Slater-Pauling (SP) prensibine bağlı olduğu anlaşıldı [98].

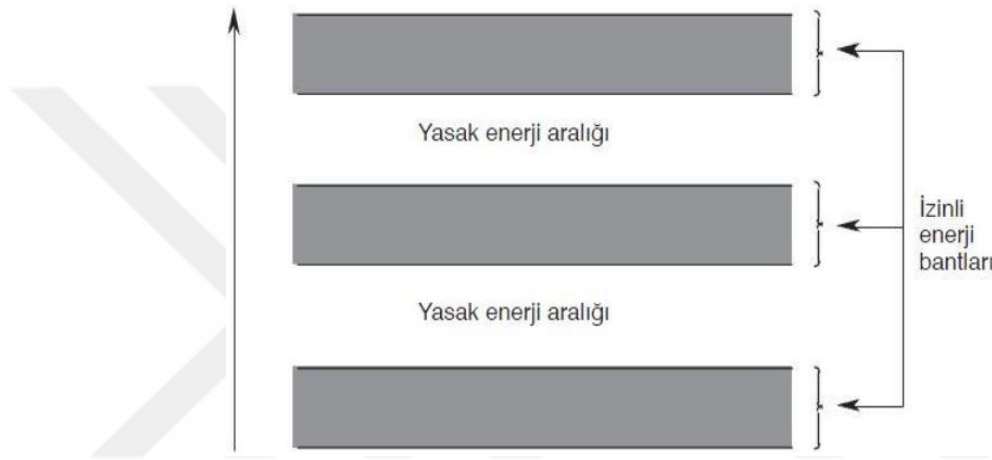


**Şekil 2.16** Ters  $X_2YZ$  Heusler alaşımları değişik konumlarda yerleşen spin aşağı d orbitalleri arasında olan olası örtüşmeler. Üst simgeler ve orbital isimlendirmeleri, metin içinde gösterildiği gibidir; katsayı, her orbitalin dejenerasyon durumunu gösterir. Spin aşağı enerji bandında, Z atomuna bağlı bir şekilde derin enerjide bir s ve üç p doludur. Buna dikkat edilmelidir.  $3xt_{2g}$  orbitalleri siyah,  $2xe_g$  orbitalleri kırmızı,  $2xe_u$  orbitalleri mavi ve  $3xt_{1u}$  orbitalleri yeşil olarak belirtilmiştir [98].



## 2.4 Elektronik Bant Yapısı

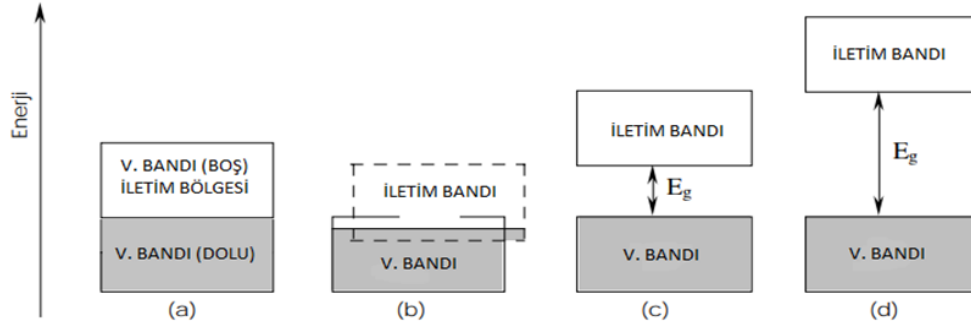
Atomlar uzak mesafelerde oldukları zaman birbirlerine etki edemezler ve elektronik yapılarında bir değişiklik olmaz. Fakat atomlar birbirlerine yaklaştıkları zaman Pauli dışarlama ilkesi atomlarda bulunan aynı enerji seviyesindeki elektronların enerji durumlarında ayrışmalar olduğunu belirtir. Bu ayrışmalara bant denilir. Bu bantlar arasındaki boşluklar ise yasak enerji aralığı adını alırlar ve ( $E_g$ ) ile gösterilirler. Bu durumlar Şekil 2.17’de gösterilmiştir [56].



**Şekil 2.17** Katıdaki elektronların bant yapıları ve yasaklı enerji aralıkları[56]

Enerji bantları üzerinden iletkenliği açıklayacağımız zaman bizim için önemli olan 2 tane enerji bandı vardır. Bunlardan bir tanesi atomların sahip olduğu izinli enerji seviyelerinden olan ve elektronların yerleştiği enerji bandıdır. Bu bantlara değerlik bandı (valans bandı) denir. Bir de bu banttan daha yüksek enerjiye seviyesinde yine izinli enerji seviyesine sahip ve elektron bulunmayan bant vardır. Bu bandın adı da iletim bandı olarak tanımlanır. Bir atomun sahip olduğu elektronların elektrik iletebilmesi için, yani yük taşıyabilen nitelik kazanabilmesi için değerlik bandından ayrılıp iletim bandına geçmesi gerekir. Bazen bu iki bandın kısmen çakışık olduğu bir durum vardır. Ayrıca bazen valans bandında doluluk tam değildir, boşluk vardır ve bu boşluk iletim bandı gibi davranır.

Kristallerin değerklik ve iletim bantlarının arasındaki mesafe yarı iletken, yalıtkan veya iletken olmasını belirleyen unsurdur. Bunların ayrıntısı Şekil 2.18 ile birlikte aşağıda anlatılmaktadır [56].



**Şekil 2.18**  $T=0^{\circ}\text{K}$  durumunda valans bandı ve iletim bandı ile ilgili elektronla dolu olup olmama durumları [56]

Şekil 2.18 a'da valans bandı tam dolu değildir. Dolu olmayan bölümü iletim görevi görür (iletim bandı gibi). Bu durumda çok az bir potansiyel farkı dahi olsa, her sıcaklıkta elektrik akımı gerçekleşir. Metallerin yapısı böyledir ve elektriği çok iyi iletirler.

Şekil 2.18 b'de valans bandı ile iletim bandı kısmen çakışmıştır. Yani çakışık kısımda aynı enerji seviyeleri mevcuttur. Valans bandının üst noktasına yakın az bir bölümü ile iletim bandının alt noktasına yakın aynı enerji seviyelerine sahip az bir bölümü çakışmıştır. Böylece üsteki iletim bandına bir miktar elektron geçer. Valans bandında da bir boşluk oluşur ve iki bant kısmında da elektronlar hareket edebilir. Ancak sayısı az olduğu için metaller gibi iyi iletmezler ve bu yapılara yarı metaller denir.

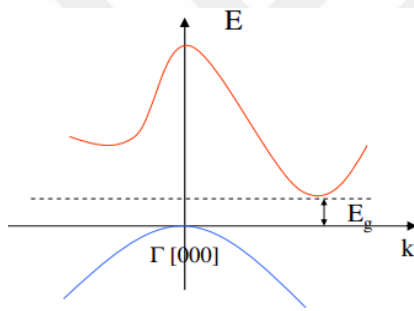
Şekil 2.18 c ve d' de valans bandı ve iletim bandı arasında boşluk miktarı farklıdır. Bu boşluklar yasak enerji aralıklarıdır. Tam olarak kesin olmamakla birlikte 3 eV yasak enerji aralıkları için sınır olabilir.  $0^{\circ}\text{K}$  sıcaklık seviyelerine yakınlık söz konusu ise her iki durumda elektrik iletmezler ancak oda sıcaklığında, yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) 3 eV'tan küçükse elektronlar ortamdan enerji alarak iletim bandına geçebilirler. Bu yapılara yarı iletken denir. Sıcaklık şartları ne olursa olsun

elektronlar uzun mesafeyi (3 eV veya daha fazla) pratik olarak aşamazlar denilebilir. Bu yapılara da yalıtkan denir [56].

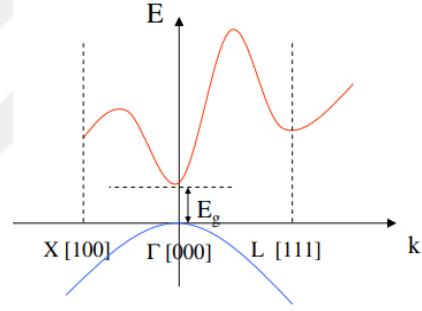
### **Bant Aralığı:**

Yarı iletkenlerdeki taşıyıcıların enerji dalga sayısı E-k grafiği önemli bilgiler içerir. Enerji bantlarının durumunu değerlendirerek yarı iletkenleri iki bölüme ayırmak mümkündür.

- İletim bandı ile valans(değerlik) bandı arasındaki en düşük enerji değeri,  $k=0$ 'da ise bu yapıya doğrudan bant aralıklı (direct bantgap) yarıiletken denir.
- İletim bandının en düşük enerji değeri  $k=0$  noktası dışında ( $k \neq 0$ ) ise bu yapıya dolaylı bant aralıklı (indirect bandgap) yarıiletken denir.



Dolaylı Bant aralığı



Doğrudan Bant aralığı

**Şekil 2.19** dolaylı ve doğrudan bant yapıları [89]

Doğrudan veya dolaylı bant aralığına bağlı olarak yarıiletkenin optik özellikleri ortaya çıkar ve optoelektronik uygulamalarda yararlı olup olmadığını belirler[89].

## YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

---

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi yöntemleri, katıhal fiziğinde ve materyel biliminde geniş bir şekilde kullanılabilen ab-initio yöntemleridir. DFT' nin başarısının nedeni kuantum mekaniğinin temel yasalarından faydalanarak materyellerin özelliklerini anlamayı amaçlamasıdır. DFT yöntemlerinin ne kadar önemli olduğu 1998' de Nobel ödülü alan ve DFT' yi geliştirenlerden biri olan Walter Kohn tarafından belirlenmiştir. Sistemin konfigürasyonunda bulunan diğer elektronlarla ve çekirdekle etkileşen tek tek elektronları tasvir ederek modellemeye başlayan Hartree Fock modelinin zıttı olan DFT, tüm elektron sistemiyle işe başlar. Yoğunluk fonksiyonel teorisi içinde bir dış potansiyelde (bu durumda potansiyel atom iç yapısı tarafından oluşturulur),  $V_{ext}(r)$ , etkileşimde olan elektronların konfigürasyonunun elektronik yapısının tüm özellikleri, elektronik yük yoğunluğu,  $\rho(r)$ , tarafından belirlenir. Yük yoğunluğunda üç değişkenin bir fonksiyonu söz konusudur. DFT' de toplam enerji; kinetik enerji, tüm yüklü parçacıklar arasında klasik etkileşmeden meydana gelen Coulomb enerjisi ve tüm çok parçacıklı etkileşmelerinden oluşan değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak üç katkıya ayrıştırılır. Bu ayrıştırma tamdır; fakat çok parçacıklı sistem için değiş-tokuş ve korelasyon etkileşmelerinin gerçek ifadeleri bilinmemektedir. Fakat Y.Y.Y. metodunun kolay hesap edebilme özelliği vardır ve sonuçları doğru çıkmaktadır. Yerel yoğunluk yaklaşımında, bir molekülde veya katı bir maddede herhangi bir kısmının elektron bakımından daha yoğun olduğu varsayılır. Bu kısımdaki elektron, etrafındaki benzer yoğunluktaki diğer elektronlarla çok parçacıklı etkileşme etkisinde olarak kabul edilir. Bu durumda molekül yahut katının toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi, her bir elemanın katkısı göz önüne alınarak integral alınır ve hesap edilir. Yerel yoğunluk yaklaşımı, sabit elektron yoğunluğu olan mükemmel bir metal için doğru sonuçlar üretir.

Fakat değişen elektron yoğunluğu olan sistemler için daha az doğru sonuçlar üretir.

DFT' nin özellikleri şöyledir:

- Orjinal DFT, bir taban durumu yoğunluk teorisidir.
- DFT zamana bağlı potansiyele ve uyarılmış duruma uygulanabilir ve geliştirilebilir.
- DFT manyetik katılara ve açık kabuklu sistemlere (Polarize Spinli DFT) uygulanabilir.
- Hibrit DFT ve Hibrit Hartree Fock yöntemleri vardır.
- DFT hem yerleşmiş (genel olarak Gausyen) hem de yerleşmemiş (düzlem dalga) baz fonksiyonlarının iki durumunu da kullanabilir.

YFT'nin HF yöntemiyle benzer yönleri mevcuttur. DFT' de toplam elektron yoğunluğu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarından oluşan, tek elektronlu yoğunluklara ayrıştırılıp dönüştürölür. Bu tip tek elektronlu fonksiyonlar, Hartree-Fock teorisindeki dalga fonksiyonlarına benzemektedir. Moleköler sistemler söz konusu olduğunda, DFT Hartree-Fock yöntemine kıyasla daha çok bir moleköler orbital tanımlamaya neden olur. Bu iki tanımlama çok da açık değildir. Hartree-Fock metodu veya LDA ile daha iyi sonuçlar alınır. Gerçekte, Hartree-Fock metodunun LDA' ya kıyasla uygulanabilirlik durumu elektronlar arasındaki çok parçacıklı etkileşmeler söz konusu olduğunda etkin olan bölgeye bağlıdır. Etkiler, atom ayırım bölgelerinin birkaç katıysa, HF yaklaşımının verileri daha iyidir. Çok parçacıklı etkiler daha küçük bir bölgede, yani atomlar arası ayırımdan daha küçük olursa LDA daha iyi sonuçlar verebilir. Metaller, geçiş metal bileşikleri, organik ve inorganik molekölleri içeren pek çok sistem için LDA metodu, özellikle yapısal özelliklerin araştırılmasında çok daha uygun olduğu görölmüşür [2].

### 3.1 Çok Cisim Problemi

Çok elektronu olan nötr bir atom  $+Ze$  yüklü çekirdeğe ve her birisi  $-e$  yüklü  $Z$  tane elektrona sahiptir. Bu elektronların her biri, çekirdeğin çekici ve geri kalan  $Z-1$  tane elektronun sağladığı Coulomb kuvvetinin etkisi altındadır. Ayrıca, daha küçük olsa da, spin açısal momentumdan kaynaklanan, başka kuvvetler de mevcuttur. Bu durumda, oldukça kafa karıştırıcı olabilen Schrödinger eşitliğinin net çözümünü bulmak neredeyse olanaksızdır. Bununla beraber, çok elektronlu sistemlere oldukça uygun olan teorik yaklaşımlar geliştirilmiştir [57].

Helyum gibi nispeten basit sistemler için elektronlar arası etkili kuvvetler ilk başta yokmuş gibi sonuca ulaşılır ve fakat bunlar daha sonra, tedirgenme metoduyla dahil edilebilir. Çok elektronlu bir model söz konusu olduğunda elektronlar arası kuvvetler, pertürbasyon yöntemi uygulanamayacak büyüklüktedir. Böyle bir halde tedirgenmemiş olan sistemde Schrödinger eşitliği,  $Z$  sayıda denklem takımına ayrışır ve bu durum kolaylıkla çözümlenebilir. Çünkü, her denklem tek elektronun koordinatlarıyla alakalıdır [57].

Çekirdek ve elektronlardan meydana gelen bir kristalde etkileşimleri göstermek için Hamiltoniyen şöyle belirtilebilir.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j^m \frac{\nabla_j^2}{M_j} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^m \sum_{j \neq i}^m \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.1)$$

$N$  tane elektron ve  $m$  tane iyonlardan meydana gelen bir sistemin Hamiltoniyeni ifade eden eşitlik 3.1'deki birinci terim elektronların kinetik enerjisini temsil eden operatördür, 2. terim çekirdeklerin kinetik enerjilerini temsil eden operatördür. 3. terim ise bize elektronlar arası Coulomb itici etkileşmeyi gösterir. 4. terim

elektronların çekirdek ile Coulomb alanını temsil eder. 5. terim çekirdeklerin kendi aralarındaki Coulomb etkileşmesini gösterir. [58,19,59].

Böyle bir oluşum, N adet parçacıklardan meydana gelen çoklu parçacık modelidir ve çözümü de zamana bağlı olmayan Schrödinger dalga eşitliğinin yardımıyla olur.

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) \quad (3.2)$$

Bu denklemde E bu oluşumun enerjisi ve  $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, s)$  dalga fonksiyonunu temsil eder. Böyle bir problemin çözümü oldukça karışık olduğu için bir takım yaklaşımlarda bulunmak gereklidir. Yararlanılan yaklaşımlar: Born Oppenheimer, Hartree-Fock, yoğunluklu fonksiyonel yöntemi ve pseudo-potansiyel yaklaşımdır. [60]. İlk üçü çalışmamla ilgili olduğu için aşağıdaki bölümlerde anlatılmaktadır.

### 3.2 Born-Oppenheimer Yöntemi

Bu yöntem 1927'de önerilmiştir ve halen kullanılmaktadır [61,62]. Buna göre, elektronlar çekirdekle kıyaslayınca çok daha hafif ve çekirdeğin hareketleriyle karşılaştırılırsa çok daha hızlıdır. Çünkü çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden  $10^4$  kat kadar daha fazladır. Bu nedenle çekirdek, elektronun bir anlık bulunduğu durumundan etkilenmez fakat diğer elektronlarla beraber devinimlerin ortalamasından etki altında kalabilir. Bir başka deyişle elektronların, hareketi olmadığı varsayılabilen çekirdek alanında devinim içinde olduğu kabul edilmiştir. Bu durumda eşitlik 3.1'de denklem daha basit hale gelir. Çekirdekler devinimsiz kabul edildiği için kinetiklik açısından sıfır enerjili kabul edilebilir (3.1 eşitliğinin 2.terimi). Çekirdek araları değişmez yani sabit ve itme şeklinde olan Coulomb etkisi uygun olabilecek bir referans enerjisi seçerek sıfır kabul edilebilir. (eşitliğin 5. terimi). Kristal oluşumun dış bölgesi de sıfır alınırsa, denklem 3.1'de hamiltoniyenin yalnız 3 terimi oluşacaktır. Bu durumda şöyle ifade edilebilir,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.3)$$

Bu haliyle Eşitlik 3.3'deki terimler çekirdek potansiyelinin hareket ettirdiği elektron bulutunun kinetik enerjisi, elektron-elektrona tesir ederek meydana gelen potansiyel enerji ve çekirdeğin elektronlara etki ederek meydana getirdiği dış potansiyel ( $V_{ext}$ ) olarak yazılabilir.

$$H = T_{el} + V_{el-el} + V_{ext} \quad (3.4)$$

Born-Oppenheimer metodu yaygın kullanılır fakat her zaman geçerlidir denilemez. Bu metot, çekirdek ile elektronun hareketleri birbirinden ayrılmadığında geçerli olmaz. Bu duruma uyarılmış moleküller örnek verilebilir. Bu uyarılmış moleküllerde çekirdek çok hızlı hareket ettiği için elektron bu harekete anında uyum sağlayamaz [63].

Hamiltoniyenin bu basit haliyle bile Schrödinger denkleminin çözülebilmesi halen çok zordur ve bunun nedeni çok-elektron dalga fonksiyonunda,  $N \approx 10^{26}$  olarak  $3N$  tane değişken mevcut olmasıdır.

### 3.3 Dalga Fonksiyonları Yaklaşımı

#### 3.3.1 Hartree Yöntemi

Katılardaki elektronların kuantum mekaniksel tutumlarını tam olarak belirtmek için mevcut durumda dalga fonksiyonu çok elektronlu olarak hesap edilmelidir. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için  $10^{23}$  tane diferansiyel denklemin çözülmesi gereklidir. Günümüzde ne yazık ki bilgisayarların kapasitesi böyle bir hesaplama için yeterli değildir. Eşitlik 3.2'den hareketle elektronik hamiltonyen için Schrödinger denklemi şöyle ifade edilebilir:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (3.5)$$

Bu denklem ilk önce tek elektronlu hale getirilmelidir. Elektronların etkileşmediği farz edilip eşitlik 3.4'te  $V_{el-el}$  sıfır kabul edilirse, çoklu sistem bir denklemler sistemine dönüşür. Bu durumda problem, etkileşmeyen elektronlar söz konusu



olduğu için, elektronların etkileşmelerinin nasıl hesaba ekleneceği şeklinde ortaya çıkar. Bu problemin çözümü için ilk başarılı girişim 1928'de Hartree tarafından oluşturuldu [65]. Bu sorunu Hartree öz-uyumlu alan kavramını öne sürerek aşabilmiştir. Hartree, çok-elektronlu sistemde, dalga fonksiyonlarının biçimiyle ilgili bir varsayımda bulunmuştur. Buna göre, çok elektronlu dalga fonksiyonları tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade edilebileceği görülmüştür [64,65]. O zaman dalga fonksiyonu

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (3.6)$$

şeklinde belirtilir. Burada  $r_i$ , i. ci elektronun konumunu ve spin durumunu belirtir ve dalga fonksiyonu ortonormaldir. Örneğin küresel koordinatlarda  $r_i = (x_i, \theta_i, \varphi_i, m_i)$  şeklinde belirtilir. Burada  $m_i$  spin aşağı (-1/2) ya da spin yukarı (1/2) olarak sadece iki değer alabilir. Her bir tek-elektron fonksiyonu  $\psi_i$ ' ler, orbitaller ya da spin orbitalleri olarak adlandırılır ve her atom, molekül veya katıdaki her bir elektronu tarif eder. Tek elektron dalga fonksiyonu  $\psi$ ' nin sonsuz küçük değişimi hamiltonyenin değişmesine sebep olmaz. Elektronik sistemin toplam enerjisi ise tek tek elektronların enerjilerinin toplamı şeklinde aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E_e = \sum_{i=1}^N E_i \quad (3.7)$$

Burada i. ci elektronu etkileyen potansiyel

$$V_i(r) = V_{iyon}(r) + V_H(r) \quad (3.8)$$

eşitliği ile belirtilir. Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyellerinin toplamı şeklinde verilir.  $V_{iyon}$  ve  $V_{Hartree}$  potansiyelleri,

$$V_{iyon}(r) = - \sum_a \frac{Z_a}{|r - r_a|} \quad V_H(r) = - \int dr' \frac{r(r')}{|r - r'|} \quad (3.9)$$

şeklinde verilir. i. ci elektrona etkiyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi

$$\rho(r') = \sum_{i \neq j} |\psi_j(r')|^2 \quad (3.10)$$

şeklinde verilir. Elektronik sistemin hamiltonyeni ise atomik birimlerde  $\hbar = m = 1$  olarak alınabildiği haliyle

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(r) \quad (3.11)$$

olarak belirtilir. Eşitlik 3.11 ile belirtilen hamiltonyenin, eşitlik 3.7 ile alınan beklenen değerini yani toplam enerjisini en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklem aşağıdaki şekilde

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(r) \right] \psi_i(r) + \sum_{j \neq i} \int dr' \frac{\psi_j(r')}{|r - r'|} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (3.12)$$

ifade edilir. Bu denklemin çözümü ardışık iterasyonlarla (tekrarlama yöntemi) bulunabilir. (3.12) denklemi, orbitaller veya spin orbitalleri özde uyumluluk içinde olarak çözüme kavuşturulduğunda denklem 3.6 olarak tanımlanan fonksiyoneli sağlanmış olur. Hartree yaklaşımı, elektronik sistem için tek-elektronlu dalga fonksiyonlarını yaklaşık olarak hesaplamamızı sağlar. Denklem (3.6) ile belirtilen yaklaşım sistemdeki elektronların birbiriyle bağlantısız hareketleri olduğu, ama her bir elektron öteki elektronların alan ortalamasıyla etkileştiği belirtilir. Bu doğru olmayabilir. Elektromanyetik etkileşimde elektronların hareketi birbirleriyle bağlantılıdır. Elektronik sistem Denklem (3.6)' te dalga fonksiyoneli gösterildiği haliyle tek başlarına elektronların fonksiyonelleri çarpım şeklinde ifade edilir ve iki tane olan elektronların yerlerinin değiştirmesine rağmen simetri bozulmaz. Bu durumda Pauli dışarlama ilkesine göre elektronik

dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Yani Hartree yaklaşımı Pauli dışarlama ilkesini uymaz. Bu Hartree yaklaşımının eksikliğidir. Bu problemi Hartree-Fock yaklaşımı çözmüştür.

### 3.3.2 Hartree-Fock Yöntemi

Hartree metodu Wolfgang Paulinin dışarlama ilkesi ile uyumsuzluğu 1930'da Fock ve Slater'ın bu metoda bir düzeltme tavsiyesiyle aşıldı [66]. Hartree-Fock metodu, asimetrik dalga fonksiyonlarını ele alarak, tekli elektron fonksiyonlarından çoklu-elektron fonksiyoneli, Hartree metoduna göre daha yeterli olarak açıklamıştır. Fakat bu yöntem daha karışıktır ve orbitallerin veya spin orbitallerinin basit bir çarpımı yerine toplam dalga fonksiyonu, elektronik orbitallerin antisimetrik çarpımını sağlayan Slater determinatı [67] ile verilir ve

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (3.13)$$

şeklinde belirtilir. Slater determinantında iki satır ya da iki sütun yer değiştirirse, determinat işareti değişir. Bu şekilde antisimetriklik şartı sağlanır. Eşitlik 3.12 ile benzeşebilen HF eşitliği enerji olarak beklenebilen sonucunu minimal yapan eşitlik 3.14'deki tekli elektronlu fonksiyonellerini oluşturur ve

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(r) \right] \psi_i(r) + \sum_{j \neq i} \int dr' \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r - r'|} \psi_i(r) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int dr' \frac{\psi_j^*(r') \psi_i(r')}{|r - r'|} \psi_j(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (3.14)$$

şekliyle belirtilir. Eşitlik 3.14'deki son terim değiş tokuş terimini ifade etmektedir. Ters simetrisi olan fonksiyoneline sahip değiş tokuş terimi Wolfgang Paulinin

dışarlama prensibiyle bağlantılıdır. Son terim olan değiş tokuş terimi sebebiyle, eşitlik 3.12'deki Hartree denkleminde farklıdır.  $\sigma_i$  ve  $\sigma_j$  spinleri aynı olduğu için değiş tokuş terimi sıfırdan farklıdır. Hartree-Fock metodunun üstünlüğü tek başına bir elektronun fonksiyonuna sahip eşitlik 3.13'dekine benzer Slaterin determinantı kullanabilmesi, varyasyonelli olabilmesi ve elektronik sistemin enerjisini en küçük hale getiren dalga fonksiyoneli kullanabilmesidir. Ama HF yaklaşımı elektron grupları arasında olan ilişkiyi hesap etmez. Bunun dışında Hartree-Fock yöntemi geometrilere yeterince başarılı iken, bağ meydana gelmesi veya kırılmasını açıklamada yeterli değildir. Hartree-Fock yaklaşımının yetersizliklerinden dolayı yıllardır elektronik sistemlerin açıklanması, dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu yaklaşımı ile yapılır[2].

### 3.4 Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemleri

#### 3.4.1 Thomas-Fermi Yaklaşımı

1927 yılında TF çok elektron problemine yarı klasik bir yaklaşımla farklı bir katkıda bulunmuştur[68-70]. TF yaklaşımı esas parametre şeklinde dalga fonksiyonelinin yerine elektronlara bağlı yüklerin yoğunluklarını kullanır. TF metodu çok elektron dalga fonksiyonunu kullanıp Schrödinger denklemini çözmek yerine, sistemin terimlerinin elektron yoğunluklarının fonksiyonu şeklinde yazılıp, elektronik sisteminin tüm enerji hali minimum hale getirilir. TF metodu hesaplamalar için yeterli düzeyde ve hassaslıkta olmadığı halde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin çalışma şeklini açıklayabilmektedir.

Bu tür metotta elektronların özgür oldukları kabul edilir. Başka bir ifade ile tüm enerjinin, homojenize ve etkileşime girmeyen elektronik gazdan oluştuğu varsayılır. Bu durumda sistemin toplam enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyoneli şeklinde aşağıdaki gibi yazılır:

$$E^{TF}[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + A_k \int \rho^{5/3}(r) + \int \rho(r)v(r)dr \quad (3.15)$$

Elektromanyetik sistemin tüm enerjisi ilk terimin elektron-elektron etkisi ile oluşur. Bu tür etkileşmenin kaynağı elektrostatik enerjisidir [71].

$$E_{es}[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (3.16)$$

Toplam enerjiyi oluşturan ikinci terim kinetik enerjidir. Elektronik sistemin kinetik enerji terimi şu şekilde ifade edilir:

$$T[\rho(r)] = \int t[\rho(r)] dr \quad (3.17)$$

Burada  $t[\rho(r)]$  ,  $\rho(r)$  yoğunluğu olan etkileşime girmeyen sistemin kinetik enerjisi yoğunluk fonksiyoneli. Fakat  $\rho(r)$  boşlukta yavaşça değişime uğrarsa başka bir ifade ile  $r$  pozisyonundaki elektron kendini  $\rho(r)$  yoğunluğu olan homojen bir ortamın etkisinde olması halinde, bu yaklaşım oldukça iyi sayılır. Bu durumda homojen elektron gazı için kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli,

$$t[\rho(r)] = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} dk \quad (3.18)$$

şeklinde belirtilir. Fermi dalga vektörü aşağıdaki şekilde belirtilir.

$$k_F = [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3} \quad (3.19)$$

Buradan,

$$A_k = \frac{3}{10m} \hbar^2 (3\pi^2)^{2/3} \quad (3.20)$$

olarak kinetik enerji fonksiyoneli,

$$T[\rho(r)] = A_k \int [\rho(r)]^{5/3} dr \quad (3.21)$$

şeklinde belirtilir. Denklem 3.21’de sistemin tüm enerjisinin sonuncu terimi elektronlarla iyonların arasında olan elektrostatik çekimin enerjisi şeklindedir. Bu denklemin sonuncu teriminde olan iyonların yarattığı statik Coulomb potansiyel enerjisi

$$V(r) = - \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{|r - R_a|} \quad (3.22)$$

ile belirtilir. Elektronların sayısı değişmez kabul edildiğinden

$$N = \int \rho(r) dr \quad (3.23)$$

koşulu da göz önüne alındığında  $E[\rho]$  fonksiyoneli varyasyon yöntemi ile minimize edilir.

$$\left\{ E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (3.24)$$

varyasyon alındığı zaman

$$\frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{5}{3} A_k \rho^{2/3}(r) + V_{ext} - \mu = 0 \quad (3.25)$$

Thomas-Fermi eşitliği elde edilir. Thomas-Fermi metodu önemli bir başlangıç olduğu halde, güvenilirliği tam değildir. Sebebi HF metodunda tarif edilen herhangi atomun değiş-tokuş enerjisinin hesaba dahil edilmemesidir. 1930 yılında Paul Dirac Thomas-Fermi yöntemine bir değiş-tokuş enerji ilavesi yapmıştır. TFD yönteminde modelin tüm enerji miktarı elektronların yoğunluk fonksiyonu

$$E^{TFD}[\rho(r)] = E[\rho(r)] - \frac{3}{4} A_l \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (3.26)$$

şeklinde belirtilir [72]. Eşitliğin sağ kısmındaki 2. terimi Paul Dirac değişim için yerleştirmiştir ve  $A_1$  pozitif bir parametredir. Bununla birlikte bu metod birçok uygulamada yeterince doğru sonuçlar vermemektedir. Bunun nedeni daha çok enerjisinin kinetik olarak temsilidir. Bunun dışında elektronların korelasyon durumu ilave edilememiştir. Fakat bu metodun avantajı; 3N serbestlik derecesi olan N adet elektron olarak çok cisim Schrödingerin eşitliğini yazmak yerine yoğunluklu duruma bir tane denklem oluşturmanın kolaylıkla olması nedeniyledir.

### 3.4.2 Hohenberg - Kohn Kuramsal Yaklaşımlar

Geliştirilmiş Yoğunluk Fonksiyonel teorisi Hohenberg ve Kohn makalesiyle 1964 yılında ortaya kondu [73]. Thomas-Fermi yaklaşımı geliştirildi. Hohenberg ve Kohn teoremlerinden önce (sabit iyonlar alanında) hamiltonyenle ifade edilen elektronik sistemi hatırlayalım:

$$H = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^N V_{ext}(r_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.27)$$

Hamiltonyende tanımlanan dış potansiyel aşağıdaki gibidir.

$$V_{ext}(r_i) = - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} \quad (3.28)$$

$Z_a$  yüklü çekirdeklerden kaynağını alan potansiyelin,  $i$ . elektronun üstünde etki gösteren dış potansiyeldir. Temel enerjisinin ve temel durum halinin dalga fonksiyoneli, enerjinin fonksiyonunun  $E[\psi]$  en küçük haliyle ifade edilir.

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (3.29)$$

N tane elektron şeklinde bu modelde, dış potansiyelin  $V_{ext}(r)$ , tümü hamiltonyene

yerleştirilir. Bu yüzden elektron sayısı,  $N$  ve dış potansiyel,  $V_{ext}(r)$ , taban durumunun bütün özelliklerini ifade eder. Yalnız dejenere olmayan taban durumlarını dikkate alı; fakat dejenerelelik hiçbir zorluk çıkarmaz [74]. Çünkü dış potansiyel,  $V_{ext}(r)$ , tüm elektronik özellikleri belirleyen elektronların sayısı ile beraber, bir sistemin tüm temel yapısını belirtir. Yoğunluk,  $\rho(r)$ , ve elektron sayısının,  $N$ , normalizasyon şartıyla

$$N = \int \rho(r) dr \quad (3.30)$$

eşitliğine bağlı olduğuna dikkat etmek gerekir. Elektron sayısı,  $N$ , ve dış potansiyel,  $V_{ext}(r)$ ' in yerini alacak şekilde, ilk Hohenberg Kohn kuramsal yaklaşımı taban parametresi olarak elektronların yoğunluk halinin,  $\rho(r)$ , uygulamasını gerektirir.

Teorem 1: keyfi bir ek sabit ilavesiyle dış potansiyel,  $V_{ext}(r)$ , elektron yoğunluğu tarafından belirleneceğini ifade eder.

Bu sabitin özde hiçbir şeyi değiştirmediğini dikkate almak gerekir. Çünkü  $H$  ve  $H + \text{sabit}$  hamiltonyenli Schrödinger eşitliği tam olarak aynı öz fonksiyonları üretecek ve bütün öz enerjiler, sadece referans çerçevesinde belirlenen, bu sabitin değeri tarafından basitçe yerleri değiştirilecektir. Teoremin alternatif bir formasyonu: Esas olarak, enerjilerden oluşan doğru durağan bir kuantum mekaniksel sistemin her ölçülen değeri sadece taban durumu yoğunluğundan vb. hesaplardan elde edilebilir ve taban durumunun bir fonksiyoneli olarak yazılabilir. Bu teoremin ispatı çelişki sayesinde yapılır.

- a) Tam bir taban durumu yoğunluğuna,  $\rho(r)$ , sahip olduğumuzu varsayalım.
- b) Taban durumunun dejenere olmadığını varsayalım.
- c) Yoğunluk için sırasıyla  $H$  ve  $H'$  açıkça iki farklı hamiltonyeni üreten,  $V_{ext}(r)$  ve  $V_{ext}(r)'$ , iki mümkün dış potansiyel olduğu varsayılır. Hamiltonyenler sırasıyla  $\psi$  ve  $\psi'$  taban durumu için iki farklı dalga fonksiyonunu üretir. Hamiltonyenler



$E_0 = \langle \psi | H | \psi \rangle$  ve  $E_0' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle$  enerjilerine karşılık gelir. Burada dalga fonksiyonlarının  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$  normalize olduğu kabul edilir.

d)  $H$  hamiltonyenli  $\psi$  dalga fonksiyonu için enerjinin beklenen değeri varyasyon teoremine göre her zaman taban durumu enerjisinden daha büyüktür.

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H - H' + H' | \psi' \rangle \\ &= \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H' | \psi' \rangle \\ &= \int \rho(r) [V_{ext}(r) - V_{ext}(r)] dr + E_0' \end{aligned} \quad (3.31)$$

e) Devamı olarak  $H'$  hamiltonyenli  $\psi$  dalga fonksiyonu için enerjinin beklenen değeri hesap edilerek tekrar varyasyon teoremine tatbik edilir,

$$\begin{aligned} E_0' &= \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H' - H + H | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | H' - H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \psi \rangle \\ &= - \int \rho(r) [V_{ext}(r) - V_{ext}(r)] dr + E_0 \end{aligned} \quad (3.32)$$

(3.31) ve (3.32) eşitlikleri taraf tarafa toplanırsa,

$$E_0 + E_0' < E_0' + E_0 \quad (3.33)$$

eşitliğine ulaşılır. Bu çok açık çelişkidir.

Bu nedenle taban durumları için aynı yoğunluğu ( $\rho(r)$ ), belirten iki farklı dış potansiyel ( $V_{ext}(r)$ ), olamaz. Bu nedenle, yoğunluk ( $\rho(r)$ ) elektron sayısını ( $N$ ), dış potansiyeli ( $V_{ext}(r)$ ), yani taban halinin tüm özelliklerini belirler. Örneğin elektronun kinetik enerjisini  $T[\rho(r)]$ , ayrıca elektron-elektron etkileşimleri  $V_{el-el}$

olarak gösterilirse potansiyel enerjisi,  $V[\rho(r)] = V_{el-el}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)]$ , şeklinde belirtilir. Böylece tüm potansiyel enerjisi de,

$$E[\rho(r)] = T[\rho] + V_{el-el}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (3.34)$$

Eşitliğiyle ortaya konur ve dış potansiyel,  $V_{ext}[\rho]$ , dışında kalan bütün fonksiyonlar aşağıda belirtilen eşitlikle gruplandırılabilir.

$$E[\rho(r)] = V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho] = \int \rho(r)V_{ext}(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (3.35)$$

Hohenberg-Kohn fonksiyoneli,  $F_{HK}$ , yalnız yoğunluk göz önüne alınarak işlem yapar ve evrenseldir.  $F_{HK}$  belli şartlarda ele alınan parçacık sisteminden bağımsızdır. Elektronların sayısı ile ilgili bilginin elektronların yoğunluğundan kolayca elde edilebileceği görülür (denklem 3.30). İkinci Hohenberg-Kohn teoremi enerjinin varyasyon ilkesini sağlar.

Teorem 2: Keyfi bir yoğunluk  $\tilde{\rho}(r)$  için öyle ki

$$\tilde{\rho}(r) \geq 0 \text{ ve } \int \tilde{\rho}(r)dr = N, \quad E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (3.36)$$

Burada  $E[\tilde{\rho}]$  enerji fonksiyoneli dir. Diğer bir ifade ile,  $N$  yoğunluk, elektronların gerçek sayısını göstermesi durumunda, bu yoğunlukla hesap edilen tüm enerjinin temel hali hakiki enerji halinden az olamaz ve prensip olarak temel hali yoğunluğu, yalnız yoğunluğu içeren değişim yöntemi ile hesaplanabilir. Bu teoremi kanıtlamak için, önceki teoremde yoğunluğun,  $\tilde{\rho}(r)$ , kendi dış potansiyelini,  $\tilde{V}_{ext}(r)$ , hamiltonyenini,  $\tilde{H}$ , ve dalga fonksiyonunu,  $\tilde{\psi}$ , ile ifade edildiğine dikkat etmek gerekir. Dış potansiyel,  $V_{ext}(r)$ , ile ilgili problemin keyfi bir fonksiyonu olarak dalga fonksiyonunu,  $\tilde{\psi}$ , alınır. Bu nedenle

$$\langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(r)V_{ext}(r)dr + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \quad (3.37)$$

olur [2].

### 3.4.3 Khon-Sham Eşitlikleri

Toplam enerji fonksiyonelinin,  $E[\rho]$ , türevinin alınabileceğini kabul ettiğimiz zaman, taban hali yoğunluğunu gerektiren eşitlik 3.30'un kısıtlaması ve yoğunlukla ilgili eşitlik 3.36'in değişim ilkesi aşağıdaki eşitlikle bağdaşır.

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (3.38)$$

Burada  $\mu$ , gerçek toplam elektron sayısını,  $N$ , sağlayan yoğunluk sınırlamasıyla uyuşan Lagrange değişkenidir. Eşitlik 3.38'de belirtildiği gibi fonksiyonelin türevini hesap ettiğimiz zaman

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (3.39)$$

eşitliği ortaya çıkar.

$F_{HK}[\rho]$ ' nin tam şeklini bilirsek eşitlik 3.38 taban durumu elektron yoğunluğu için tam uygun olur. Daha önce görüldüğü gibi  $F_{HK}[\rho]$  dış potansiyelden,  $V_{ext}(r)$  ayrı olarak belirtilir.  $F_{HK}[\rho]$ , yoğunluğun,  $\rho(r)$ , geniş kapsamlı bir fonksiyonelidir.  $F_{HK}[\rho]$ ' nin belirgin bir şekline sahip olabilirsek bu yöntemi herhangi bir sisteme tatbik edebiliriz. Bununla beraber Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (DFT) hesaplaması eksiksiz olan formlarını elde etmek hala zordur. Bu nedenle  $F_{HK}$  açık bir şekilde nerdeyse hiç yazılamamaktadır.

Etkileşme içinde olmayan elektronlar için  $F_{HK}[\rho] = T[\rho]$  eşittir.  $T[\rho]$ , elektronun kinetik enerjisine uyar ama  $T[\rho]$  fonksiyoneli de bilinmemektedir. Ayrıca herhangi

bir dış potansiyelde etkileşime girmeyen elektronlar için taban hali enerjisi (doğal olarak dış potansiyelin olmaması halinde) dış potansiyel enerjisi sıfır alınıp çözümlenebilir ve etkileşen elektronlar sorunuyla baş etmek için de bu kullanılabilir. Eğer etkileşme olmazsa, kinetik ve harici potansiyelin enerjileri total enerjinin fonksiyonuna katkıda bulunur  $E[\rho]$ .

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (3.40)$$

Sistemin taban halinin tek parçacıklı Schrödinger denklemine uygun olan spin orbitalleriyle bir slater determinantı formuyla yazılabilir.

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(r) \right] \psi_m(r) = \varepsilon_m \psi_m(r) \quad (3.41)$$

Öyleyse taban hali yoğunluğu dolu olma durumları üzerinden bir toplamla

$$\rho(r) = \sum_m^{dolu} |\psi_m(r)|^2 \quad (3.42)$$

denklemleriyle ifade edilir. Normalizasyona N sayıda parçacıkların yoğunluğu uygun hale getirmek için  $\psi_m(r)$  normalize olmalıdır. Böylece taban durumu

$$\sum_m^{dolu} \varepsilon_m = T[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (3.43)$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda etkileşen elektronlar halini hesaba katmalıyız.

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] \quad (3.44)$$

denkleminde belirtilen elektronik etkileşim halleriyle, çok elektronlu bir sistem için eşitlik 3.34'teki enerji fonksiyoneli söz konusu olabilir. Buradaki en sondaki terim yani değiş tokuş korelasyonu, sıralı halde etkileşime girmeyen kinetik enerjinin fonksiyonu olan elektron gazı, Hartree yi ve potansiyeli gösterilen başlangıçtaki 3 adet terimi hariç tutarak gerekli bütün katkılara sahiptir. Yoğunluğa,  $\rho(r)$ , bağlı olan değiş tokuş korelasyon enerjisine,  $E_{xc}$ , şu ana kadar bilinmeyen tüm etkileşim durumlarını dahil edilir; fakat hiçbir yaklaşıklık yapılmaz. Etkileşim halindeki elektron gazı için kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşim halinin yalnız yoğunlukla ilişkili olan iki terimin toplamı şeklinde yazılabileceği belirgin değildir. Bu nedenle yalnız yoğunluğa bağlı ve etkileşim içinde olmayan elektronların kinetik fonksiyoneli ayrı tutularak kinetik enerjinin arta kalan kısmı değiş-tokuş korelasyon enerjisine,  $E_{xc}$ , dahil edilir. Eşitlik 3.44'teki yoğunlukla değiştiği zaman

$$\mu = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} dr' + V_{ext}(r) \quad (3.45)$$

denklemini ortaya çıkar. Bu denklem (3.39) denklemiyle aynı form yapısındadır tek farkı: potansiyel, daha karışık form yapısında olan efektif potansiyel,  $V_{eff}$ , ile yer değiştirmesidir ve

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} dr' \quad (3.46)$$

denkleminle belirtilir. Değişik notasyonlarla efektif potansiyeli,  $V_{eff}$ ,

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_{xc}(r) = V_{Hartree}(r) \quad (3.47)$$

denklemiyle tekrar yazılabilir. Burada

$$V_{Hartree}(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} dr' \quad (3.48)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (3.49)$$

eşitlikleriyle belirtilir. Eşitlik 3.41'a kıyasla

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \psi_m(r) = \varepsilon_m \psi_m(r) \quad (3.50)$$

denklemini sağlanır. Buradan da

$$\sum_m^{dolu} \varepsilon_m = T[\rho] + \int V_{eff}(r) \rho(r) dr \quad (3.51)$$

denklemini elde edilir. (3.47) denkleminin (3.44) denklemine eklenmesiyle

$$\begin{aligned} E[\rho] = T[\rho] + \int [V_{eff}(r) - V_{Hartree}(r) - V_{xc}(r)] \rho(r) dr \\ + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] \end{aligned} \quad (3.52)$$

denklemini elde edilir. Eşitlik 3.51 hesaba katılınca zaman toplam enerji için şu denkleme ulaşılır:

$$E[\rho] = \sum_m^{dolu} \varepsilon_m - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - \int V_{xc}(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho(r)] \quad (3.53)$$

Böylece yoğunluk fonksiyonel gelişimi (3.42, 3.46, 3.50, 3.53) denklemleriyle sağlanmış olur. Bu denklemler ilk önce Kohn ve Sham tarafından geliştirildi [75]. (3.50) denklemi  $\psi_m(r)$  için Kohn-Sham denklemleridir ve  $\psi_m(r)$  Kohn-Sham spin orbitalleridir. Bazen, eşitlik 3.53 yerine, toplam enerji fonksiyonelinin,  $E[\rho]$ , eşdeğeri kabul edilen

$$E[\rho] = \sum_m^{dolu} \int \psi_m^*(r) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_m(r) + \int V_{xc}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] \quad (3.54)$$

denklemini kullanılır.

Yukarıda belirtildiği haliyle değiş tokuş korelasyonun şekli bilinmiyor; ancak bütün sistemler için işe yarayan bu potansiyelin sadece yoğunluk durumunun fonksiyoneli olarak belirtilir. Bu nedenle şu sonuçlar çıkarılabilir:

- Eğer (3.44) denkleminde göre enerji fonksiyonelinin ayrı tutulursa, değiş-tokuş korelasyon enerjisi terimi,  $E_{xc}$ , dış potansiyele bağımlı değildir.
- Enerji fonksiyonelinin minimum olması problemi, (3.43) eşitliğiyle beraber (3.50) Kohn-Sham denklemlerinin kullanılmasıyla oluşturulabilir.
- Hartree Fock teoride ele alınan orbitallerin tersine yoğunluk fonksiyonel teorisindeki Kohn-Sham orbitalleri, gerçek yoğunluğu ortaya çıkarmak için düzenlenen etkileşme içinde olmayan orbitallerin bir setidir ve arkasında hiçbir fiziksel anlamı yoktur.

### 3.4.4 Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli

Yoğunluk fonksiyonel teorisi modelinin başarısı için değiş-tokuş korelasyon potansiyeli,  $V_{xc}$ , çok önemlidir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli, değiş-tokuş korelasyon enerjisinin, (3.49) eşitliğinin fonksiyonel bir türevidir. Homojen bir elektron gazı için değiş-tokuş korelasyon potansiyeli elektron yoğunluğunun değerine bağlıdır. Homojen olmayan bir sistem için değiş tokuş korelasyon potansiyeli sadece yoğunluğun değerine değil aynı zamanda  $r$  noktasına yakın yoğunluğun değişimlerine de bağlıdır ve bu yüzden değiş-tokuş korelasyon potansiyeli, yoğunluğun keyfi basamaktan gradyenleri üzerinden bir açılım olarak yazılabilir.

$$V_{xc}[\rho](r) = V_{xc} [\rho(r), \nabla\rho(r), \nabla(\nabla\rho(r)), \dots] \quad (3.55)$$

Enerji fonksiyonelinin tam olarak bilinmemesiyle birlikte yoğunluk gradyenlerini enerji fonksiyoneline ilave etmek Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin denklemlerinin çözümünü zorlaştırır. Bu ilave özelliği sağlamak için en kolay yöntem,  $r$  noktasında yoğunluğun gradyenine değil, yalnız yoğunluğa bağlı olan değiş-tokuş korelasyon potansiyeline neden olan değiş-tokuş korelasyon enerjisini kabul etmektir. Bu durumda Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation (LDA))

$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (3.56)$$

olarak belirtilir. Burada  $E_{xc}[\rho(r)]$ ,  $\rho(r)$  yoğunluğunda dengeli dağılmış bir gaz gibi elektron bulutunun her partiküle denk gelen değiş tokuş korelasyon enerjisidir. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Y.Y.Y.), dengeli dağılmış bir gaz söz konusu olduğunda eksiksizdir. Bu nedenle Y.Y.Y., elektron yoğunluğu çok hızlı değişmeyen sistemlerde iyi lokal sonuç verir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde, değiş-tokuş enerjisinin aşağıdaki şeklini sağlayan homojen elektron gazının hesaplama türüne bağlı bir terim, çoğunlukla değiş-tokuş etkilerine eklenir.



$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = Cx\rho^{1/3}(r) \quad (3.57)$$

C sabitinin değeri  $C = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$  ' tür.

Spin polarize Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) için, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı bir miktar değişiklik yapılmış olarak yerel spin yoğunluk yaklaşımı (Local Spin Density Approximation (LSDA)) biçiminde çalışır. Bu yüzden (3.56) denkleminin yerine değiş-tokuş korelasyon enerjisi

$$E_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = C_1x \int [\rho^\uparrow{}^{4/3} + \rho^\downarrow{}^{4/3}]dr \quad (3.58)$$

denkleminle sağlanır. Burada  $C_1 = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)$  ile sağlanır ve (3.56) denklemindeki çarpan faktörü uyarınca belirtilir. Bu değer aynı değiş tokuş çiftlenmesindeki gibi bir sonuç vermesi beklenir. Bu yaklaşım yalnız paralel spin çiftleri arasında olan etkileşme hallerini kapsar.

Bu yerel yaklaşımlar dışında yerel olmayan pek çok model tavsiye edilmiştir. Bunun nedeni bazı sistemlerde yoğunluk gradyeninin değerinin yüksek olabilmesidir. Gradyen yüksek olduğu zaman dahi Yerel Yoğunluk Yaklaşımı sıklıkla doğru sonuçlar sağlar. Yoğunluğun konuma göre değişimini hesap eden modeller genellikle Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımları (GGAs) denir. GGAs malzemenin bütün türlerinde Yerel Yoğunluk Yaklaşımı üzerinde geçerli bir sonuç vermez; fakat genelleştirilmiş gradyen yaklaşımları sistemlerin bağ uzunluğu ve toplam enerjisinin hesap edilmesi için yerel yoğunluk modelinden birçok kez daha doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. Perdew ve Wang sayesinde günümüzde GGAs oldukça geniş kullanım alanı bulur [76]. Yerel olmayan değiş-tokuş fonksiyonellerinin biçimleri oldukça kullanışsızdır. Değiş-tokuşa ek olarak değiş-tokuş korelasyon potansiyelinde mevcut dinamik korelasyon etkilerinden (elektronlar arasındaki örtülü Coulomb etkileşmelerinden) kaynaklanan bir katkı

mevcuttur. En gözde modellerden birisi GW modelleridir [77]. GW modeli Feymann' ın diyagram teknikleri ve matematiksel olarak yoğun Green fonksiyonu teorisinin çerçevesi içinde oluşturulmuştur.



## TAM POTANSİYEL YEREL ORBİTAL YÖNTEMİ

---

Fizik, kimya ve malzeme biliminde komplike sistem araştırmalarında bilgisayar simülasyonlarına ihtiyaç gittikçe artmaktadır. Bu simülasyonlar için değişik teoriler kullanılmaktadır. Teorinin zorluğuna ve imkanlar nispetinde araştırılacak sistemlerin boyutları da değişiklik gösterir. Atomların, moleküllerin ve katı, sıvı veya gaz fazlarından meydana gelen sistemlerin yapısal hali klasik mekanikten kuantum mekaniğine kadar değişik yöntemlerle araştırılabilir. Bu değişik seviyedeki teoriler sistemin Hamiltonyeninin ortaya çıkarılması ve hareket denklemleri tamamen kuantum mekaniği ile ifade edilebilmektedir. Bu nedenle probleme göre çok farklı simülasyon yöntemleri vardır. Bunların bir kısmı hızı, bir kısmı da tahmin etme gücü bakımından hassasiyeti nedeniyle tercih edilir. Atom sayısı çok olan kompleks sistemlerin elektronik yapılarını araştırmada yoğunluk fonksiyonel teorisiyle çalışan tam potansiyel yerel orbital (FPLO) programı, geliştirilen metodlardan biridir. DFT, dalga fonksiyonelinin aksine elektronların yoğunluk hallerini kullanarak sonuca ulaşır. Değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli de içerecek şekilde tüm Hamiltonyen elektron yoğunluğuna bağlı olarak sağlanır. Kristal yapıların durumlarının hesaplanmasında önce ideal kristal birim hücresi belirlenir. Periyodik sınır koşulları sayesinde birim hücrenin elektronik yapı hesaplamalarıyla sonsuz kristalin oluşum ve fiziksel özellikleri ortaya konur. FPLO programı [78], kristal sistemlerin elektron yoğunluğunu, elektron enerji bant yapılarını, spin yoğunluklarını, sistemin toplam enerjisini, enerjiyi minimum yapan optimum atomik yapıyı, manyetik özellikleri ve mekanik özellikleri araştırmaya yarar.

Kuantum mekaniğine bağlı yöntemlerdeki gelişmeler, Kohn-Sham teoreminde yoğunluk fonksiyonel teorisiyle katıhal fiziğinin hesaplamalarında büyük ilerleme olduğunu göstermiştir. Bu gelişmeler çok sayıda öz uyumlu bant yapısı

düzenlerinin geliştirilmesi ile meydana geldi. Geçmişteki bilgisayarlar sınırlı olanaklarıyla, makul sayısal sonuçlara izin veren bazı yaklaşımlar sağlıyordu. Bu yaklaşımların bir ortak özelliği, kristal potansiyelinin ortalama alan kavramıyla yaklaşık temsildir. İlk bakışta yeterli gözükmeyen bu yaklaşımlara rağmen, sonuçları, sıkı bağlı yapılarda oldukça yeterlidir. Geliştirilen kodların sayısal doğruluğunun, daha az veya daha fazla bilinmeyen olmasına bağlı olduğuyla ilgili yaygın görüş vardır. Buna rağmen eğer on bin komut satırı ile tamamen bağımsız kodlar ile üretilen toplam enerji hemen hemen çakışırsa bu demektir ki farkedilebilir hatalara sahip olan kodların olasılığı küçük olur.

Kohn-Sham denklemlerinin çözümü için DFT hesaplamalarında ileri yaklaşımlar gereklidir. Kendi içinde tutarlı bu denklemlerin değişik bölümlerine farklı yaklaşılabılır. Elektronik yapı hesaplamaları tam potansiyel yerel orbital minimum bant yapısı kodu ile yapılabilir.

Bu kodun gelişimini kısaca belirtelim. Reinhard Richter ve Bedrich Velicky kimyasal düzensizliğin yüksüz kendi içinde tutarlı koherent potansiyel yaklaşımı (Coherent Potential Approach (CPA)) içinde optimize olmuş Atomik Orbitalerin Doğrusal Kompozisyonu (LCAO: Linear Composition of Atomic Orbitals) koduna uygulanabilir olduğunu gösterdi [79]. Daha gelişmiş ve tamamen yüklü kendi içinde tutarlı CPA versiyonu [80,81] Klaus Koepernik FPLO' ya ekledi. Bu kod aşağıdaki özelliklere sahiptir.

a) Tam potansiyel bir kodtur. Bu metodun potansiyeline hiçbir yapısal yaklaşım uygulanmadığını belirtir. Bu potansiyel, artırılmış küresel yaklaşımı, ASA veya muffin-tin, MT, yaklaşımları ile bilinen sonuçlardaki önceki kusurları ortadan kaldırır.

b) Optimize edilmiş yerel baz fonksiyonlarını kullanan bir kodtur [82]. Nümerik atomik baz fonksiyonları Kohn-Sham orbitallerini genişletmek için baz fonksiyonları olarak kullanılır. Nispeten küçük sayılı baz fonksiyonlarının tamlığı optimize edilmiş baz fonksiyonları tarafından düzeltilir.

c) Sanki potansiyel (pseudopotential) kullanmayan tam elektron kodtur. Bu yöntemin temelleri aşağıda sunulur.

## 4.1. FPLO' nun Temelleri

### 4.1.1. Yerel Orbital Minimum Baz Fonksiyonları Metodu

Periyodik olarak düzenli halde atomları olan sonsuz bir kristal düşünülürse ve dalga fonksiyonu için periyodik sınır şartları seçilirse, elektronlar periyodik bir potansiyelin,  $V(r)=V(r+R)$ , etkisinde kalır.  $R$  bravais örgü vektörüdür ve elektronların Hamiltonyeninin öteleme simetrisi özelliği olduğunu belirtir. Kristalde elektron dalga fonksiyonları aşağıdaki özelliği gösterir.

Teorem (Bloch Teoremi): Bir bravais örgüsünde bütün örgü vektörleri,  $R$ , için periyodik bir potansiyelde,  $V(r+R)=V(r)$  olan tek-elektron Hamiltonyeninin,  $H=-\nabla^2/2+V(r)$ , özfonksiyonları,  $\psi_{kn}(r)$ , bir düzlem dalga ile örgünün periyodik özelliği olan fonksiyonun çarpımı şeklinde verilir.

$$\psi_{nk}(r) = e^{ikr} u_{nk}(r) \quad (4.1)$$

Burada tüm  $R$ , örgü sabitleri için,

$$u_{nk}(r + R) = u_{nk}(r) \quad (4.2)$$

koşulu sağlanır. Eşitlik 4.2 koşulu Eşitlik 4.1'de yerine yazılırsa ve sınır şartından dolayı,  $R=\sum_i a_i L_i$  denklemde yerine konursa,

$$\psi_{nk}\left(r + \sum_i a_i L_i\right) = \psi_{nk}(r) \quad (4.3)$$

sağlanır. Burada  $a_i$ , Bravais örgünün  $i$ . baz fonksiyonları vektörüdür ve  $L_i$  ise  $a_i$ , boyunca hücrelerin sayısıdır. İzinli  $k$  noktaları,

$$k = \sum_i \left( \frac{2\pi m_i}{L_i} \bmod 2\pi \right) k_i^0 \quad (4.4)$$

ile ifade edilir. Burada  $m_i$ ,  $0 < m_i < L_i$ , tamsayıdır ve  $k_i^0$   $k_i^0$ .  $a_j = 2\pi\delta_{ij}$  ' a uyan ters örgü uzayında basis vektördür.

Yerel orbitallerin minimum baz fonksiyonları metoduna Bloch durumları,  $\psi_{kn}(r)$ , için iyi bilinen bir ansatz dan başlanır.

$$\Psi_{kn}(r) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{RSL} \phi_{sL}(r - R - s) C_{LS, kn} e^{ik(R+s)} \quad (4.5)$$

Kristalin Kohn-Sham dalga fonksiyonu metodunda kullanılan baz fonksiyonları,  $\Phi_{sL}$ , örgü vektörü,  $R$ , tarafından belirtilen birim hücrede  $s$  örgü noktalarında konumlanan yerel orbitallerdir. Baz fonksiyonları, bir atom benzeri Schrödinger denkleminin çözümleridir ve atomik kuantum sayılarının,  $L = \{\rho, l, m\}$ , bir tam setiyle belirtilirler. Burada  $\rho$ : temel kuantum sayısı,  $l$  açısız kuantum sayısı,  $m$ : manyetik kuantum sayısıdır.

Bu keyfi fonksiyonu Kohn-Sham denkleminin içine yerleştirildiğinde hem sol taraftan hemde sağ taraftan  $\langle 0s'L'r \rangle$  ile çarpıp integral alındığında baz fonksiyonları ortogonal olmadığı için çözülecek olan seküler denklemi için,

$$HC = SC\epsilon \quad (4.6)$$

olarak sonuçlanır. Hamiltonyen ve örtüşme matrisleri,

$$H_{s'L',sL} = \sum_R \langle 0s'L' | \hat{H} | RsL \rangle e^{ik(R+s-s')} \quad (4.7)$$

$$H_{s'L',sL} = \sum_R \langle 0s'L' | RsL \rangle e^{ik(R+s-s')} \quad (4.8)$$

yukarıdaki denklemlere göre belirtilir. Gereksiz büyük matris çözümlemelerinden sakınmak için yerel baz fonksiyonları ikiye ayrılır: Kor durumlar,  $\Phi_{sLc}$ , ve değerlik durumlar,  $\Phi_{sLv}$ . Kor olanlar,

$$\langle R's'L'_c | R s L_c \rangle = \delta_{cc'} \delta_{RR'} \delta_{ss'} \quad (4.9)$$

ile belirtilir. Bu şart oluşturulursa, kor durumlar eksiksiz bir dönüşüm ile baz fonksiyonlarından ayrılabilir. Başlangıçta örtüşme matrisi ayrıştırılmalıdır.

$$S = \begin{pmatrix} S_{cc} & S_{cv} \\ S_{vc} & S_{vv} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ S_{vc} & S_{vv}^L \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & S_{cv} \\ 0 & S_{vv}^R \end{pmatrix} = S^L S^R \quad (4.10)$$

Burada sol ve sağ üçgen matrisler,  $S_{vv}^L$  ve  $S_{vv}^R$

$$S_{vv}^L S_{vv}^R = S_{vv} - S_{vc} S_{cv} \quad (4.11)$$

ile belirtilen eşitliğe uyar. Sonrada kor durumların tanımından,

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_c & \epsilon_c S_{cv} \\ S_{vc} \epsilon_c & H_{vv} \end{pmatrix}, \quad \epsilon_c = \text{diag}(\dots, \epsilon_{vc}, \dots) \quad (4.12)$$

denklemleri oluşur. Sürekli kullanılan bir eşitlik tekrarlanarak

$$(S^L)^{-1} H (S^R)^{-1} (S^R C) = (S^R C) E \quad (4.13)$$

denklemini sağlanır. (4.12) ile belirtilen H matrisini eşitlik (4.13) te yazarak

$$\tilde{H}_{vv} \tilde{C}_{vv} = \tilde{C}_{vv} E_{vv} \quad (4.14)$$

sağlanır. Sonrada (4.14) denkleminin çözülmesiyle

$$\tilde{H}_{vv} = (S_{vv}^L)^{-1} (H_{vv} - S_{vc} H_{cc} S_{cv}) (S_{vv}^R)^{-1} \quad (4.15)$$

ve

$$C = \begin{pmatrix} 1 & -S_{cv}(S_{vv}^R)^{-1}\tilde{C}_{vv} \\ 0 & (S_{vv}^R)^{-1}\tilde{C}_{vv} \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

denklemleri sağlanır. Kor durumlar için ortogonallik koşulu iterasyonlar (tekrarlama yöntemi) sırasında kontrol edilir ve bu şekilde yanlışlar yada hata mesajları görüntülenir.

#### 4.1.2. Baz Fonksiyonlarının Optimizasyonu

Bu yöntemin önemli olan özelliği, baz fonksiyonları tekrarlama yöntemi kullanılarak yeniden ayarlanabilir ve tekrarlama yöntemi sırasında en iyi hale getirilir. Kor durumlar, site merkezi  $s$  civarında ortalama küresel kristal potansiyelli olan  $v_s^{at}$  lı

$$(\hat{t} + v_s^{at})\phi_{sLc} = \phi_{sLc}\varepsilon_{sLc} \quad (4.17)$$

denklemine uyar. En sondaki tanım, kor orbitallerin bir Bloch toplamı ve ilgili kor özdeğerlerin,  $\varepsilon_{sLc}$ , doğru kristal Hamiltonyenin çözümü için çok iyi yaklaşımlar olduğu kesindir.

Aksine, değerlik orbitalleri,  $r_{sLv} = (r_{nn}(s)\chi_{0Lv}/2)^{3/2}$  ile aşağıdaki formda belirtilir:

$$\left( \hat{t} + v_s^{at} + \left( \frac{r}{r_{sLv}} \right)^4 \right) \phi_{sLv} = \phi_{sLv}\varepsilon_{sLv} \quad (4.18)$$

Burada  $r_{nn}$  en yakın komşu uzaklığıdır ve  $\chi_{0Lv}$  boyutsuz sıkıştırma değişkenidir.  $r_{sLv}$ ' nin görüldüğü haliyle ölçeklenmesi tuhaf olsa da boş bir örgü için doğru değişkendir.

Sınırlama potansiyelin etkisi, değerlik orbitallerinin uzun orbital kuyruklarını sıkıştırmaktır. Üstel potansiyel kor bölgesinde orbital üzerinde etkisi küçüktür. Halbuki çekirdekten çok uzakta, orbitaller, sınırlama potansiyeli olmaksızın çözümleri karşılaştırılırsa büyük değişime uğrarlar.



Genellikle değerlik orbitalleri sadece  $v_s^{at}$  potansiyelinde serbest haldedirler. Değerlik orbital sınırlamasının daha önemli bir tesiri, orbital rezonans enerjilerinin, orbitallerin optimum eğriliğini sağlayan bant merkezinin yakınına gelene kadar yükseltilmesidir.

Sıkıştırma değişkenleri,  $\chi_0$ , değerlik özdeğerlerinin baz fonksiyonlarının yayılmasıyla toplam enerjiye girer. Bu yüzden, baz fonksiyonları seti eksik oldukça, toplam enerji sıkıştırma değişkenine,  $\chi_0$ , bağlıdır. FPLO baz fonksiyonları hareket tarzının en önemli özelliği, toplam enerji sıkıştırma değişkeni grubu ile minimize olmasıdır. Sonuçta, FPLO sabit bir baz fonksiyonları düzeni değildir.

Kendi içersinde tutarlı olan hesaplamalarda baz fonksiyonları, güç teoremine benzeyen ilişkilerin uygulanmasıyla en iyi sıkıştırma değişkeni,  $\chi_0$ , setine uyar.  $\partial_{\chi_0} N = \int \partial_{\chi_0} (r) dr \equiv 0$  kullanılmasıyla

$$\partial_{\chi_0} E^{top} = \sum_{kn}^{\varepsilon_F} \partial_{\chi_0} \varepsilon_{k,n} - \int n(r) \partial_{\chi_0} V^{kr}(r) dr \quad (4.19)$$

denklemini ispat edilebilir. Eğer baz orbitaller eksiksiz bir set olursa 4.19 denkleminin sağ tarafının tüm  $\chi$  değerleri eksiksiz olarak sıfır olunca sorun kalmaz. İkincisi durumun açık olmamasından dolayı, sıkıştırma değişkenlerinin hesaplamaları için matris eşitliklerini yok etmek ve top  $\partial_{\chi_0} E^{top}$  sağlanmalıdır. Sıkıştırma değişkenleri, her bir iterasyon (tekrarlama yöntemi) adımımda Kohn-Sham eşitlikleriyle eş zamanlı olacak şekilde çözülür. Bu yöntem çok verimli hale gelince sorun kalmaz. Genel bir kural, sıkıştırma değişkeni,  $\chi_0$ , için başlangıçtaki değerine bağlı bir şekilde, baz fonksiyonlarının optimizasyon ile yapılan hesaplamada, baz fonksiyonlarının optimizasyonsuz yapılan hesaplamasından daha fazla iterasyon yapar.

#### 4.1.3. Yoğunluk ve Potansiyelin Temsili

Yoğunluk ve potansiyel hesaplamasının ayrıntılı açıklamalarını Klaus Koepernik ve Helmut Eschrig 1999 yılında yayınladılar [78]. Ortogonal olmayan bir yerel baz

fonksiyonları metodunda (spin) yoğunluk, net ve örtüşme katkılarını içerir. Birinci terimler aynı konumdan baz fonksiyonların çarpımlarına sahiptir. Sonuncu terimler farklı sitelerden baz fonksiyonların çarpımlarını içerir. Bu terimler açıklanan ayrıştırma tekniği uygulanarak site merkezli katklara bölünür. Sonuçta toplam yoğunluk, küresel harmoniklerin temsil edilmesinde site yoğunluklarının bir örgü toplamı şeklinde sağlanır.

$$n(r) = \sum_{Rs,lm} n_{s,lm} (|r - R - s|) Y_{lm}(r - R - s) \quad (4.20)$$

Kullanılan maksimum l numaraları (lmaks=3' ün durumlarından yapılmasıyla) net katklar için 6' dır ve örtüşme katkları için ise 12' dir.

Hartree potansiyeli tüm çok kutuplu faktörlere uygulanan Ewald' ın metodundan yararlanarak değerlendirilir. Sonuçta değiş-tokuş (xc) potansiyeli tam olarak aynı şekilde bölünür ve kristal potansiyeline yerel katklar küresel harmoniklere genişletili

### 5.1 Giriş

Bu tezde  $Ti_2CoZ$  ( $Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb$ ) ve  $Ti_2QSi$  ( $Q=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) Heusler alaşımlarının Heusler bileşiklerinin  $L2_1$  ve XA yapılarının her bir alaşımın taban durumlarına karşılık gelen örgü sabitlerini, elektronik ve manyetik özelliklerini teorik olarak inceledik. Yaptığımız çalışmada, ilk kural elektronik bant yapısı hesaplamaları için FPLO kullanılmıştır [100]. Değişim korelasyon potansiyeli olarak, deneylerle belirlenmiş manyetik özellikleri olan Heusler bileşikleri için doğru sonuçlar ürettiği bilinen Perdew-Burke-Ernzerhof [101] tarafından parametrize edilen genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) kullanıldı [97,102]. Bütün hesaplamalarda toplam enerji Hartree biriminde bulundu daha sonra eV birimine çevrildi. Karşılıklı uzaydaki integraller için Monkhorst-Pack şemasına uyan yoğun bir  $20 \times 20 \times 20$  k-noktalı set kullanıldı [103].

İncelenen Heusler alaşımının bileşenlerinin herbiri için ilk manyetik moment değerleri girilir. Hesaplamalar sonucunda manyetizma türleri arasında taban durumunda olan tespit edilir.

Örnek olarak  $Ti_2YZ$ 'yi ele alalım

- a)  $Ti_1$  ,  $Ti_2$  ve Y elementlerin manyetik momentleri paralel ve pozitif ise **ferromanyetik (FM)** özellik gösterir.
- b)  $Ti_1$  ve  $Ti_2$ 'nin momentleri aynı değerde anti paralel ise **antiferromanyetik (AFM)** özellik gösterir.
- c) Eğer hepsinin manyetik moment değerleri 0 ise **nonmanyetik (NM)** özellik gösterir.
- d) Ferrimanyetizma olarak 3 olasılık şöyledir:

1) Ti1 ve Y'nin momentleri paralel, Ti2'nin manyetik momenti anti paralel ise ferrimanyetik1 (FiM1) özellik gösterir.

2) Ti2 ve Y'nin momentleri paralel, Ti1'nin manyetik momenti anti paralel ise ferrimanyetik2 (FiM2) özellik gösterir.

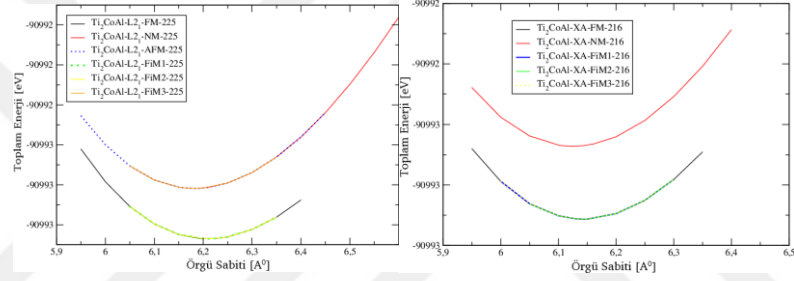
3) Ti1 ve T2'nin momentleri paralel, Y'nin manyetik momenti anti paralel ise ferrimanyetik3 (FiM3) özellik gösterir.

## 5.2 İncelenen Heusler Alaşımlarının $L2_1$ ve XA' daki Taban Durumları ve Manyetik Momentleri

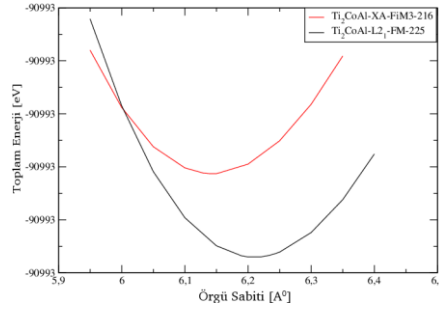
$Ti_2CoZ$  (  $Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb$ ) ve  $Ti_2QSi$  (  $Q=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) Heusler alaşımlarının  $L2_1$  ve XA yapısı için örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerji grafikleri ayrı ayrı çizildi. Çizilen grafikler göz önünde bulundurarak  $L2_1$  ve XA yapısının taban durumlarını karşılaştıran grafikler gösterilmiştir

$L2_1$  ve XA yapısı için alaşımları oluşturan bileşenlerinin örgü sabitleri, manyetik momentleri, toplam manyetik momentleri ve manyetik fazları tablolar halinde gösterilmiştir.  $L2_1$  yapıdaki bütün alaşımlarda Ti1 ve Ti2'nin manyetik momentleri eşit değerdedir. Bunun sebebi aynı manyetik çevreye sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

L2<sub>1</sub> yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> ve Co'nın manyetik momentleri birbirine paralel ve pozitifdir. XA yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> manyetik momentleri paralel Co'nın onlara antiparaleldir şekil 5.1'de gösterildi. L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoAl alaşımasının taban durumu sırasıyla ferromanyetik ve ferrimanyetik<sup>3</sup> olarak bulundu şekil 5.1'de gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı Ti<sub>2</sub>CoAl'un L2<sub>1</sub> yapıda taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.2'de gösterildi. Tablo 5.1'de görüldüğü üzere L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoAl'un örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 6.21 Å , 6.14 Å ve 2.000 μB, 2.000 μB olarak hesaplandı. Ti'lar için [Ar] 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>, Co için [Ar] 3d<sup>7</sup> 4s<sup>2</sup> ve Al için [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>1</sup> elektron dizilimlerine sahiptir. SP kuralı çerçevesinde Z<sub>t</sub> değeri 20'dir. M<sub>t</sub>=Z<sub>t</sub>-18 formülüne göre de toplam manyetik moment 2 μB bulunur, SP kuralına uymaktadır.



**Şekil 5.1** L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoAl alaışımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri

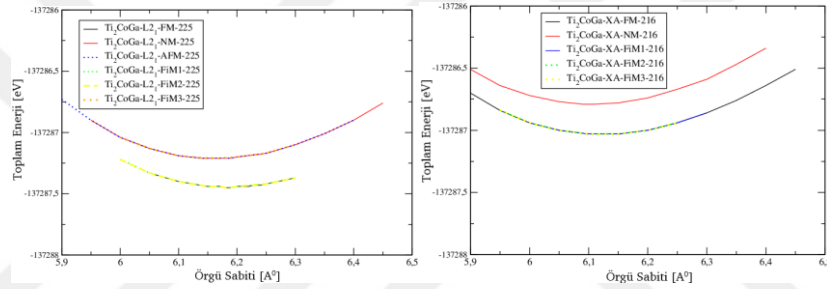


**Şekil 5.2** Ti<sub>2</sub>CoAl alaışımının L2<sub>1</sub> – XA taban durum karşılaştırma grafiği

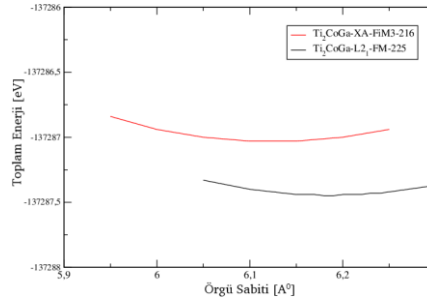
| Alaışım              | Yapı            | a(Å) | M <sub>Ti1</sub> (μB) | M <sub>Ti2</sub> (μB) | M <sub>Co</sub> (μB) | M <sub>Al</sub> (μB) | M <sub>Toplam</sub> | Manyetizma Türü |
|----------------------|-----------------|------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| Ti <sub>2</sub> CoAl | L2 <sub>1</sub> | 6.21 | 0.275                 | 0.275                 | 1.404                | 0.046                | 2.000               | FM              |
| Ti <sub>2</sub> CoAl | XA              | 6.14 | 1.496                 | 0.801                 | -0.230               | -0.067               | 2.000               | FİM3            |

**Tablo 5.1** L2<sub>1</sub> ve XA Ti<sub>2</sub>CoAl alaışımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri

L2<sub>1</sub> yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> ve Co'nın manyetik momentleri birbirine paralel ve pozitifdir. XA yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> manyetik momentleri paralel Co'nun onlara antiparaleldir. L2<sub>1</sub> ve XA'da Ti<sub>2</sub>CoGa alaşımının taban durumu sırasıyla ferromanyetik ve ferrimanyetik 3 olarak bulundu şekil 5.3'de gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı Ti<sub>2</sub>CoGa'un L2<sub>1</sub> yapıda taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.4'de gösterildi. Tablo 5.2'de görüldüğü üzere L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoGa'un örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 6.18 Å, 6.12 Å ve 1.998 μB, 2.000 μB olarak hesaplandı. Ti'lar için [Ar] 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>, Co için [Ar] 3d<sup>7</sup> 4s<sup>2</sup> ve Ga için [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>1</sup> elektron dizilimlerine sahiptir. SP kuralı çerçevesinde Z<sub>t</sub> değeri 20'dir. M<sub>t</sub>=Z<sub>t</sub>-18 formülüne göre de toplam manyetik moment 2 μB bulunur, SP kuralına uymaktadır.



**Şekil 5.3** L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoGa alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri

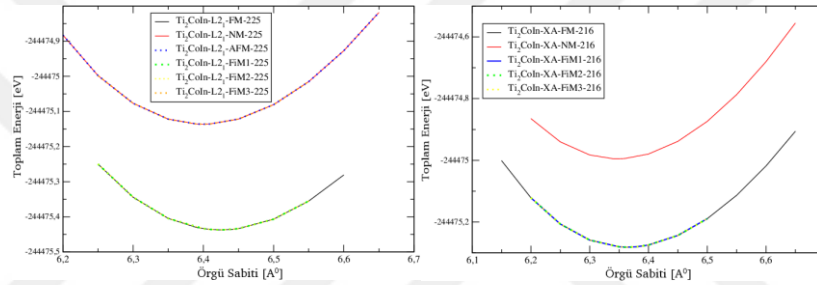


**Şekil 5.4** Ti<sub>2</sub>CoGa alaşımının L2<sub>1</sub> – XA taban durum karşılaştırma grafiği

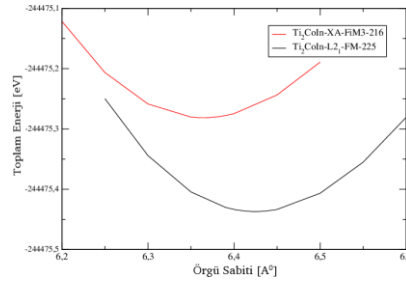
| Alaşım               | Yapı            | a(Å) | M <sub>Ti1</sub> (μB) | M <sub>Ti2</sub> (μB) | M <sub>Co</sub> (μB) | M <sub>Ga</sub> (μB) | M <sub>Toplam</sub> | Manyetizma Türü |
|----------------------|-----------------|------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| Ti <sub>2</sub> CoGa | L2 <sub>1</sub> | 6.18 | 0.269                 | 0.269                 | 1.407                | 0.053                | 1.998               | FM              |
| Ti <sub>2</sub> CoGa | XA              | 6.12 | 1.455                 | 0.878                 | -0.241               | -0.092               | 2.000               | FIM3            |

**Tablo 5.2** L2<sub>1</sub> ve XA Ti<sub>2</sub>CoGa alaşımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri

L<sub>21</sub> yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> ve Co'nın manyetik momentleri birbirine paralel ve pozitifdir, XA yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> manyetik momentleri paralel Co'nın onlara antiparaleldir. L<sub>21</sub> ve XA'da Ti<sub>2</sub>CoIn alaışımının taban durumu sırasıyla ferromanyetik ve ferrimanyetik 3 olarak bulundu şekil 5.5'de gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı Ti<sub>2</sub>CoIn'un L<sub>21</sub> yapıda taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.6'de gösterildi. Tablo 5.3'de görüldüğü üzere L<sub>21</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoIn'un örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 6.42 Å , 6.36 Å ve 2.002 μB , 2.000 μB olarak hesaplandı. Ti'lar için [Ar] 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>, Co için [Ar] 3d<sup>7</sup> 4s<sup>2</sup> ve In için [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>1</sup> elektron dizilimlerine sahiptir. SP kuralı çerçevesinde Z<sub>t</sub> değeri 20'dir. M<sub>t</sub>=Z<sub>t</sub>-18 formülüne göre de toplam manyetik moment 2 μB bulunur, SP kuralına uymaktadır.



**Şekil 5.5** L<sub>21</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoIn alaışımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri

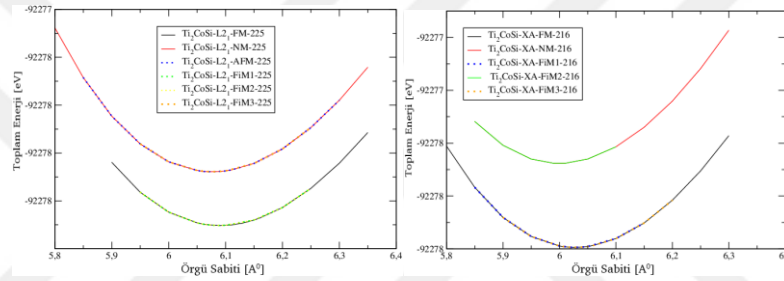


**Şekil 5.6** Ti<sub>2</sub>CoIn alaışımının L<sub>21</sub> – XA taban durum karşılaştırma grafiği

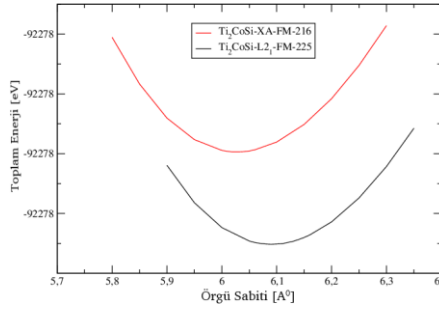
| Alaışım              | Yapı            | a(Å) | M <sub>Ti1</sub> (μB) | M <sub>Ti2</sub> (μB) | M <sub>Co</sub> (μB) | M <sub>In</sub> (μB) | M <sub>Toplam</sub> | Manyetizma Türü |
|----------------------|-----------------|------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| Ti <sub>2</sub> CoIn | L <sub>21</sub> | 6.42 | 0.227                 | 0.227                 | 1.502                | 0.046                | 2.002               | FM              |
| Ti <sub>2</sub> CoIn | XA              | 6.36 | 1.537                 | 1.002                 | -0.420               | -0.119               | 2.000               | FİM3            |

**Tablo 5.3** L<sub>21</sub> ve XA Ti<sub>2</sub>CoIn alaışımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri

L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> ve Co'nın manyetik momentleri birbirine paralel ve pozitifdir. L2<sub>1</sub> ve XA'da Ti<sub>2</sub>CoSi alaşımının taban durumu sırasıyla ferromanyetik ve ferromanyetik olarak bulundu şekil 5.7'de gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı Ti<sub>2</sub>CoSi'nin L2<sub>1</sub> yapıda taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.8'de gösterildi. Tablo 5.4'de görüldüğü üzere L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoSi'nin örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 6.09 Å, 6.03 Å ve 2.553 μB, 3.000 μB olarak hesaplandı. Ti'lar için [Ar] 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>, Co için [Ar] 3d<sup>7</sup> 4s<sup>2</sup> ve Si için [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>2</sup> elektron dizilimlerine sahiptir. SP kuralı çerçevesinde Z<sub>t</sub> değeri 21'dir. M<sub>t</sub>=Z<sub>t</sub> -18 formülüne göre de toplam manyetik moment 3 μB bulunur, SP kuralı L2<sub>1</sub> yapısı için uymamakta XA yapısı için uymaktadır.



**Şekil 5.7** L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoSi alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri



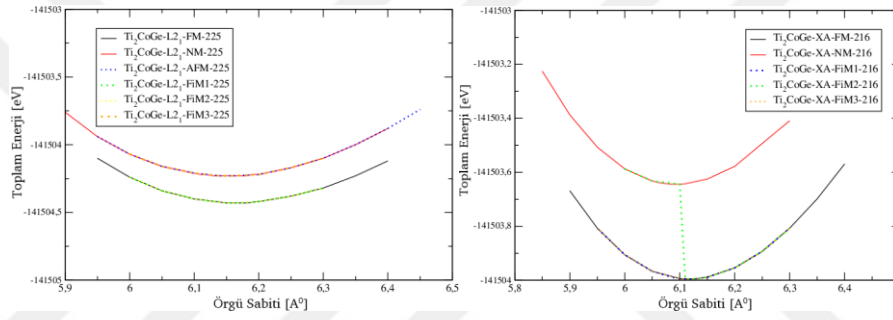
**Şekil 5.8** Ti<sub>2</sub>CoSi alaşımının L2<sub>1</sub> – XA tabandurum karşılaştırma grafiği

| Alaşım               | Yapı            | a(Å) | M <sub>Ti1</sub> (μB) | M <sub>Ti2</sub> (μB) | M <sub>Co</sub> (μB) | M <sub>Si</sub> (μB) | M <sub>Toplam</sub> | Manyetizma Türü |
|----------------------|-----------------|------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| Ti <sub>2</sub> CoSi | L2 <sub>1</sub> | 6.09 | 0.566                 | 0.566                 | 1.337                | 0.083                | 2.553               | FM              |
| Ti <sub>2</sub> CoSi | XA              | 6.03 | 1.802                 | 0.870                 | 0.351                | -0.018               | 3.000               | FM              |

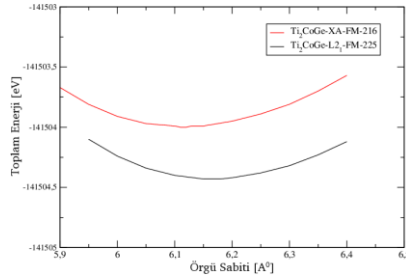
**Tablo 5.4** L2<sub>1</sub> ve XA Ti<sub>2</sub>CoSi alaşımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri



L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> ve Co'nın manyetik momentleri birbirine paralel ve pozitifdir. L2<sub>1</sub> ve XA'da Ti<sub>2</sub>CoGe alaşımının taban durumu sırasıyla ferromanyetik ve ferromanyetik olarak bulundu şekil 5.9'da gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı Ti<sub>2</sub>CoGe'un L2<sub>1</sub> yapıda taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.10'da gösterildi. Tablo 5.5'de görüldüğü üzere L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoGe'un örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 6.16 Å, 6.12 Å ve 2.420 μB, 3.000 μB olarak hesaplandı. Ti'lar için [Ar] 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>, Co için [Ar] 3d<sup>7</sup> 4s<sup>2</sup> ve Ge için [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>2</sup> elektron dizilimlerine sahiptir. SP kuralı çerçevesinde Z<sub>t</sub> değeri 21'dir. M<sub>t</sub>=Z<sub>t</sub>-18 formülüne göre de toplam manyetik moment 3 μB bulunur, SP kuralı L2<sub>1</sub> yapısı için uymamakta XA yapısı için uymaktadır.



**Şekil 5.9** L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoGe alaşımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri

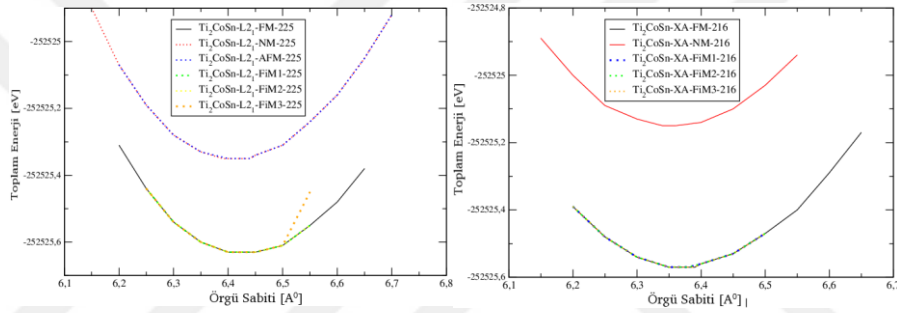


**Şekil 5.10** Ti<sub>2</sub>CoGe alaşımının L2<sub>1</sub> – XA taban durum karşılaştırma grafiği

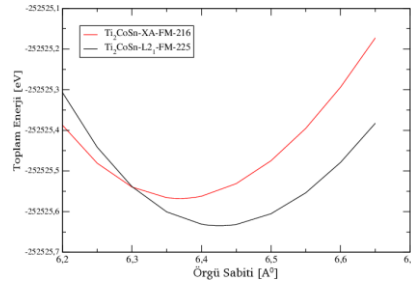
| Alaşım               | Yapı            | a(Å) | M <sub>Ti1</sub> (μB) | M <sub>Ti2</sub> (μB) | M <sub>Co</sub> (μB) | M <sub>Ge</sub> (μB) | M <sub>Toplam</sub> | Manyetizma Türü |
|----------------------|-----------------|------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| Ti <sub>2</sub> CoGe | L2 <sub>1</sub> | 6.16 | 0.563                 | 0.563                 | 1.279                | 0.016                | 2.420               | FM              |
| Ti <sub>2</sub> CoGe | XA              | 6.12 | 1.825                 | 0.921                 | 0.363                | -0.109               | 3.000               | FM              |

**Tablo 5.5** L2<sub>1</sub> ve XA Ti<sub>2</sub>CoGe alaşımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri

L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> ve Co'nın manyetik momentleri birbirine paralel ve pozitifdir. L2<sub>1</sub> ve XA'da Ti<sub>2</sub>CoSn alaşımasının taban durumu sırasıyla ferromanyetik ve ferromanyetik olarak bulundu şekil 5.11'da gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı Ti<sub>2</sub>CoSn'un L2<sub>1</sub> yapıda taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.12'da gösterildi. Tablo 5.6'de görüldüğü üzere L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoSn'un örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 6.43 Å, 6.37 Å ve 2.747 μB, 3.000 μB olarak hesaplandı. Ti'lar için [Ar] 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>, Co için [Ar] 3d<sup>7</sup> 4s<sup>2</sup> ve Sn için [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>2</sup> elektron dizilimlerine sahiptir. SP kuralı çerçevesinde Z<sub>t</sub> değeri 21'dir. M<sub>t</sub>=Z<sub>t</sub> -18 formülüne göre de toplam manyetik moment 3 μB bulunur, SP kuralı L2<sub>1</sub> yapısı için uymamakta XA yapısı için uymaktadır.



**Şekil 5.11** L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoSn alaışımının toplam enerji – örgü sabit grafikleri

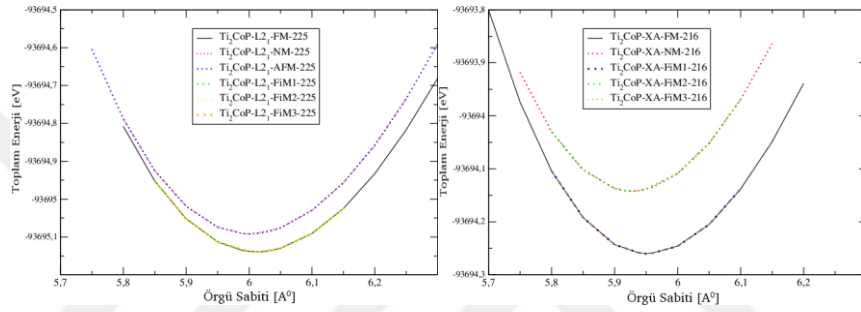


**Şekil 5.12** Ti<sub>2</sub>CoSn alaışımının L2<sub>1</sub> – XA taban durum karşılaştırma grafiği

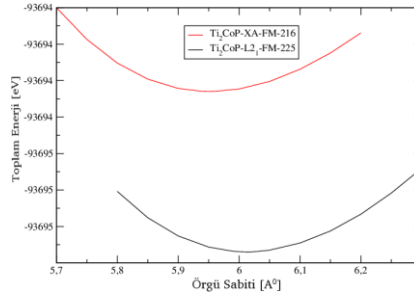
| Alaşım               | Yapı            | a(Å) | M <sub>Ti1</sub> (μB) | M <sub>Ti2</sub> (μB) | M <sub>Co</sub> (μB) | M <sub>Sn</sub> (μB) | M <sub>Toplam</sub> | Manyetizma Türü |
|----------------------|-----------------|------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| Ti <sub>2</sub> CoSn | L2 <sub>1</sub> | 6.43 | 0.644                 | 0.644                 | 1.442                | 0.017                | 2.747               | FM              |
| Ti <sub>2</sub> CoSn | XA              | 6.37 | 1.848                 | 0.942                 | 0.312                | -0.101               | 3.000               | FM              |

**Tablo 5.6** L2<sub>1</sub> ve XA Ti<sub>2</sub>CoSn alaışımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri

L<sub>21</sub> ve XA yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> ve Co'nın manyetik momentleri birbirine paralel ve pozitifdir. L<sub>21</sub> ve XA'da Ti<sub>2</sub>CoP alaşımının taban durumu sarısıyla ferromanyetik ve ferromanyetik olarak bulundu şekil 5.13'da gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı Ti<sub>2</sub>CoP'un L<sub>21</sub> yapıda taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.14'da gösterildi. Tablo 5.7'de görüldüğü üzere L<sub>21</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoP'un örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 6.01 Å, 5.95 Å ve 1.767 μB, 2.185 μB olarak hesaplandı. Ti'lar için [Ar] 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>, Co için [Ar] 3d<sup>7</sup> 4s<sup>2</sup> ve P için [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>3</sup> elektron dizilimlerine sahiptir. SP kuralı çerçevesinde Z<sub>t</sub> değeri 22'dir. M<sub>t</sub>=Z<sub>t</sub> -18 formülüne göre de toplam manyetik moment 4 μB bulunur, SP kuralı her iki yapı için uymuyor.



Şekil 5.13 L<sub>21</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoP alaşımının toplam enerji – örgü sabit grafikleri

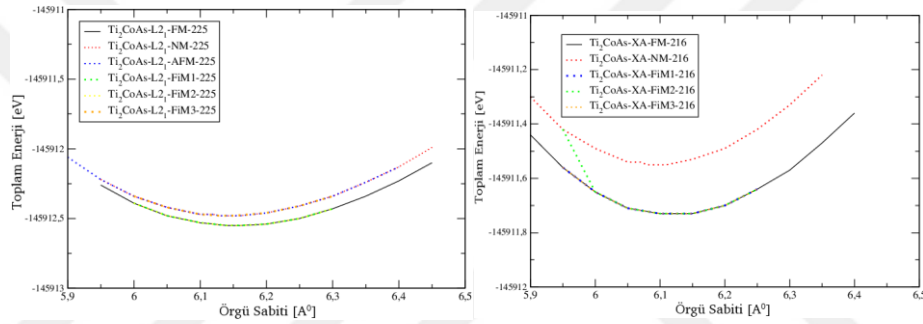


Şekil 5.14 Ti<sub>2</sub>CoP alaşımının L<sub>21</sub> – XA taban durum karşılaştırma grafiği

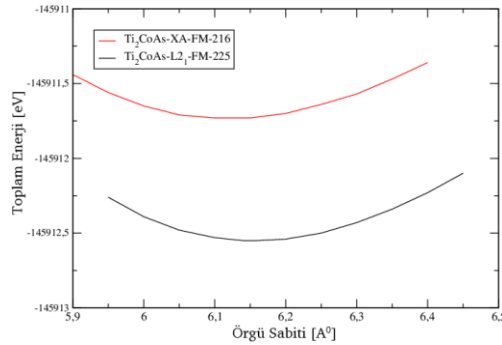
| Alaşım              | Yapı            | a(Å) | M <sub>Ti1</sub> (μB) | M <sub>Ti2</sub> (μB) | M <sub>Co</sub> (μB) | M <sub>P</sub> (μB) | M <sub>Toplam</sub> | Manyetizma Türü |
|---------------------|-----------------|------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| Ti <sub>2</sub> CoP | L <sub>21</sub> | 6.01 | 0.365                 | 0.365                 | 0.996                | 0.041               | 1.767               | FM              |
| Ti <sub>2</sub> CoP | XA              | 5.95 | 1.257                 | 0.552                 | 0.411                | -0.035              | 2.185               | FM              |

Tablo 5.7 L<sub>21</sub> ve XA Ti<sub>2</sub>CoP alaşımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri

L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> ve Co'nın manyetik momentleri birbirine paralel ve pozitifdir. L2<sub>1</sub> ve XA'da Ti<sub>2</sub>CoAs alaışımının taban durumu sırasıyla ferromanyetik ve ferromanyetik olarak bulundu şekil 5.15'de gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı Ti<sub>2</sub>CoAs'in L2<sub>1</sub> yapıda daha taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.16'da gösterildi. Tablo 5.8'de görüldüğü üzere L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoAs'in örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 6.15 Å, 6.12 Å ve 1.994<sub>μB</sub>, 2.379<sub>μB</sub> olarak hesaplandı. Ti'lar için [Ar] 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>, Co için [Ar] 3d<sup>7</sup> 4s<sup>2</sup> ve As için [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>3</sup> elektron dizilimlerine sahiptir. SP kuralı çerçevesinde Z<sub>t</sub> değeri 22'dir. M<sub>t</sub>=Z<sub>t</sub> -18 formülüne göre de toplam manyetik moment 4 <sub>μB</sub> bulunur, SP kuralı her iki yapı için uymuyor.



Şekil 5.15 L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoAs alaışımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri

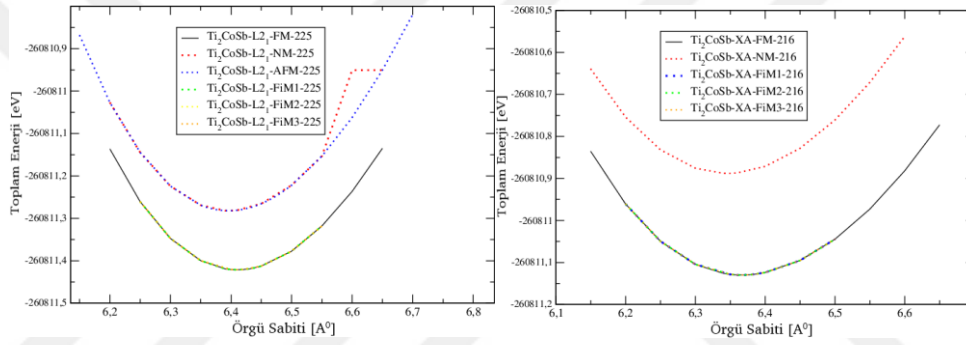


Şekil 5.16 Ti<sub>2</sub>CoAs alaışımının L2<sub>1</sub> – XA taban durum karşılaştırma grafiği

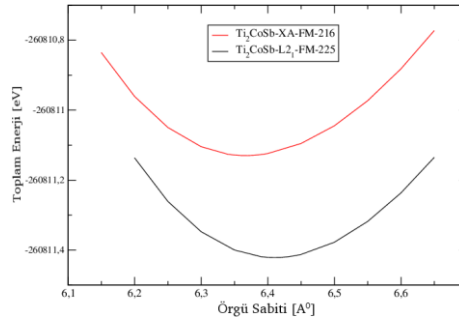
| Alaışım              | Yapı            | a(Å) | M <sub>Ti1</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Ti2</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Co</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>As</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Toplam</sub> | Manyetizma Türü |
|----------------------|-----------------|------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------|
| Ti <sub>2</sub> CoAs | L2 <sub>1</sub> | 6.15 | 0.492                              | 0.492                              | 0.993                             | 0.017                             | 1.994               | FM              |
| Ti <sub>2</sub> CoAs | XA              | 6.12 | 1.362                              | 0.588                              | 0.499                             | -0.070                            | 2.379               | FM              |

**Tablo 5.8** L2<sub>1</sub> ve XA Ti<sub>2</sub>CoAs alaışımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri

L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> ve Co'nın manyetik momentleri birbirine paralel ve pozitif. L2 ve XA'da yapıda Ti<sub>2</sub>CoSb alaşımının taban durumu sırasıyla ferromanyetik ve ferromanyetik olarak bulundu şekil 5.17'de gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı Ti<sub>2</sub>CoSb'in L2<sub>1</sub> yapıda taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.18'da gösterildi. Tablo 5.9'de görüldüğü üzere L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoSb'un örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 6.41 Å, 6.37 Å ve 2.310<sub>μB</sub>, 2.676<sub>μB</sub> olarak hesaplandı. Ti'lar için [Ar] 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>, Co için [Ar] 3d<sup>7</sup> 4s<sup>2</sup> ve Sb için [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>3</sup> elektron dizilimlerine sahiptir. SP kuralı çerçevesinde Z<sub>t</sub> değeri 22'dir. M<sub>t</sub>=Z<sub>t</sub> -18 formülüne göre de toplam manyetik moment 4 <sub>μB</sub> bulunur, SP kuralı her iki yapı için uymuyor.



Şekil 5.17 L2<sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>CoSb alaşımının toplam enerji – örgü sabit grafikleri

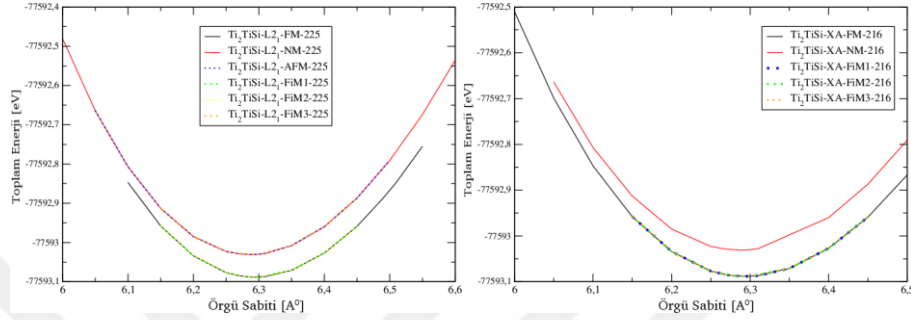


Şekil 5.18 Ti<sub>2</sub>CoSb alaşımının L2<sub>1</sub> – XA taban durum karşılaştırma grafiği

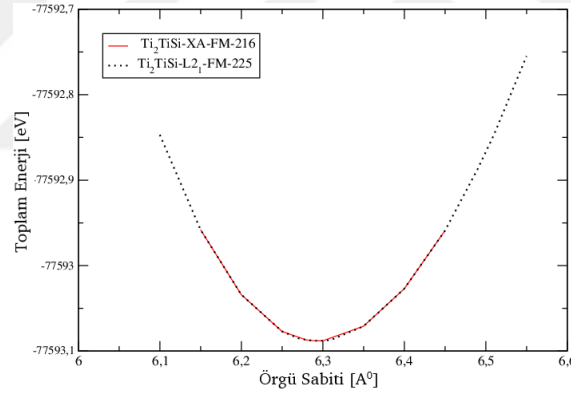
| Alaşım               | Yapı            | a(Å) | M <sub>Ti1</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Ti2</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Co</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Sb</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Toplam</sub> | Manyetizma Türü |
|----------------------|-----------------|------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------|
| Ti <sub>2</sub> CoSb | L2 <sub>1</sub> | 6.41 | 0.585                              | 0.585                              | 1.133                             | 0.008                             | 2.310               | FM              |
| Ti <sub>2</sub> CoSb | XA              | 6.37 | 1.428                              | 0.665                              | 0.653                             | -0.069                            | 2.676               | FM              |

Tablo 5.9 L2<sub>1</sub> ve XA Ti<sub>2</sub>CoSb alaşımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri

L<sub>2</sub><sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> ve Ti'nin manyetik momentleri birbirine paralel ve pozitifdir. L<sub>2</sub><sub>1</sub> ve XA'da Ti<sub>2</sub>TiSi alaışımının taban durumu sırasıyla ferromanyetik ve ferromanyetik olarak bulundu şekil 5.19'de gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı Ti<sub>2</sub>TiSi'nin L<sub>2</sub><sub>1</sub> yapıda taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.20'de gösterildi. Tablo 5.10'da görüldüğü üzere L<sub>2</sub><sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>TiSi'un örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 6.29 Å , 6.29 Å ve 1.539<sub>μB</sub>, 1.538<sub>μB</sub> olarak hesaplandı.



**Şekil 5.19** L<sub>2</sub><sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>TiSi alaışımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri

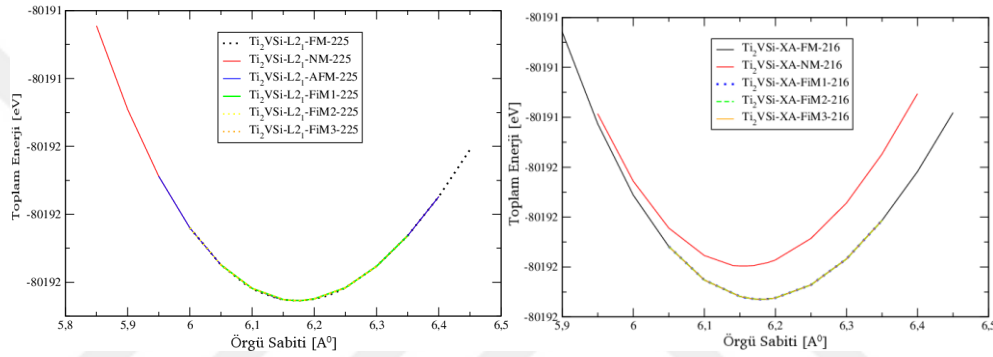


**Şekil 5.20** Ti<sub>2</sub>TiSi alaışımının L<sub>2</sub><sub>1</sub> – XA taban durum karşılaştırma grafiği

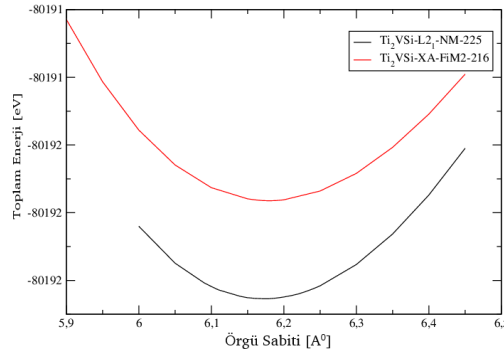
| Alaışım              | Yapı                        | a(Å) | M <sub>Ti1</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Ti2</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Ti</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Si</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Toplam</sub> | Manyetizma Türü |
|----------------------|-----------------------------|------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------|
| Ti <sub>2</sub> TiSi | L <sub>2</sub> <sub>1</sub> | 6.29 | 0.250                              | 0.250                              | 1.124                             | -0.085                            | 1.539               | FM              |
| Ti <sub>2</sub> TiSi | XA                          | 6.29 | 0.250                              | 1.249                              | 1.124                             | -0.085                            | 1.538               | FM              |

**Tablo 5.10** L<sub>2</sub><sub>1</sub> ve XA Ti<sub>2</sub>TiSi alaışımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri

XA yapıda  $Ti_2$  ve V manyetik momentleri paralel  $Ti_1$  onlara antiparaleldir.  $L2_1$  ve XA'da  $Ti_2VSi$  alaşımasının taban durumu sırasıyla nonmanyetik ve ferrimanyetik olarak bulundu şekil 5.21'de gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı.  $Ti_2VSi$ 'un  $L2_1$  yapıda taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.22'de gösterildi. Tablo 5.11'de görüldüğü üzere  $L2_1$  ve XA yapıda  $Ti_2VSi$ 'un örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla  $6.17 \text{ \AA}$ ,  $6.18 \text{ \AA}$  ve  $0.000 \mu_B$ ,  $0.999 \mu_B$  olarak hesaplandı.  $Ti$ 'lar için  $[Ar] 3d^2 4s^2$ , V için  $[Ar] 3d^3 4s^2$  ve Si için  $[Ne] 3s^2 3p^2$  elektron dizilimlerine sahiptir. SP kuralı çerçevesinde  $Z_t$  değeri 17'dir.  $M_t = Z_t - 18$  formülüne göre de toplam manyetik moment  $-1 \mu_B$  bulunur, SP kuralı her iki yapı için uymuyor.



**Şekil 5.21**  $L2_1$  ve XA yapıda  $Ti_2VSi$  alaışımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri

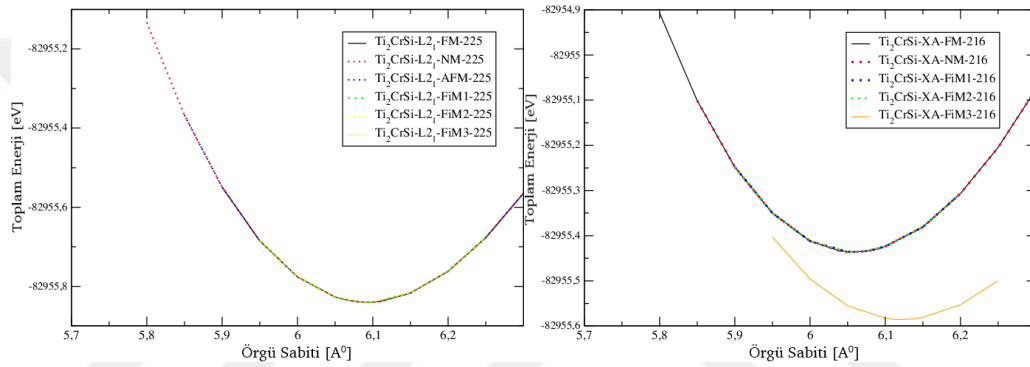


**Şekil 5.22**  $Ti_2VSi$  alaışımının  $L2_1$  – XA taban durum karşılaştırma grafiği

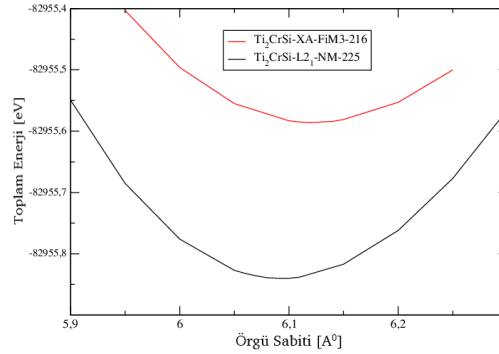
| Alaışım   | Yapı   | a(Å) | $M_{Ti1}(\mu_B)$ | $M_{Ti2}(\mu_B)$ | $M_V(\mu_B)$ | $M_{Si}(\mu_B)$ | $M_{Toplam}$ | Manyetizma Türü |
|-----------|--------|------|------------------|------------------|--------------|-----------------|--------------|-----------------|
| $Ti_2VSi$ | $L2_1$ | 6.17 | 0.000            | 0.000            | 0.000        | 0.000           | 0.000        | NM              |
| $Ti_2VSi$ | XA     | 6.18 | -0.648           | 0.033            | 1.651        | -0.036          | 0.999        | FİM2            |

**Tablo 5.11**  $L2_1$  ve XA  $Ti_2VSi$  alaışımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri

XA yapıda  $Ti_1$  ve  $Ti_2$  manyetik momentleri paralel Cr onlara antiparaleldir.  $L2_1$  ve XA yapıda  $Ti_2CrSi$  alaışımının taban durumu sırasıyla nonmanyetik ve ferrimanyetik<sup>3</sup> olarak bulundu şekil 5.23’de gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı  $Ti_2CrSi$ ’un  $L2_1$  yapıda taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.24’de gösterildi. Tablo 5.12’de görüldüğü üzere  $L2_1$  ve XA yapıda  $Ti_2CrSi$ ’un örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 6.09 Å , 6.12 Å ve 0.000  $\mu_B$ , 0.000  $\mu_B$  olarak hesaplandı.  $Ti$ ’lar için  $[Ar] 3d^2 4s^2$ , Cr için  $[Ar] 3d^5 4s^1$  ve Si için  $[Ne] 3s^2 3p^2$  elektron dizilimlerine sahiptir. SP kuralı çerçevesinde  $Z_t$  değeri 18’dir.  $M_t = Z_t - 18$  formülüne göre de toplam manyetik moment 0  $\mu_B$  bulunur, SP kuralına uymaktadır.



**Şekil 5.23**  $L2_1$  ve XA yapıda  $Ti_2CrSi$  alaışımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri



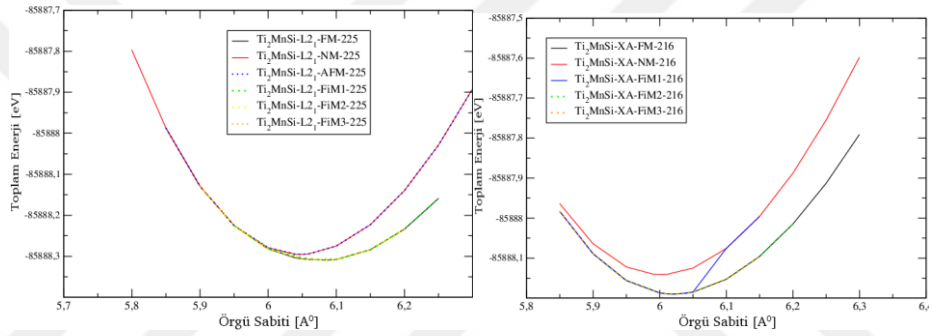
**Şekil 5.24**  $Ti_2CrSi$  alaışımının  $L2_1$  – XA taban durum karşılaştırma grafiği

| Alaışım    | Yapı   | a(Å) | $M_{Ti1}(\mu_B)$ | $M_{Ti2}(\mu_B)$ | $M_{Cr}(\mu_B)$ | $M_{Si}(\mu_B)$ | $M_{toplam}$ | Manyetizma Türü |
|------------|--------|------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|
| $Ti_2CrSi$ | $L2_1$ | 6.09 | 0.000            | 0.000            | 0.000           | 0.000           | 0.000        | NM              |
| $Ti_2CrSi$ | XA     | 6.12 | 1.360            | 0.965            | -2.356          | 0.031           | 0.000        | FIM3            |

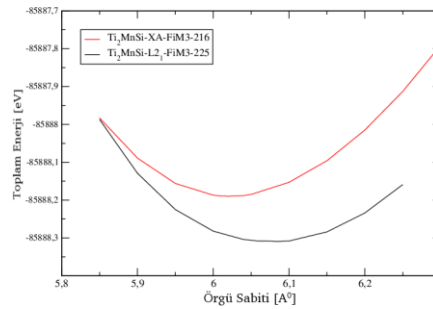
**Tablo 5.12**  $L2_1$  ve XA  $Ti_2CrSi$  alaışımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri



L<sub>21</sub> yapıda Ti<sub>1</sub> ,Ti<sub>2</sub> manyetik momentleri birbirine paralel Mn'in onlara antiparaleldir. XA yapıda Ti<sub>1</sub> ,Ti<sub>2</sub> manyetik momentleri paralel Mn'nin onlara antiparaleldir. L<sub>21</sub> ve XA'da Ti<sub>2</sub>MnSi alaşımasının taban durumu sırasıyla ferrimanyetik<sup>3</sup> ve ferrimanyetik<sup>3</sup> olarak bulundu şekil 5.25'de gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı Ti<sub>2</sub>MnSi'un L<sub>21</sub> yapıda taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.26'da gösterildi. Tablo 5.13'de görüldüğü üzere L<sub>21</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>MnSi'un örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 6.08 Å , 6.02 Å ve 0.485 μ<sub>B</sub>, 1.000 μ<sub>B</sub> olarak hesaplandı. Ti'lar için [Ar] 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>, Mn için [Ar] 3d<sup>5</sup> 4s<sup>2</sup> ve Si için [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>2</sup> elektron dizilimlerine sahiptir. SP kuralı çerçevesinde Z<sub>t</sub> değeri 18'dir. M<sub>t</sub>=Z<sub>t</sub> -18 formülüne göre de toplam manyetik moment 0 μ<sub>B</sub> bulunur, SP kuralına uymaktadır.



**Şekil 5.25** L<sub>21</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>MnSi alaışımının toplam enerji – örgü sabit grafikleri

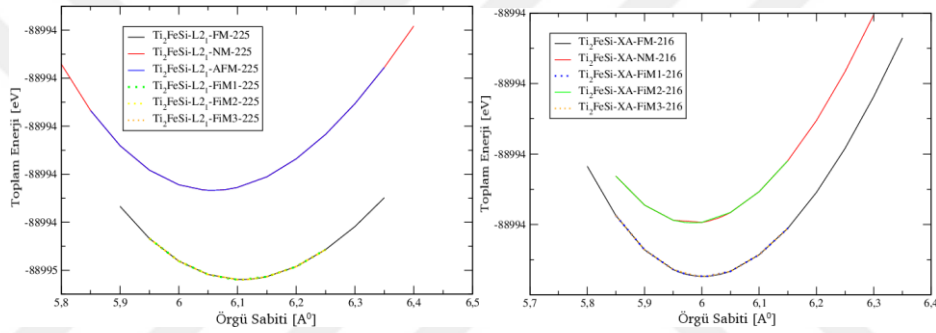


**Şekil 5.26** Ti<sub>2</sub>MnSi alaışımının L<sub>21</sub> – XA taban durum karşılaştırma grafiği

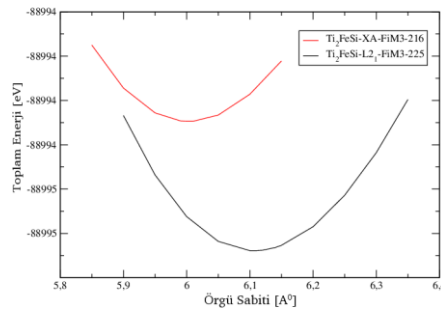
| Alaışım              | Yapı            | a(Å) | M <sub>Ti1</sub> (μ <sub>B</sub> ) | M <sub>Ti2</sub> (μ <sub>B</sub> ) | M <sub>Mn</sub> (μ <sub>B</sub> ) | M <sub>Si</sub> (μ <sub>B</sub> ) | M <sub>Toplam</sub> | Manyetizma Türü |
|----------------------|-----------------|------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------|
| Ti <sub>2</sub> MnSi | L <sub>21</sub> | 6.08 | -0.437                             | -0.437                             | 1.338                             | 0.021                             | 0.485               | FİM3            |
| Ti <sub>2</sub> MnSi | XA              | 6.02 | 1.194                              | 0.691                              | -0.885                            | 0.001                             | 1.000               | FİM3            |

**Tablo 5.13** L<sub>21</sub> ve XA Ti<sub>2</sub>MnSi alaışımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri

L<sub>21</sub> ve XA yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> manyetik momentleri birbirine paralel Fe'in onlara antiparaleldir. XA yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> manyetik momentleri paralel Fe'in onlara antiparaleldir. Ti<sub>2</sub>FeSi alaışımının taban durumu sırasıyla ferrimanyetik<sup>3</sup> ve ferrimanyetik<sup>3</sup> olarak bulundu şekil 5.27'de gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı Ti<sub>2</sub>FeSi'un L<sub>21</sub> yapıda daha taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.28'de gösterildi. Tablo 5.14'de görüldüğü üzere L<sub>21</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>FeSi'un örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 6.11 Å , 6.00 Å ve 1.995<sub>μB</sub>, 2.000<sub>μB</sub> olarak hesaplandı. Ti'lar için [Ar] 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>, Fe için [Ar] 3d<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> ve Si için [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>2</sup> elektron dizilimlerine sahiptir. SP kuralı çerçevesinde Z<sub>t</sub> değeri 20'dir. M<sub>t</sub>=Z<sub>t</sub> -18 formülüne göre de toplam manyetik moment 2 <sub>μB</sub> bulunur, SP kuralına uymaktadır.



**Şekil 5.27** L<sub>21</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>FeSi alaışımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri

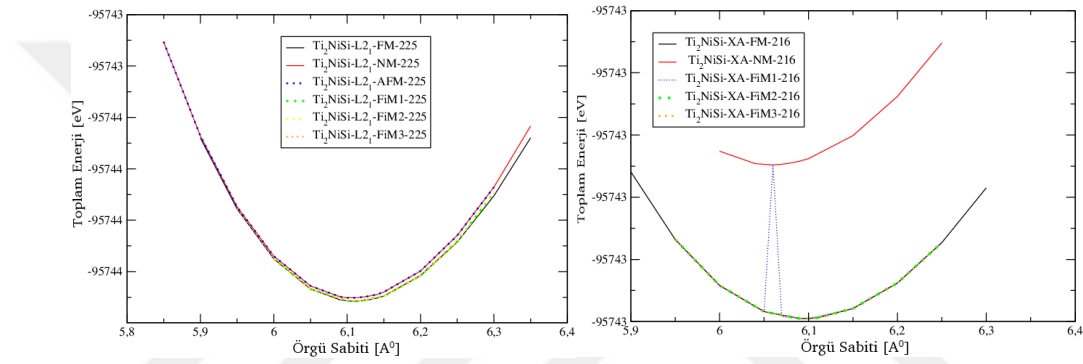


**Şekil 5.28** Ti<sub>2</sub>FeSi alaışımının L<sub>21</sub> – XA taban durum karşılaştırma grafiği

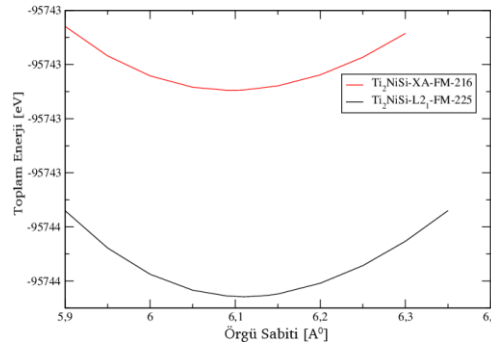
| Alaışım              | Yapı            | a(Å) | M <sub>Ti1</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Ti2</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Fe</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Si</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Toplam</sub> | Manyetizma Türü |
|----------------------|-----------------|------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------|
| Ti <sub>2</sub> FeSi | L <sub>21</sub> | 6.11 | -0.059                             | -0.059                             | 2.043                             | 0.070                             | 1.995               | FİM3            |
| Ti <sub>2</sub> FeSi | XA              | 6.00 | 1.464                              | 0.662                              | -0.101                            | -0.025                            | 2.000               | FİM3            |

**Tablo 5.14** L<sub>21</sub> ve XA Ti<sub>2</sub>FeSi alaışımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri

L<sub>2</sub><sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>1</sub>, Ti<sub>2</sub> ve Ni'in manyetik momentleri birbirine paralel ve pozitifdir. L<sub>2</sub><sub>1</sub> ve XA'da Ti<sub>2</sub>NiSi alaışımının taban durumu sırasıyla ferromanyetik ve ferromanyetik olarak bulundu şekil 5.29'da gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı Ti<sub>2</sub>NiSi'un L<sub>2</sub><sub>1</sub> yapıda taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.30'da gösterildi. Tablo 5.15'de görüldüğü üzere L<sub>2</sub><sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>NiSi'un örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 6.11 Å , 6.10 Å ve 0.832<sub>μB</sub>, 3.188<sub>μB</sub> olarak hesaplandı. Ti'lar için [Ar] 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>, Ni için [Ar] 3d<sup>8</sup> 4s<sup>2</sup> ve Si için [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>2</sup> elektron dizilimlerine sahiptir. SP kuralı çerçevesinde Z<sub>t</sub> değeri 22'dir. M<sub>t</sub>=Z<sub>t</sub> -18 formülüne göre de toplam manyetik moment 4 <sub>μB</sub> bulunur, SP kuralına uymamaktadır.



**Şekil 5.29** L<sub>2</sub><sub>1</sub> ve XA yapıda Ti<sub>2</sub>NiSi alaışımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri

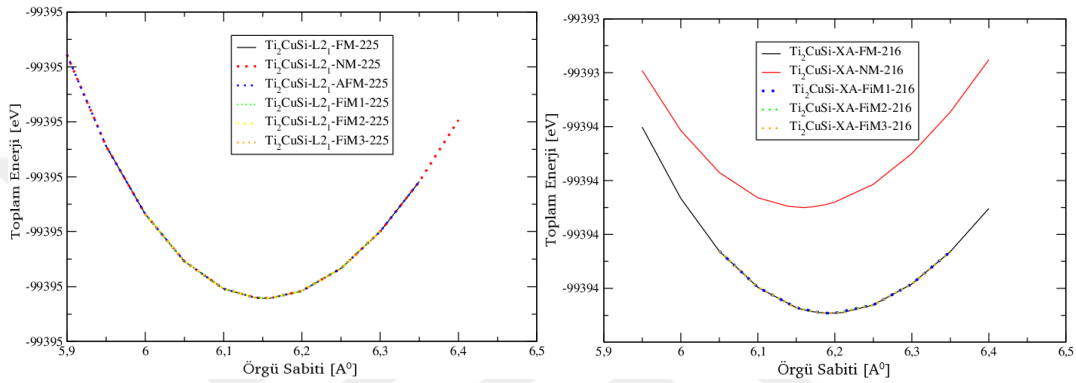


**Şekil 5.30** Ti<sub>2</sub>NiSi alaışımının L<sub>2</sub><sub>1</sub> – XA taban durum karşılaştırma grafiği

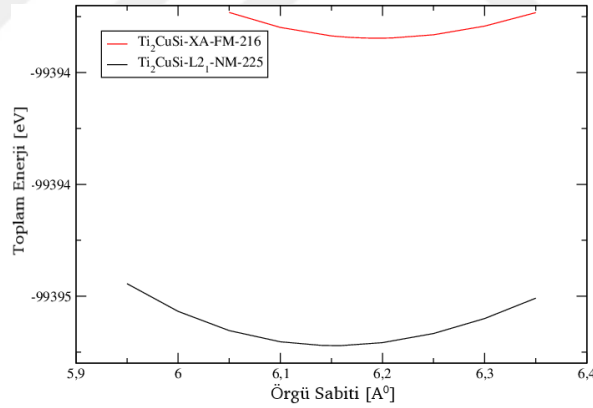
| Alaışım              | Yapı                        | a(Å) | M <sub>Ti1</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Ti2</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Ni</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Si</sub> ( <sub>μB</sub> ) | M <sub>Toplam</sub> | Manyetizma Türü |
|----------------------|-----------------------------|------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------|
| Ti <sub>2</sub> NiSi | L <sub>2</sub> <sub>1</sub> | 6.11 | 0.324                              | 0.324                              | 0.192                             | -0.007                            | 0.832               | FM              |
| Ti <sub>2</sub> NiSi | XA                          | 6.10 | 1.665                              | 1.271                              | 0.295                             | -0.043                            | 3.188               | FM              |

**Tablo 5.15** L<sub>2</sub><sub>1</sub> ve XA Ti<sub>2</sub>NiSi alaışımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri

XA yapıda  $Ti_1$ ,  $Ti_2$  ve Cu manyetik momentleri paralel ve pozitifdir.  $L2_1$  ve XA'da  $Ti_2CuSi$  alaışımının taban durumu sırasıyla nonmanyetik ve ferromanyetik olarak bulundu şekil 5.31'de gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı  $Ti_2CuSi$ 'un  $L2_1$  yapıda taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.32'de gösterildi. Tablo 5.16'da görüldüğü üzere  $L2_1$  ve XA yapıda  $Ti_2CuSi$ 'un örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla  $6.15 \text{ \AA}$ ,  $6.19 \text{ \AA}$  ve  $0.000 \mu_B$ ,  $2.867 \mu_B$  olarak hesaplandı.  $Ti$ 'lar için  $[Ar] 3d^2 4s^2$ , Cu için  $[Ar] 3d^{10} 4s^1$  ve Si için  $[Ne] 3s^2 3p^2$  elektron dizilimlerine sahiptir.



**Şekil 5.31**  $L2_1$  ve XA yapıda  $Ti_2CuSi$  alaışımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri

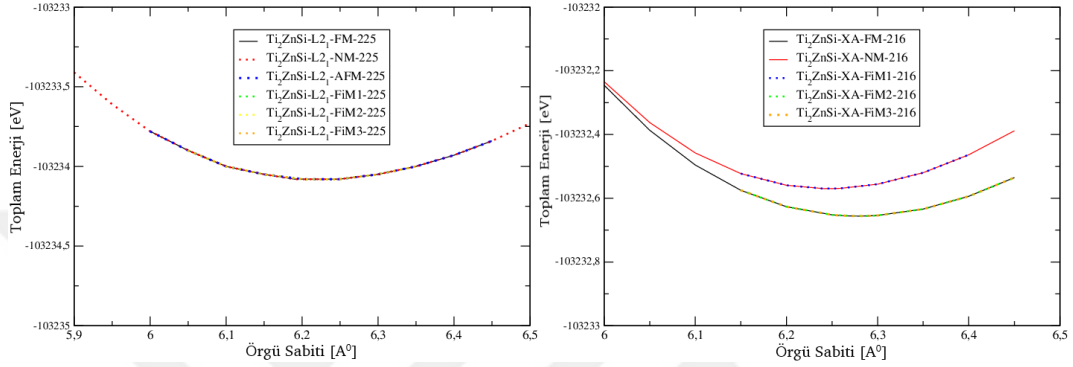


**Şekil 5.32**  $Ti_2CuSi$  alaışımının  $L2_1$  – XA taban durum karşılaştırma grafiği

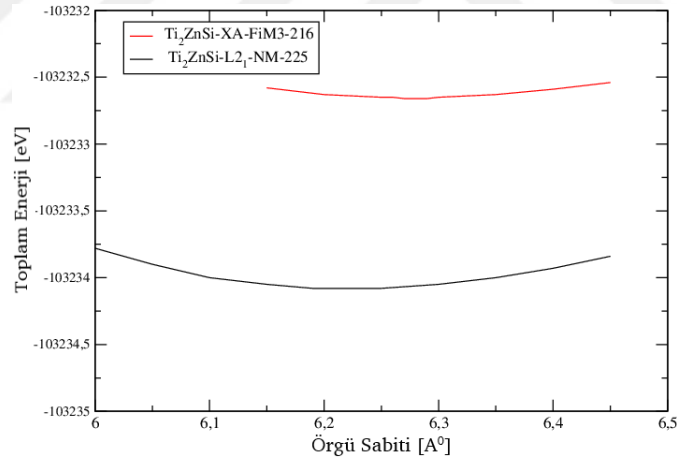
| Alaışım    | Yapı   | a(Å) | $M_{Ti1}(\mu_B)$ | $M_{Ti2}(\mu_B)$ | $M_{Cu}(\mu_B)$ | $M_{Si}(\mu_B)$ | $M_{Toplam}$ | Manyetizma Türü |
|------------|--------|------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|
| $Ti_2CuSi$ | $L2_1$ | 6.15 | 0.000            | 0.000            | 0.000           | 0.000           | 0.000        | NM              |
| $Ti_2CuSi$ | XA     | 6.19 | 1.412            | 1.476            | 0.061           | -0.081          | 2.867        | FM              |

**Tablo 5.16**  $L2_1$  ve XA  $Ti_2CuSi$  alaışımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri

XA yapıda  $Ti_1$  ve  $Ti_2$  manyetik momentleri paralel ve Zn onlara antiparaleldir.  $L2_1$  ve XA'da  $Ti_2ZnSi$  alaşımasının taban durumu sırasıyla nonmanyetik ve ferrimanyetik<sup>3</sup> olarak bulundu şekil 5.33'de gösterildi. İki yapının taban durumları karşılaştırıldı  $Ti_2ZnSi$ 'un  $L2_1$  yapıda daha taban durumu daha düşük enerji seviyesinde olduğu saptandı, şekil 5.34'de gösterildi. Tablo 5.17'da görüldüğü üzere  $L2_1$  ve XA yapıda  $Ti_2ZnSi$ 'un örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri sırasıyla 6.22 Å , 6.28 Å ve 0.000  $\mu_B$ , 2.103  $\mu_B$  olarak hesaplandı.



**Şekil 5.33**  $L2_1$  ve XA yapıda  $Ti_2ZnSi$  alaışımının toplam enerji – örgü sabiti grafikleri



**Şekil 5.34**  $Ti_2ZnSi$  alaışımının  $L2_1$  – XA taban durum karşılaştırma grafiği

| Alaışım    | Yapı   | a(Å) | $M_{Ti1}(\mu_B)$ | $M_{Ti2}(\mu_B)$ | $M_{Zn}(\mu_B)$ | $M_{Si}(\mu_B)$ | $M_{Toplam}$ | Manyetizma Türü |
|------------|--------|------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|
| $Ti_2ZnSi$ | $L2_1$ | 6.22 | 0.000            | 0.000            | 0.000           | 0.000           | 0.000        | NM              |
| $Ti_2ZnSi$ | XA     | 6.28 | 0.997            | 1.258            | -0.036          | -0.118          | 2.103        | FİM3            |

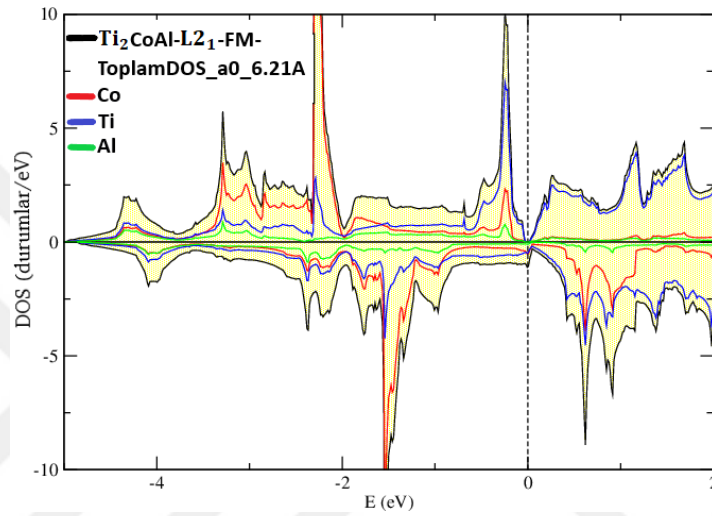
**Tablo 5.17**  $L2_1$  ve XA  $Ti_2ZnSi$  alaışımının örgü parametresi, bileşiklerin manyetik momentleri, toplam manyetik moment ve manyetizma türleri

### 5.3 İncelenen Heusler Alaşımlarının $L2_1$ ve $XA'$ daki Durum Yoğunluğu Eğrileri ve Elektronik Bant Yapıları

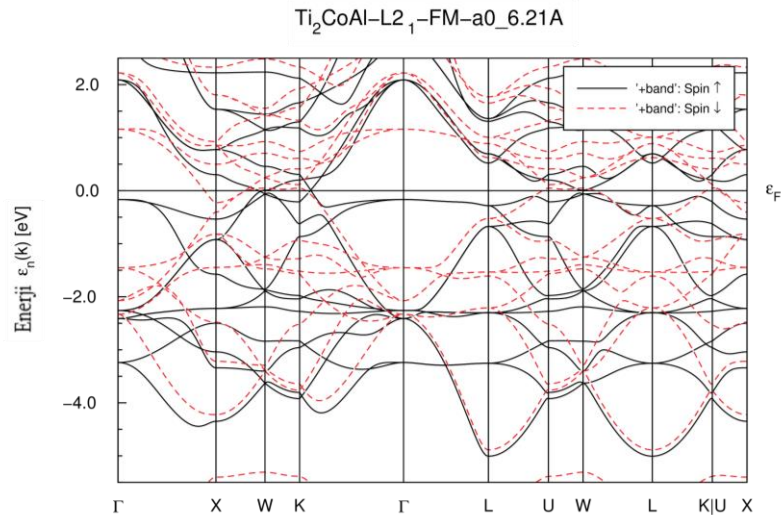
$Ti_2CoZ$  ( $Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb$ ) ve  $Ti_2QSi$  ( $Q=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) alaşımlar hem  $L2_1$  hem  $XA$  için taban duruma karşılık gelen örgü sabitleri için durum yoğunluk eğrileri ve elektronik bant yapıları çizildi. Fermi Enerjisi  $E_F=0$  olarak konumlandırıldı.

Durum yoğunluk grafiklerinde y eksenini yani DOS(durumlar/eV) eksenini  $0-10$  aralığı spin yukarı kanalını  $0-10$  aralığı spin aşağı kanalını göstermektedir.  $L2_1$  yapısı için elektron katkıları toplam DOS, Q, Ti, ve Z bileşenleri sırasıyla siyah, kırmızı, mavi ve yeşil olarak renklendirilmiştir.  $XA$  yapısı için toplam DOS Ti(0 0 0), Ti(0.25 0.25 0.25), Q ve Z sırasıyla siyah, kırmızı, mavi, yeşil ve turkuaz olarak renklendirilmiştir. Elektronik bant grafiklerinde spin aşağı yönelimler kırmızıyla spin yukarı yönelimler siyah çizgilerle gösterilmiştir.

Şekil 5.35'te spin yukarı için -2.2eV, -0.50eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co ve Ti'nın d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bu tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir. Spin aşağı için -1.5eV ve 0.50eV civarındaki keskin tepelersırasıyla Co ve Ti'un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmakta. Bu keskin tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için yarı-iletken, spin aşağı kanalı için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.36'te spin yukarı için W simetri noktasında doğrudan bant aralıklı 0.040 eV yasak enerji aralığı tespit edildi. Spin aşağı için yasak enerji aralığı yoktur.

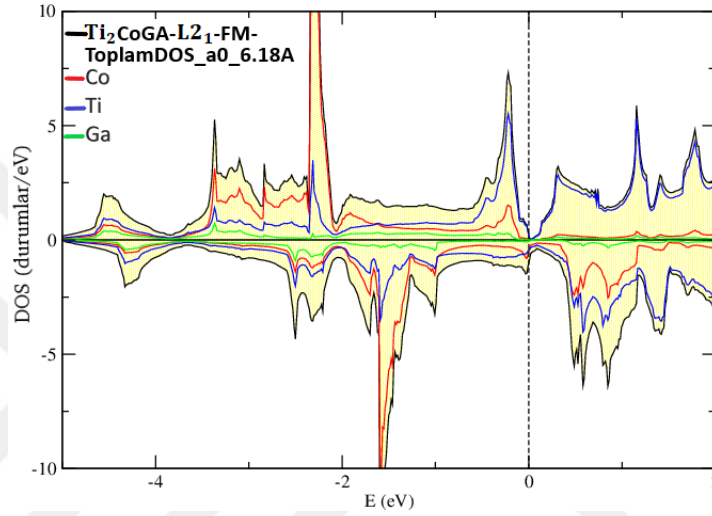


Şekil 5.35  $Ti_2CoAl$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki DOS grafiği

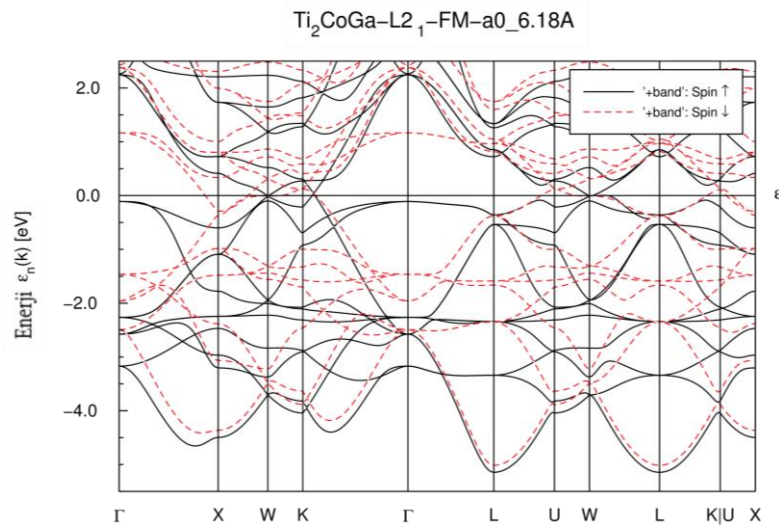


Şekil 5.36  $Ti_2CoAl$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.37’de spin yukarı için -2.2 eV , -0.5eV ve 1eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co, Ti ve Ti’nin d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -2.2eV ve -0.5eV civarındaki tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir. Spin aşağı için -1.5eV ve 0.50eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co ve Ti’nin d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bu keskin tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metal, spin aşağı kanalı için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.38’te spin yukarı ve spin aşağı için yasak enerji bölgesi yoktur.



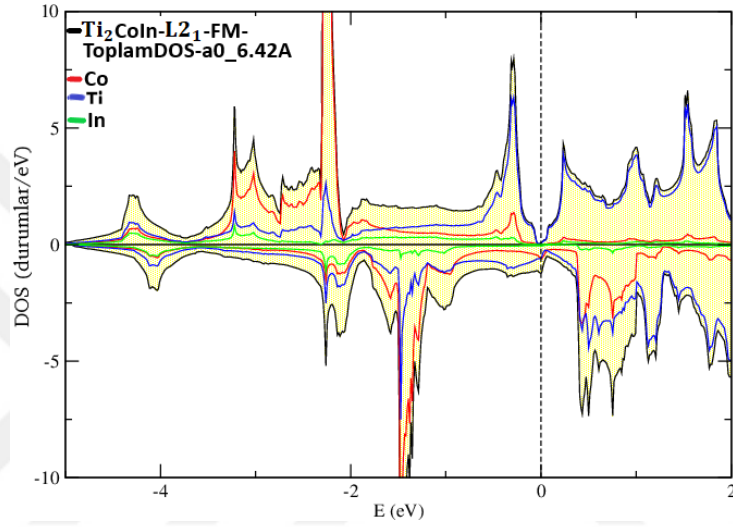
Şekil 5.37  $\text{Ti}_2\text{CoGa}$  alaşımının  $\text{L}_{21}$  yapısındaki DOS grafiği



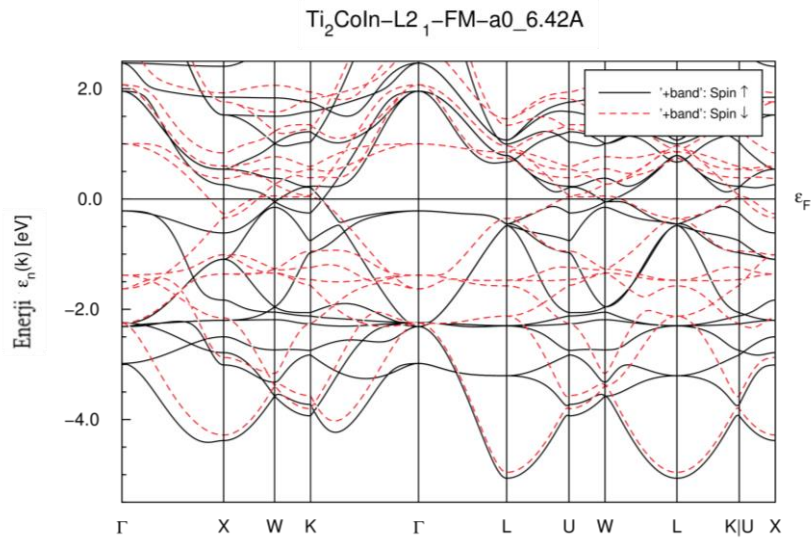
Şekil 5.38  $\text{Ti}_2\text{CoGa}$  alaşımının  $\text{L}_{21}$  yapısındaki Bant grafiği



Şekil 5.39’da spin yukarı için -2.2 eV , -0.5eV ve 1.5eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co, Ti ve Ti’nın d orbitalerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -2.2eV ve -0.50eV civarındaki tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir. Spin aşağı için -1.5eV ve 0.50eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co ve Ti’nın d orbitalerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bu keskin tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metal, spin aşağı kanalı için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.40’ta spin yukarı ve spin aşağı için yasak enerji bölgesi yoktur.

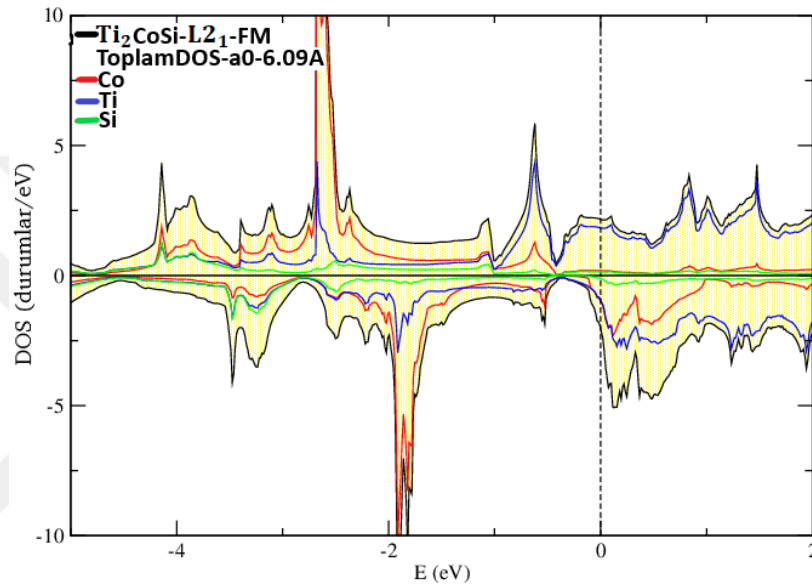


Şekil 5.39  $Ti_2CoIn$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki DOS grafiği

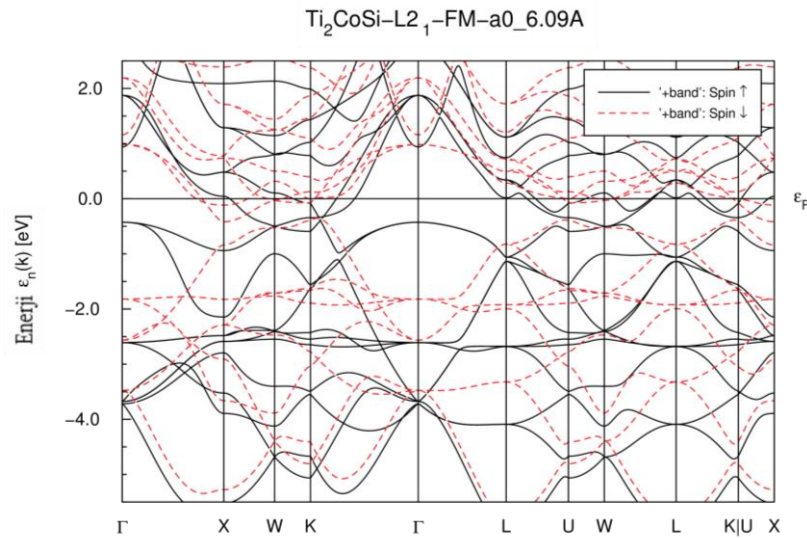


Şekil 5.40  $Ti_2CoIn$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.41’de spin yukarı için -2.80eV , -0.60eV ve 1eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co ve Ti ve Ti’nun d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -2.80eV ve 0.50eV civarındaki keskin tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir. Spin aşağı için -1.90eV ve 0.50eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co ve Ti’nun d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bu keskin tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı için metalik, spin aşağı kanalı için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.42’de hem spin yukarı hem spin aşağı için yasak bölge yoktur.

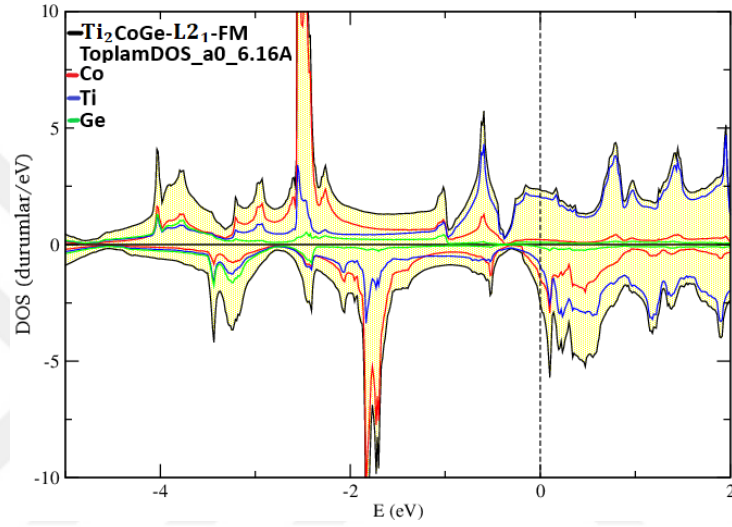


Şekil 5.41  $\text{Ti}_2\text{CoSi}$  alaşımının  $\text{L2}_1$  yapısındaki DOS grafiği

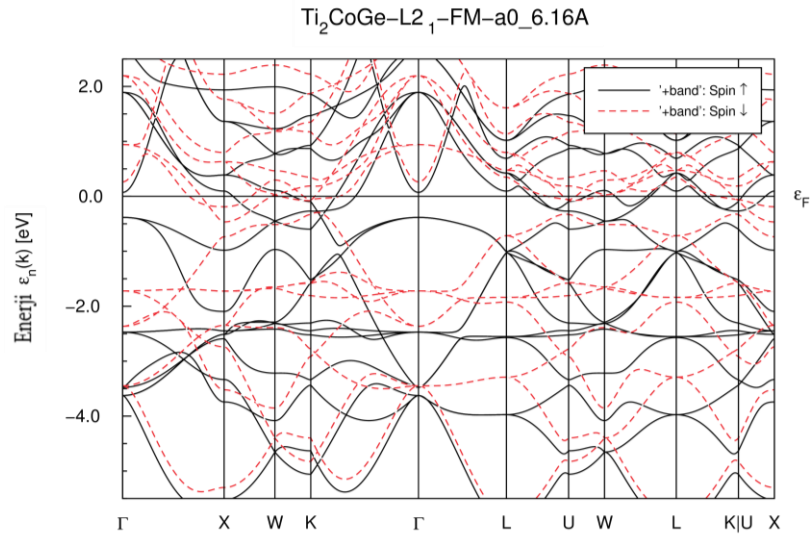


Şekil 5.42  $\text{Ti}_2\text{CoSi}$  alaşımının  $\text{L2}_1$  yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.43'ta spin yukarı için -2.50eV, -0.50eV ve 1eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co ve Ti ve Ti'nın d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -2.50eV ve -0.50eV civarındaki keskin tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir. Spin aşağı için -1.90eV ve 0.50eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co ve Ti'un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bu keskin tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metalik ,spin aşağı kanalı için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.44'de hem spin yukarı hem spin aşağı için yasak bölge yoktur.

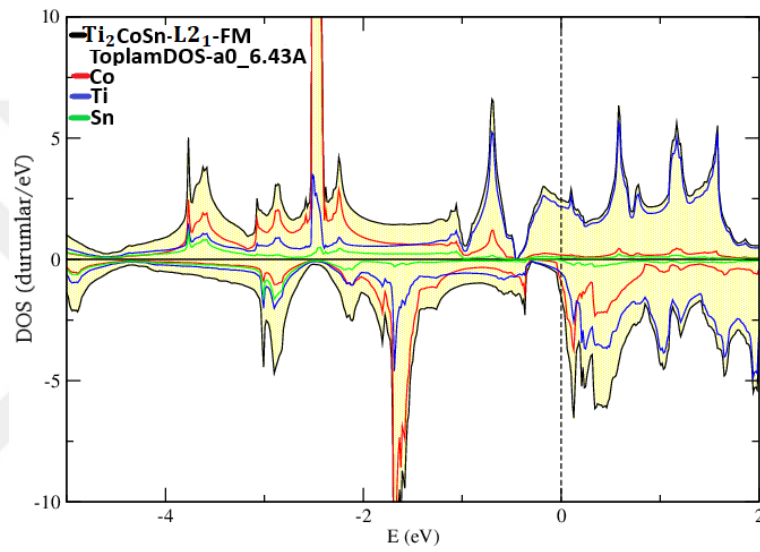


Şekil 5.43  $\text{Ti}_2\text{CoGe}$  alaşımının  $\text{L}_{21}$  yapısındaki DOS grafiği

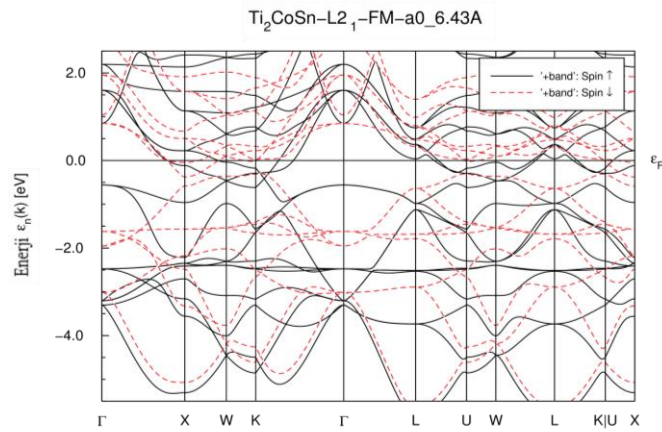


Şekil 5.44  $\text{Ti}_2\text{CoGe}$  alaşımının  $\text{L}_{21}$  yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.45'te spin yukarı için -2.50eV , -0.80eV , 0.50eV, 1.1eV ve 1.50eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co ,Ti , Ti , Ti ve Ti'un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -2.50eV ve 0.50eV civarındaki keskin tepelerde Ti ve Co hibritleşmekte. Spin aşağı için -1.80eV ve 0.50eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co ve Ti'un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bu keskin tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metalik spin aşağı kanalı için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.46'da hem spin yukarı hem spin aşağı için yasak bölge yoktur.

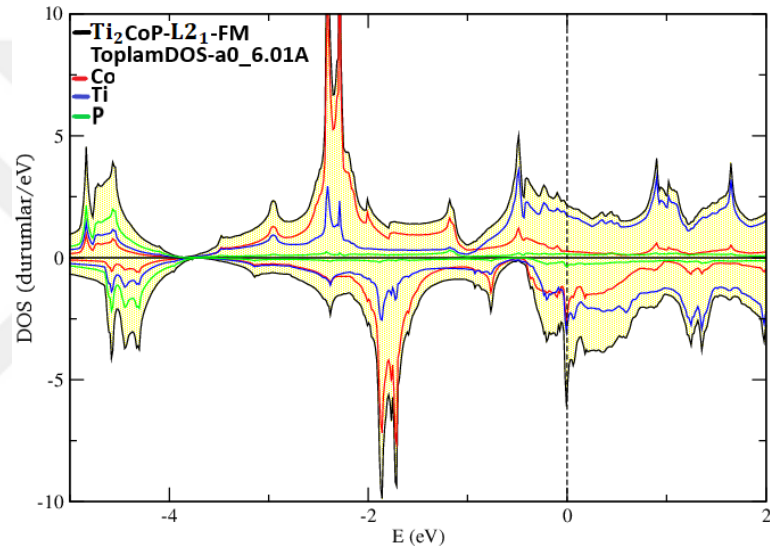


Şekil 5.45  $\text{Ti}_2\text{CoSn}$  alaşımının  $\text{L}_{21}$  yapısındaki DOS grafiği

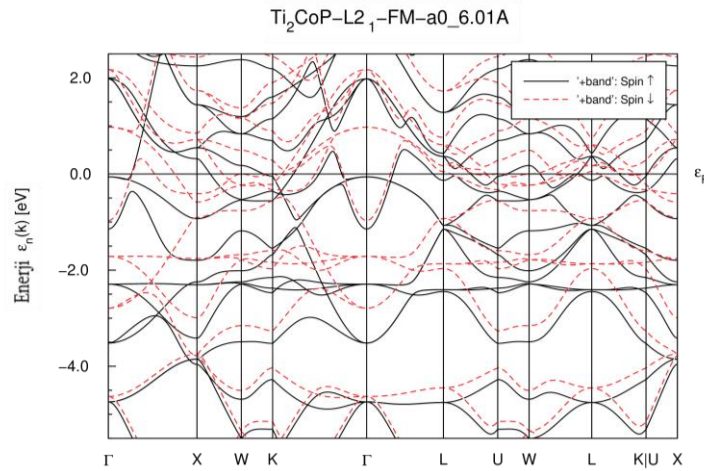


Şekil 5.46  $\text{Ti}_2\text{CoSn}$  alaşımının  $\text{L}_{21}$  yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.47’te spin yukarı için -4.5eV, -2.50eV, -0.50eV ve 1eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla P’un s ve p elektronların, Co ,Ti ve Ti’nın d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır.-2.5eV ve 0.50eV civarındaki tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir. Spin aşağı için -4.5eV, -1.90eV ,0 eV ve 1.2eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla P’un s ve p elektronların, Co ,Ti ve Ti’nın d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır.-4.5eV civarı keskin tepelerde P, Ti ve Co hibritleşmektedir. -1.90eV ve 0eV civarındaki keskin tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı için metalik , spin aşağı durumu için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.48’de hem spin yukarı hem spin aşağı için yasak bölge yoktur.



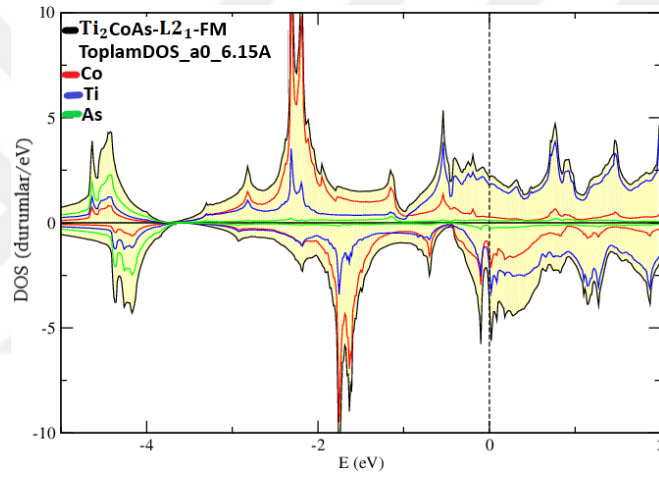
Şekil 5.47  $Ti_2CoP$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki DOS grafiği



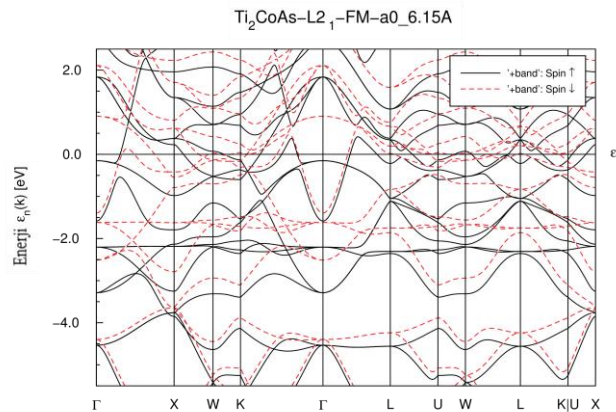
Şekil 5.48  $Ti_2CoP$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki Bant grafiği



Şekil 5.49'da spin yukarı için -4.5eV, -2.30eV, -0.50eV ve 0.50eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla As'in s ve p elektronlarından, Co ,Ti ve Ti'un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -4.5eV civarındaki keskin tepede As, Ti ve Co hibritleşmektedir -2.30eV ve -0.50eV civarındaki tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir. Spin aşağı için -4.20eV,-1.90eV ,0 eV ve 1.2eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla As'in s ve p elektronlarından, Co ve Ti ve Ti'nın d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır.-4.5eV civarındaki tepede Co, Ti ve As hibritleşmektedir. -1.90eV ve 0eV civarındaki tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı için metalik, spin aşağı durumu için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.50'de hem spin yukarı hem spin aşağı için yasak bölge yoktur.

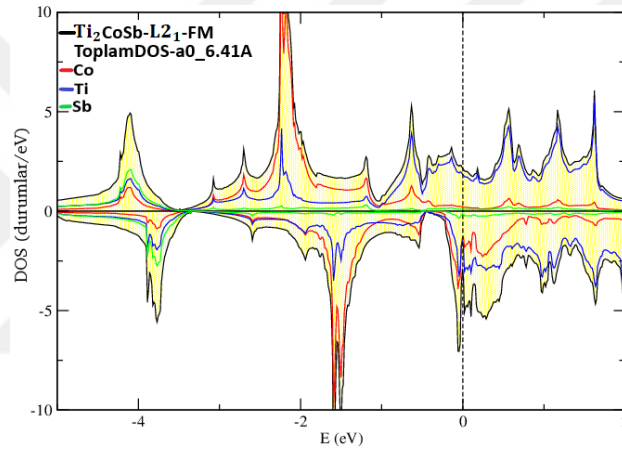


Şekil 5.49  $\text{Ti}_2\text{CoAs}$  alaşımının  $\text{L2}_1$  yapısındaki DOS grafiği

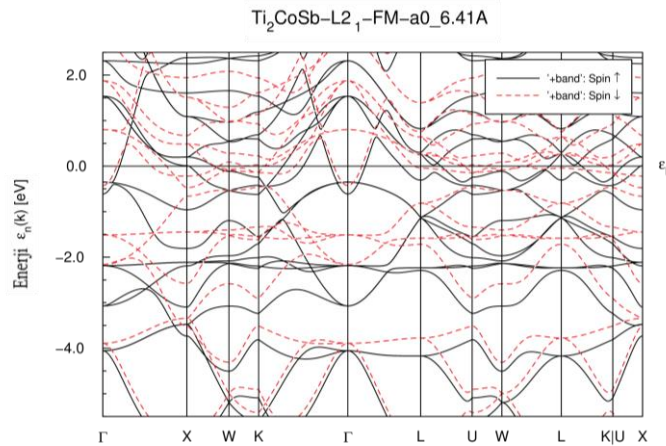


Şekil 5.50  $\text{Ti}_2\text{CoAs}$  alaşımının  $\text{L2}_1$  yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.51'ta spin yukarı için -4eV, -2.20eV, -0.50eV, 0.50eV, 1eV ve 1.5eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Sb'nin s ve p elektronlarından Co ,Ti ,Ti ve Ti'nın d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -4eV civarındaki keskin tepede Ti, Co ve Sb hibritleşmektedir. -2.2eV ve -0.50eV civarındaki keskin tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3.90 , -1.50eV , 0 eV ve 1eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Sb'nin s ve p ,Co ve Ti ve Ti'nın d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.90eV civarındaki tepe Sb, Ti ve Co hibritleşmektedir. -1.50eV ve 0eV civarındaki keskin tepelerde Ti ve Co hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı için metalik , spin aşağı durumu için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.52'de hem spin yukarı hem spin aşağı için yasak bölge yoktur.

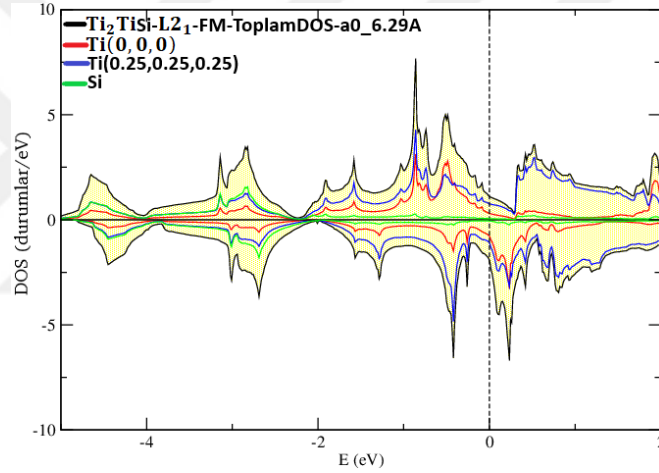


Şekil 5.51  $\text{Ti}_2\text{CoSb}$  alaşımının  $\text{L2}_1$  yapısındaki DOS grafiği

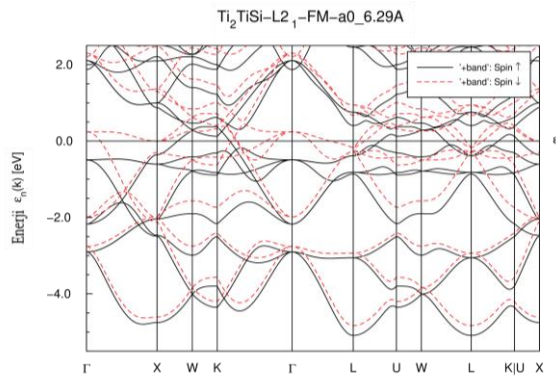


Şekil 5.52  $\text{Ti}_2\text{CoSb}$  alaşımının  $\text{L2}_1$  yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.53'te spin yukarı için -3eV, -0.90eV, 0.50eV, civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si'un s ve p elektronlarından, Ti(0.25 0.25 0.25), Ti'nin(0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3eV civarındaki tepede Si, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir. -0.90eV civarındaki keskin tepede Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3.50, -0.50eV, 0.25eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si'un s ve p, Ti(0.25 0.25 0.25) ve Ti (0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.50eV civarındaki tepede Si, Ti(0 0 0), Ti(0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir. -0.50eV ve 0.25eV civarındaki tepelerde Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı için metalik, spin aşağı durumu için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.54'de hem spin yukarı hem spin aşağı için yasak bölge yoktur.



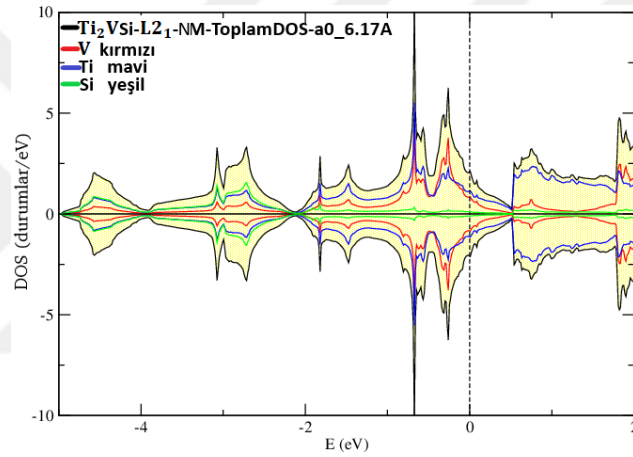
Şekil 5.53  $\text{Ti}_2\text{TiSi}$  alaışımının  $\text{L2}_1$  yapısındaki DOS grafiği



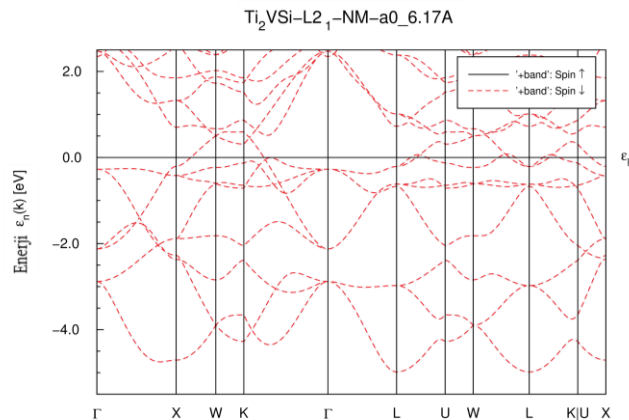
Şekil 5.54  $\text{Ti}_2\text{TiSi}$  alaışımının  $\text{L2}_1$  yapısındaki Bant grafiği



Şekil 5.55'te spin yukarı için -3eV, -0.80eV, -0.40 eV 0.80eV, civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si'un s ve p elektronlarından Ti, V, Ti'un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3eV civarındaki keskin tepelerde V, Si ve Ti hibritleşmektedir. -0.80eV ve -0.40eV civarındaki keskin tepelerde V ve Ti hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3eV, -0.80eV, -0.40eV 0.80eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si'un s ve p, Ti ve V ve Ti'un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. 3eV civarındaki keskin tepelerde V, Si ve Ti hibritleşmektedir. -0.80eV ve -0.40eV civarındaki keskin tepelerde V ve Ti hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı için metalik, spin aşağı durumu için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.56'de hem spin yukarı hem spin aşağı için yasak bölge yoktur.

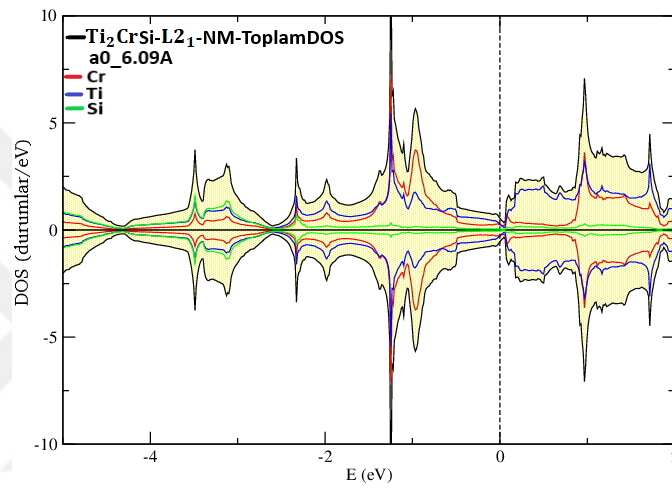


Şekil 5.55  $Ti_2VSi$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki DOS grafiği

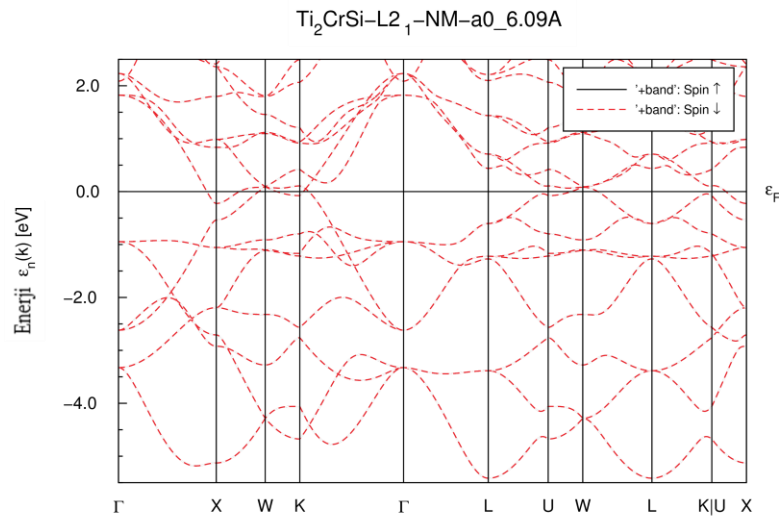


Şekil 5.56  $Ti_2VSi$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.57’te spin yukarı için -3.5eV, -1.2 eV, 1eV, civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si’un s ve p elektronlarından Ti ve Cr’un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.5eV civarı keskin tepelerde Cr, Ti ve Si hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3.80, -1.20eV ,1 eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si’un s ve p ,Ti ve Cr’un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.80eV civarındaki keskin tepelerde Cr, Ti ve Si hibritleşmektedir. -1.20eV ve 1eV civarındaki keskin tepelerde Ti ve Cr hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı için metalik , spin aşağı durumu için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.58’de hem spin yukarı hem spin aşağı için yasak bölge yoktur.

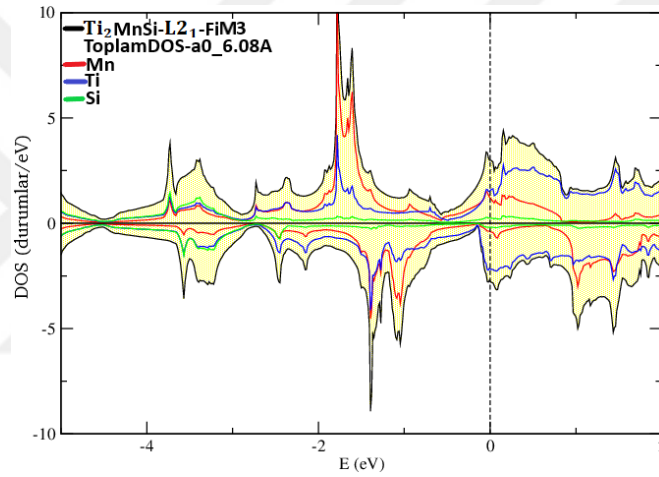


**Şekil 5.57**  $Ti_2CrSi$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki DOS grafiği

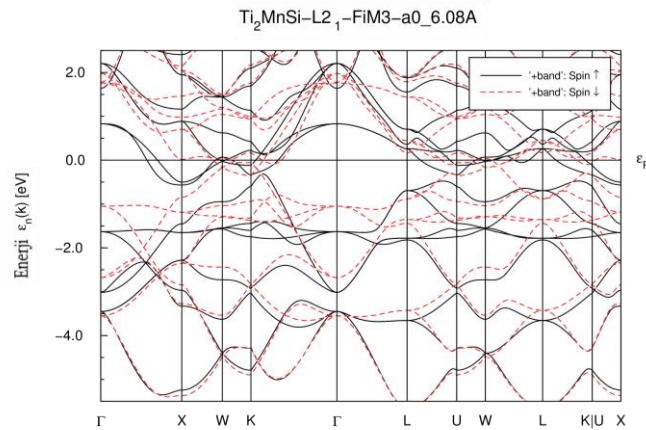


**Şekil 5.58**  $Ti_2CrSi$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.59’te spin yukarı için -3.5eV, -1.80 eV, 0.50eV ve 1.5eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si’un s ve p elektronlarından, Mn ,Ti ve Ti’un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.5eV civarındaki keskin tepeler Ti, Mn ve Si hibritleşmektedir. -1.80eV ve 0.50eV civarındaki keskin tepelerde Mn ve Ti hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3.5eV, -1.5eV , 0 eV ve 1eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si’un s ve p ,Mn Ti ve Tinın d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.5eV civarındaki tepelerde Si, Mn ve Ti hibritleşmektedir. -1.5eV, 0eV ve 1eV civardındaki keskin tepelerde Ti ve Mn hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı için metalik , spin aşağı durumu için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.60’de hem spin yukarı hem spin aşağı için yasak bölge yoktur.

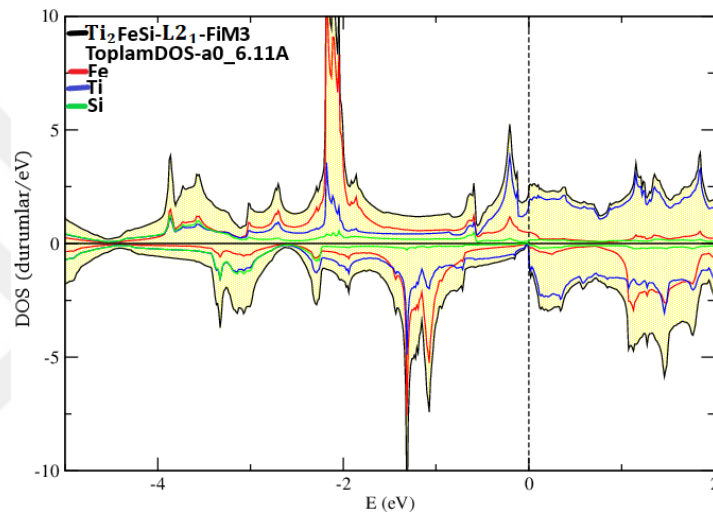


Şekil 5.59  $Ti_2MnSi$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki DOS grafiği

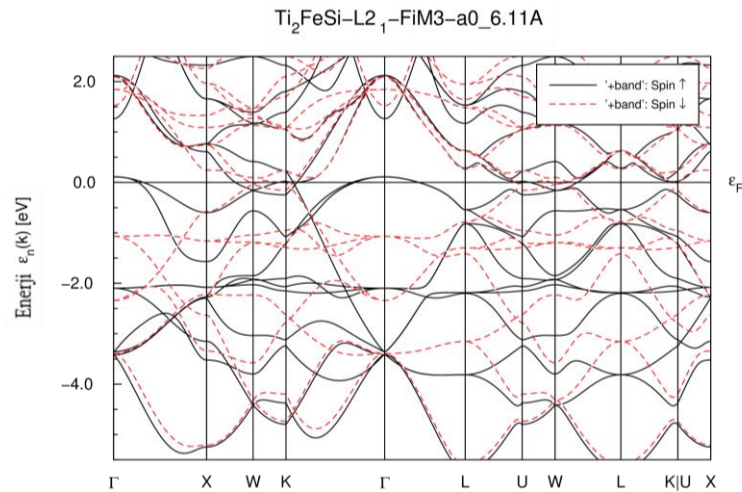


Şekil 5.60  $Ti_2MnSi$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.61’te spin yukarı için -3.80eV, -2.2eV, -0.2 eV, 1.5eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Fe ,Fe, Ti ,Ti’un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanıyor. -2.2eV civarındaki keskin tepede Ti ve Fe hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3.5eV, -1.2, 1.2 eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si, Fe ve Ti’un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.5eV civarındaki tepelerde Si ve Ti hibritleşmektedir. -1.2eV ve 1.2eV civarındaki tepelerde Fe ve Ti hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı için metalik ,spin aşağı kanlı metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.62’de hem spin yukarı hem spin aşağı için yasak bölge yoktur.

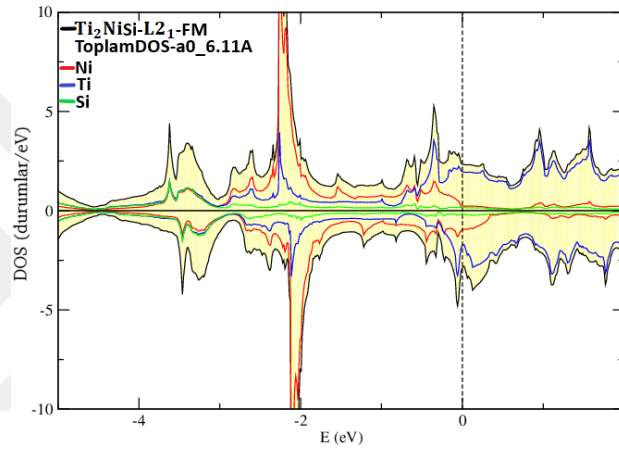


**Şekil 5.61**  $Ti_2FeSi$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki DOS grafiği

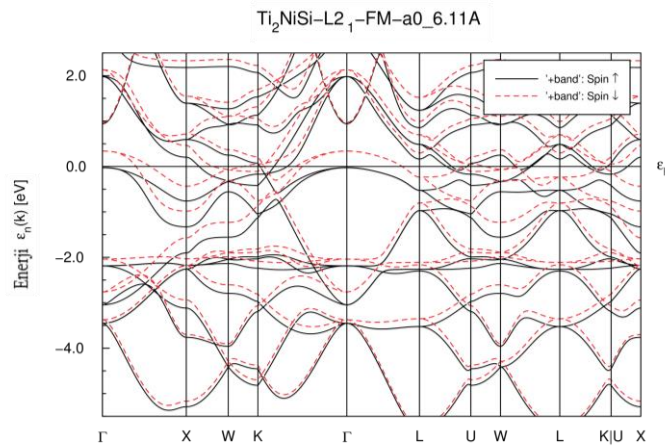


**Şekil 5.62**  $Ti_2FeSi$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.63'te spin yukarı için -3.5eV, -2.1 eV, 0.50eV ve 1 eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si'un s ve p elektronlarından Ni ,Ti ve Ti'nın d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.5eV civarındaki tepeler Ni, Ti, ve Si hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3.5eV , -2.2eV , 0 eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si'un s ve p ,Ni ve Ti d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.5eV civarındaki keskin tepelerde Ni, Ti ve Si hibritleşmektedir. -2.2eV ve 0eV arasındaki keskin tepelerde Ni ve Ti hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı için metalik , spin aşağı durumu için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.64'de hem spin yukarı hem spin aşağı için yasak bölge yoktur.

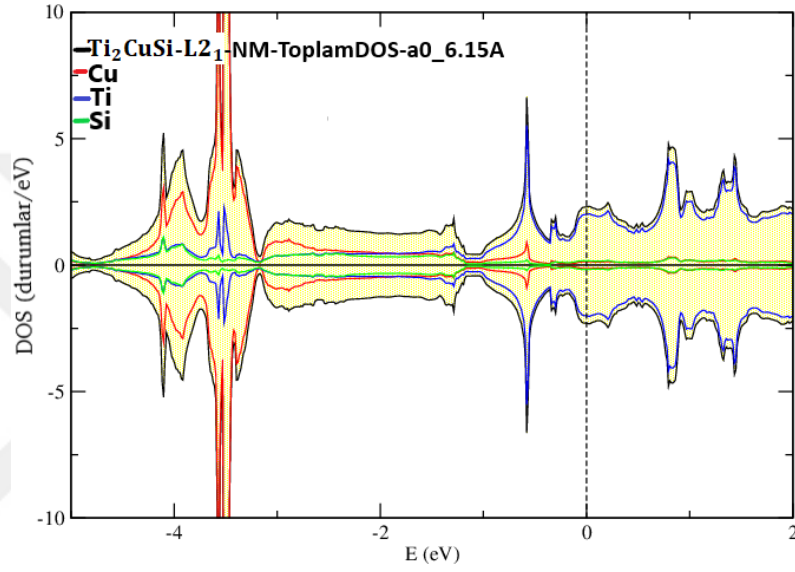


Şekil 5.63  $Ti_2NiSi$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki DOS grafiği

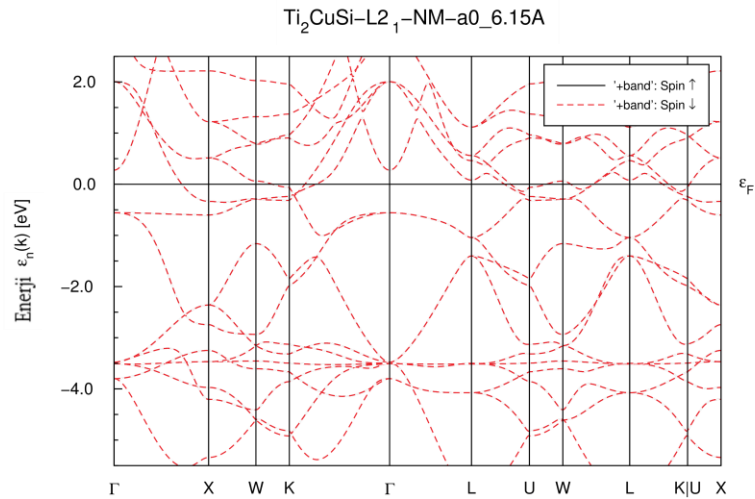


Şekil 5.64  $Ti_2NiSi$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.65'te spin yukarı için -3.5eV, 0.5 eV, 1eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Cu'nin,Ti ve Ti'un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.5eV civarındaki keskin tepelerde Ti ve Cu hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3.5eV , -0.5eV , 1eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Cu ,Ti ve Ti 'nin d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.5eV civarındaki keskin tepelerde Ti ve Cu hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı için metalik , spin aşağı durumu için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.66'de hem spin yukarı hem spin aşağı için yasak bölge yoktur.

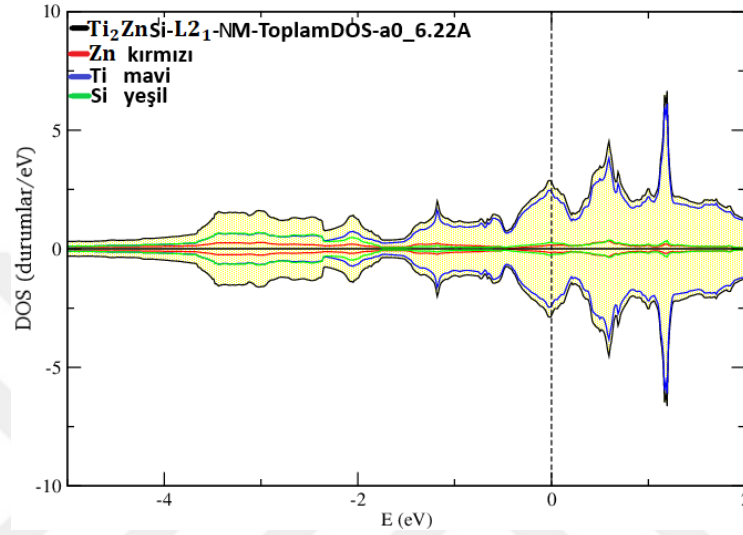


Şekil 5.65  $Ti_2CuSi$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki DOS grafiği

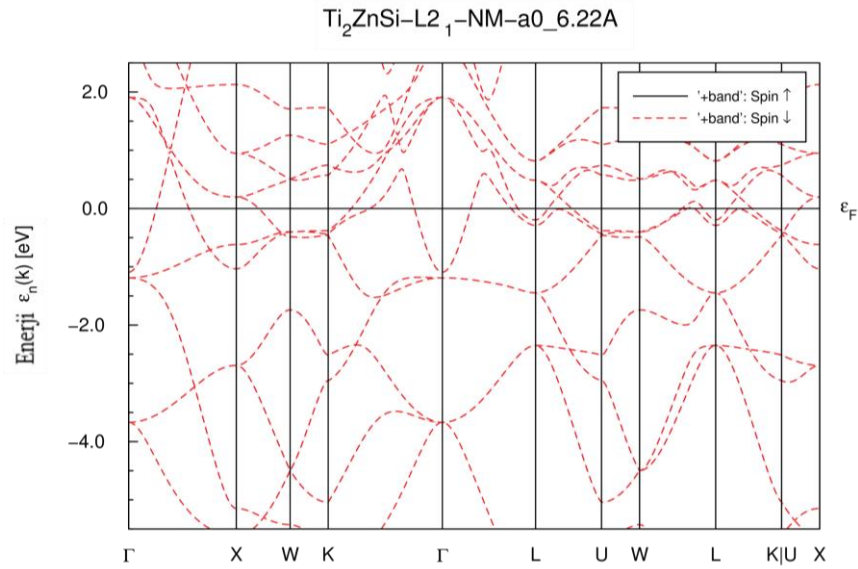


Şekil 5.66  $Ti_2CuSi$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.67’te spin yukarı için 0.50eV ve 1.3eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Ti ve Ti’un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. Spin aşağı için 0.50eV ve 1.3eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Ti ve Ti’un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı için metalik, spin aşağı durumu için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.68’de hem spin yukarı hem spin aşağı için yasak bölge yoktur.



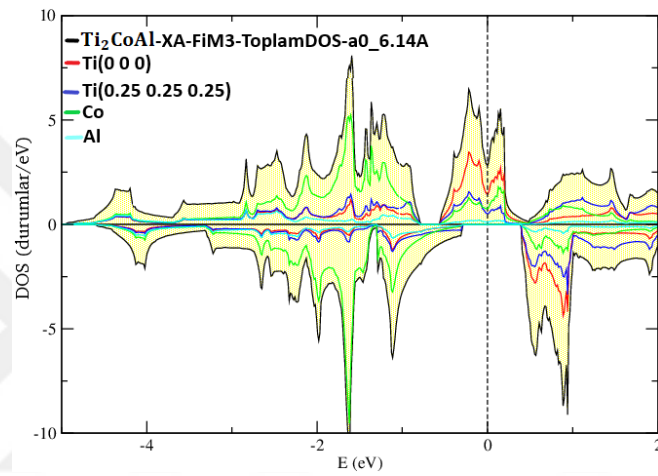
Şekil 5.67  $Ti_2ZnSi$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki DOS grafiği



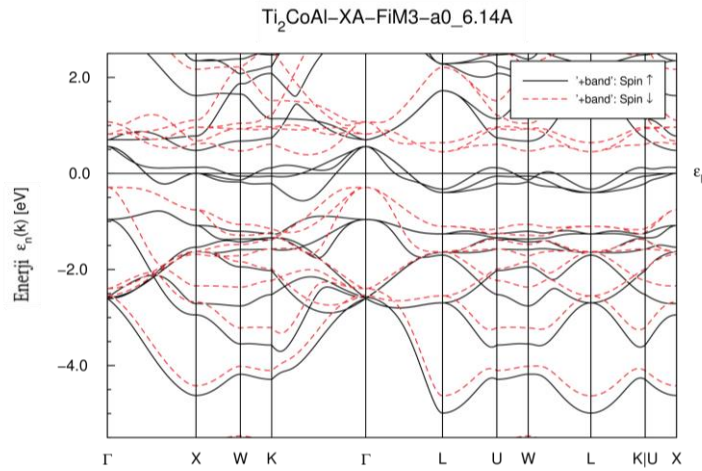
Şekil 5.68  $Ti_2ZnSi$  alaşımının  $L2_1$  yapısındaki Bant grafiği



Şekil 5.69’te spin yukarı için -1.70eV, 0eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co’nın ve Ti(0 0 0) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -1.70eV ve 0eV civarındaki keskin tepelerde Co, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir. Spin aşağı için -1.70 ve 1eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co ve Ti(0 0 0)’nin d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. 1eV civarındaki keskin tepelerde Co, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metalik, spin aşağı kanalı için yarı iletken özellik göstermektedir. Şekil 5.70’de spin yukarı için yasak bölge yoktur spin aşağı dolaylı bant aralıklı 0.677 eV yasak enerji aralığı tespit edildi.



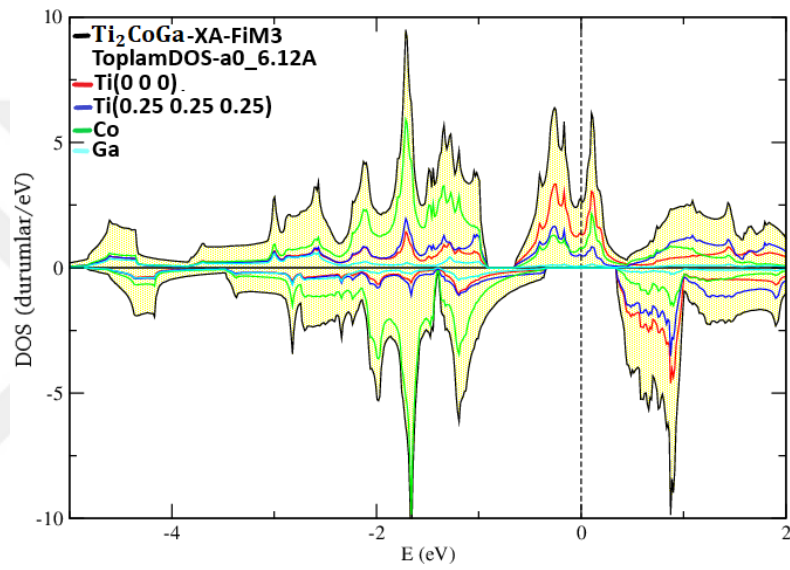
Şekil 5.69  $\text{Ti}_2\text{CoAl}$  alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği



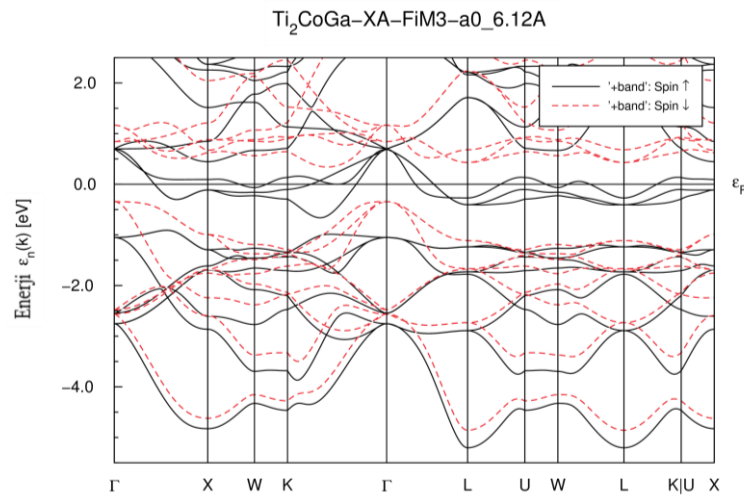
Şekil 5.70  $\text{Ti}_2\text{CoAl}$  alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği



Şekil 5.71’te spin yukarı için -1.70eV, 0eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co’nın ve Ti(0 0 0) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -1.70 ve 0eV civarındaki keskin tepelerde Co, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir. Spin aşağı için -1.70 ve 1eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co ve Ti(0 0 0)’nin d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. 1eV civarındaki keskin tepelerde Ti(0 0 0), Ti(0.25 0.25 0.25) ve Co hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metalik ,spin aşağı kanalı için yarı iletken özellik göstermektedir. Şekil 5.72’de spin yukarı için yasak bölge yoktur spin aşağı için dolaylı bant aralıklı 0.602 eV yasak enerji aralığı tespit edildi.

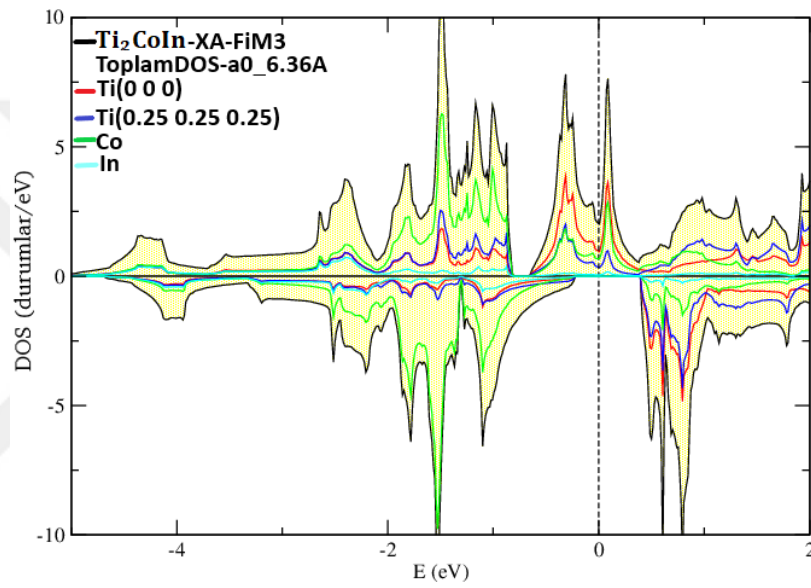


Şekil 5.71  $\text{Ti}_2\text{CoGa}$  alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği

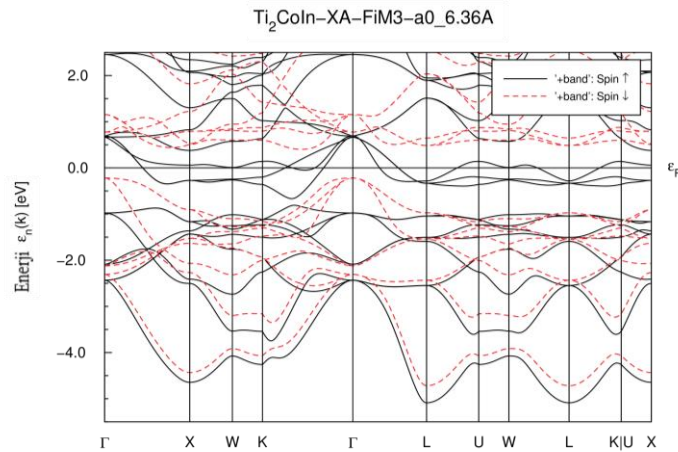


Şekil 5.72  $\text{Ti}_2\text{CoGa}$  alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.73'te spin yukarı için -1.50eV, 0eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co'nun ve Ti(0 0 0) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bu keskin tepelerde Ti(0 0 0), Ti(0.25 0.25 0.25) ve Co hibritleşmektedir. Spin aşağı için -1.50 ve 0.80eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Co ve Ti(0 0 0)'nin ve Ti(0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bu keskin tepelerde Ti(0 0 0), Ti(0.25 0.25 0.25) ve Co hibritleşmektedir  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metalik, spin aşağı kanalı için yarı iletken özellik göstermektedir. Şekil 5.74'de spin yukarı için yasak bölge yoktur spin aşağı için dolaylı bant aralıklı 0.583 eV yasak enerji aralığı tespit edildi.

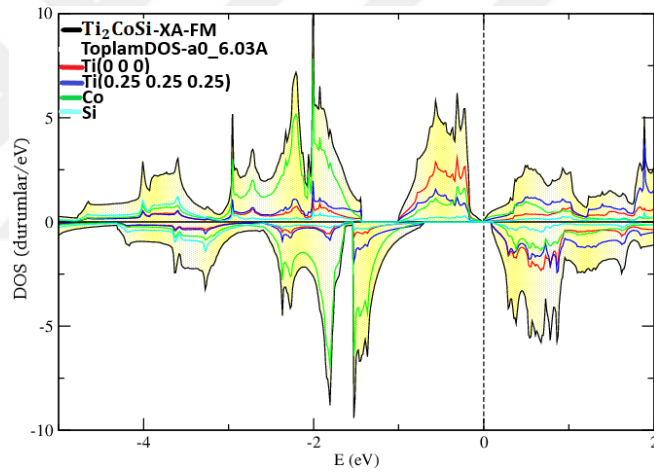


Şekil 5.73  $Ti_2CoIn$  alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği

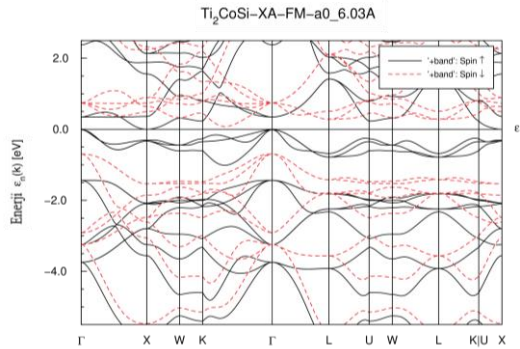


Şekil 5.74  $Ti_2CoIn$  alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.75'te spin yukarı için -3.90eV, -2eV, -0.50 eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si'un s ve p, Co ve Ti'nın(0 0 0) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.90eV civarındaki keskin tepelerde Si ve Co hibritleşmektedir. -2eV ve -0.50eV civarındaki keskin tepelerde Co, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3.50eV -1.50eV ve 0.50eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si'un s ve p, Co, Ti(0 0 0) ve Ti'nın (0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.50eV civarındaki keskin tepeler Co ve Si hibritleşmektedir. -1.50eV ve 0.50eV civarındaki keskin tepelerde Co, Ti(0 0 0) ve Ti'nın (0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için spin gapless, spin aşağı kanalı için yarı iletken özellik göstermektedir. Şekil 5.76'de hem spin yukarı için yasak enerji aralığı yoktur, spin aşağı için dolaylı bant aralıklı 0.771 eV yasak enerji aralığı tespit edildi.

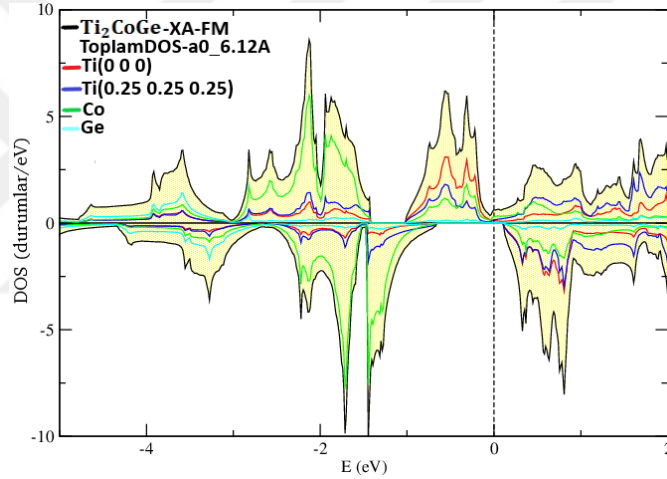


Şekil 5.75  $Ti_2CoSi$  alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği

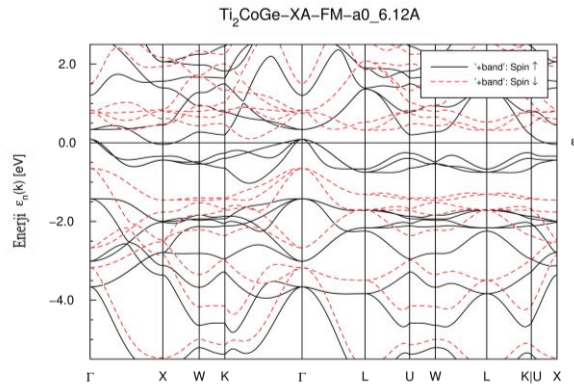


Şekil 5.76  $Ti_2CoSi$  alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.77’te spin yukarı için -3.7eV,-2eV, -0.50 eV, 1.5eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Ge’nin s ve p, Co, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.7eV ve 1.5eV civarındaki Ge Co hibritleşmektedir. -2eV ve -0.50eV civarındaki tepelerde Ti(0 0 0), Ti(0.25 0.25 0.25) ve Co hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3.2eV -1.50eV ve 0.50eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Ge’un s ve p, Co, Ti(0 0 0)’nin ve Ti(0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.2eV civarındaki tepede Ge ve Co hibritleşmektedir. -1.50eV ve 0.50eV civarındaki tepelerde Ti(0 0 0), Ti(0.25 .0.25 0.25) ve Co hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metalik, spin aşağı kanalı için yarı iletken özellik göstermektedir. Şekil 5.78’de spin yukarı için yasak enerji aralığı yoktur spin aşağı için dolaylı bant aralıklı 0.733 eV yasak enerji aralığı tespit edildi.

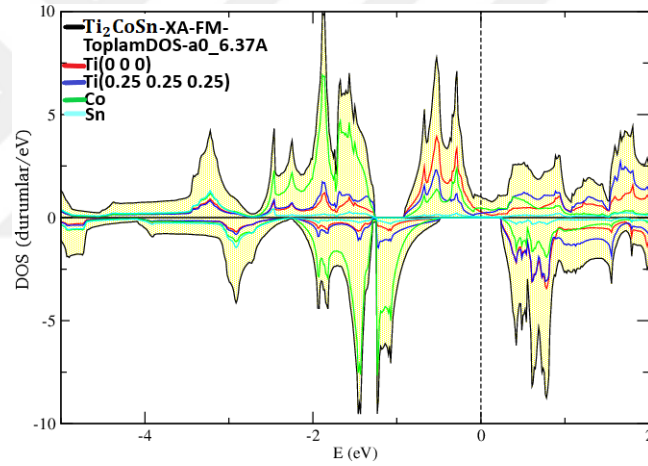


Şekil 5.77  $Ti_2CoGe$  alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği

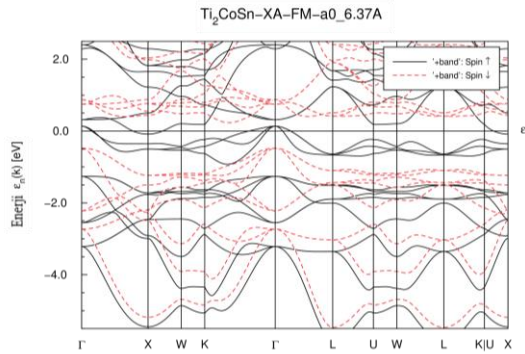


Şekil 5.78  $Ti_2CoGe$  alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.79’te spin yukarı için -3.5eV, -1.80eV, -0.50eV ve 1.5eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Sn’nin s ve p, Co’nin ve Ti’un(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.5eV ve 1.5eV civarındaki keskin tepede Sn, Ti(0 0 0 0) ve Ti (0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir. -1.80eV, -0.50eV ve 1.5eV civarındaki tepelerde Co, Ti(0 0 0 0) ve Ti (0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3eV -1.50eV ve 0.50eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Sn’nin s ve p, Co, Ti(0 0 0)’nin ve Ti(0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3eV civarındaki keskin tepe Co ve Sn hibritleşmektedir. -1.50eV ve 0.50eV civarındaki tepelerde Co, Ti(0 0 0 0) ve Ti (0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metalik, spin aşağı kanalı için yarı iletken özellik göstermektedir. Şekil 5.80’de spin yukarı için yasak enerji aralığı yok spin aşağı için dolaylı bant aralıklı 0.714 eV yasak enerji aralığı tespit edildi.

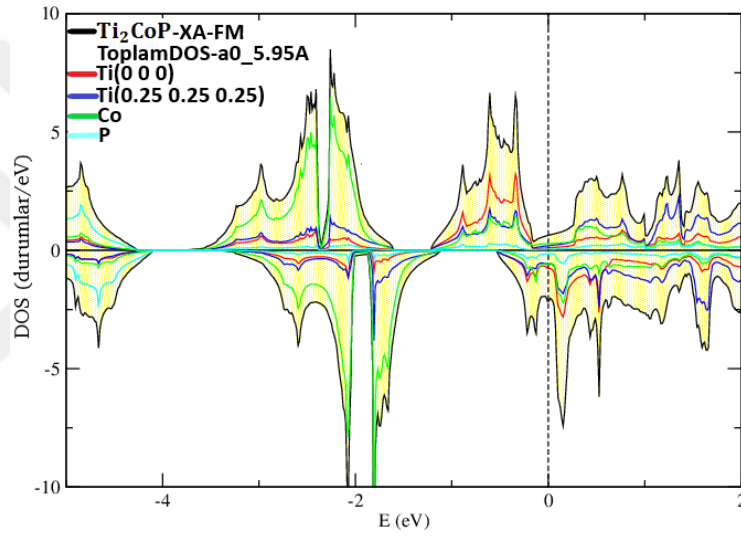


Şekil 5.79  $Ti_2CoSn$  alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği

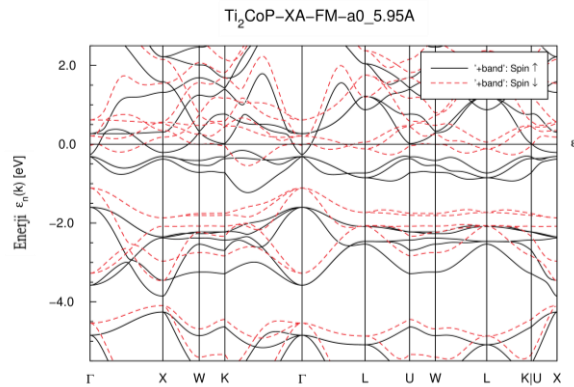


Şekil 5.80  $Ti_2CoSn$  alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.81’te spin yukarı için -4.90eV, -2.20eV, -0.50 eV ve 1.2eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla P’un s ve p, Co’nın, Ti(0 0 0), Ti(0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -0.50eV ve 1.2eV civarındaki keskin tepelerde P, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3.5eV -2eV , 0.10eV ve 1.5eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla P’un s ve p, Co, Ti(0 0 0), Ti(0.25 0.25 0.25) ve Ti(0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -2eV, 0.10eV ve 1.5eV civarındaki tepelerde Co, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metalik, spin aşağı durumu için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.82’de spin yukarı ve aşağı için yasak enerji aralığı yoktur.



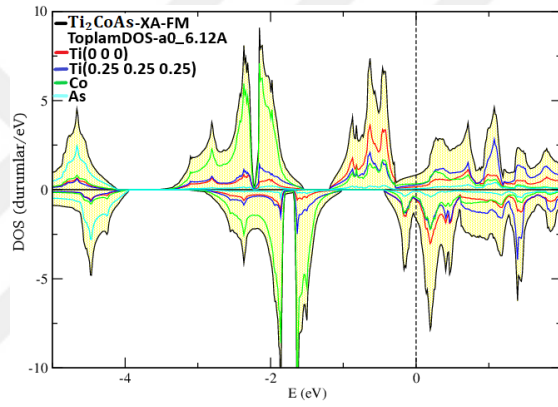
Şekil 5.81  $Ti_2CoP$  alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği



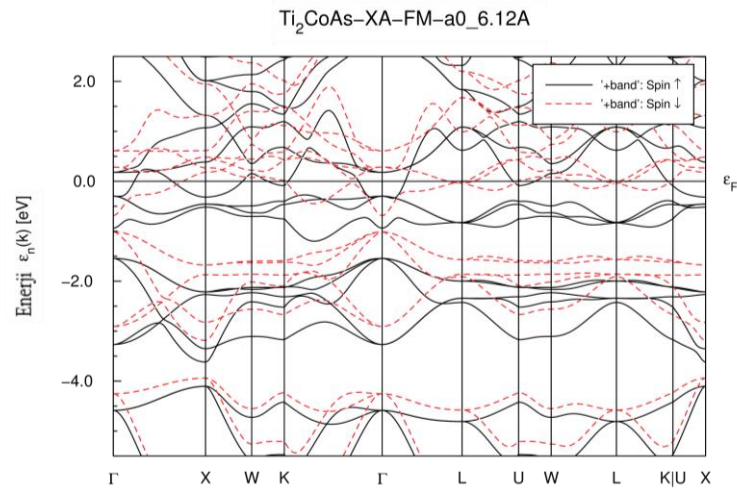
Şekil 5.82  $Ti_2CoP$  alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği



Şekil 5.83'te spin yukarı için -4.5eV -2.20eV, -0.50 eV ve 1eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla As'ın s ve p orbitallerindeki elektronlardan, Co , Ti(0 0 0), Ti(0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. 0.50eV civarındaki keskin tepelerde Co, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir. Spin aşağı için -4.5eV, -1.90 eV, 0.10eV ve 1.5eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla As'ın s ve p orbitallerindeki elektronlarında, Co ve Ti(0 0 0) ve Ti'nın (0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -1.90eV, 0.10eV ve 1.5eV civarındaki keskin tepelerde , Co ve Ti(0 0 0) ve Ti (0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metalik, spin aşağı kanalı için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.84'de spin yukarı ve aşağı için yasak bölge yoktur.

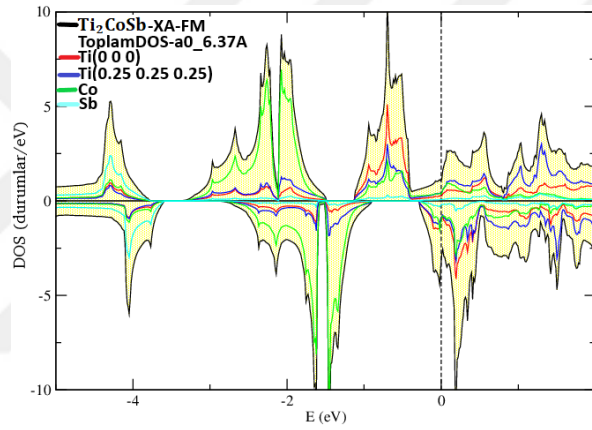


**Şekil 5.83**  $Ti_2CoAs$  alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği

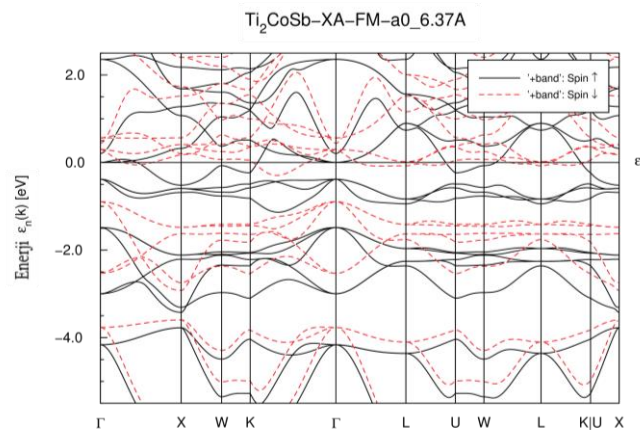


**Şekil 5.84**  $Ti_2CoAs$  alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.85'te spin yukarı için -4.1eV, -2.20eV, -0.50 eV ve 1.5eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Sb'nin s ve p elektronları, Co, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -4.1eV civarındaki keskin tepede Sb, Co, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir. -2.2eV, -0.50eV ve 1.5eV civarındaki tepelerde Co, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) hibritleşmektedir. Spin aşağı için -4.30eV, -1.50 eV, 0.10eV ve 1.5eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Sb'nin s ve p elektronlarından, Co, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanıyor. 0.10eV civarındaki keskin tepelerde Ti(0 0 0), Ti(0.25 0.25 0.25) ve Co hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metalik, spin aşağı kanalı için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.86'de spin yukarı ve aşağı için yasak enerji aralığı yoktur.



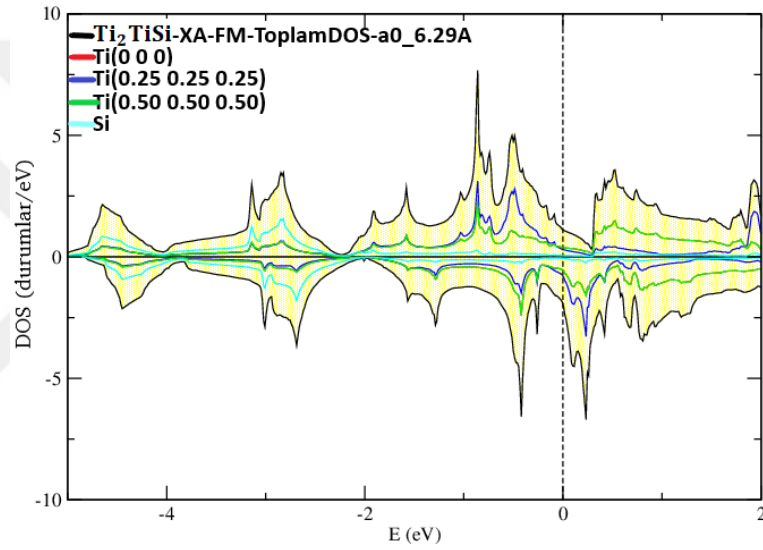
Şekil 5.85  $Ti_2CoSb$  alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği



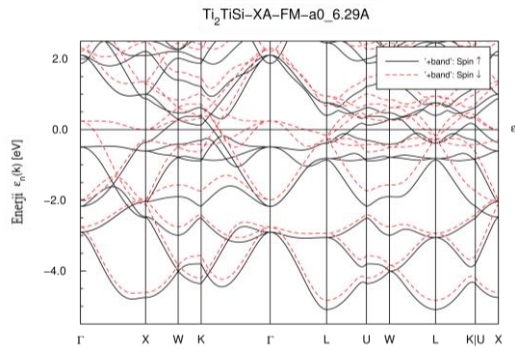
Şekil 5.86  $Ti_2CoSb$  alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği



Şekil 5.87’te spin yukarı için -3eV , -1eV, 0.50 eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si’un s ve p elektronları, Ti(0.25 0.25 0.25) ve Ti(0.50 0.50 0.50) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -1eV civarındaki tepelerde Ti(0 0 0), Ti(0.25 0.25 0.25) ve Ti(0.50 0.50 0.50)hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3eV, -0.50 eV ve 0.20eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si’un s ve p elektronlarından Ti(0.50 0.50 0.50) ve Ti(0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -0.50eV ve 0.20eV civarındaki tepelerde Ti(0 0 0), Ti(0.25 0.25 0.25) ve Ti(0.50 0.50 0.50) hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metalik, spin aşağı kanalı için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.88’de spin yukarı ve aşağı için yasak enerji aralığı yoktur.

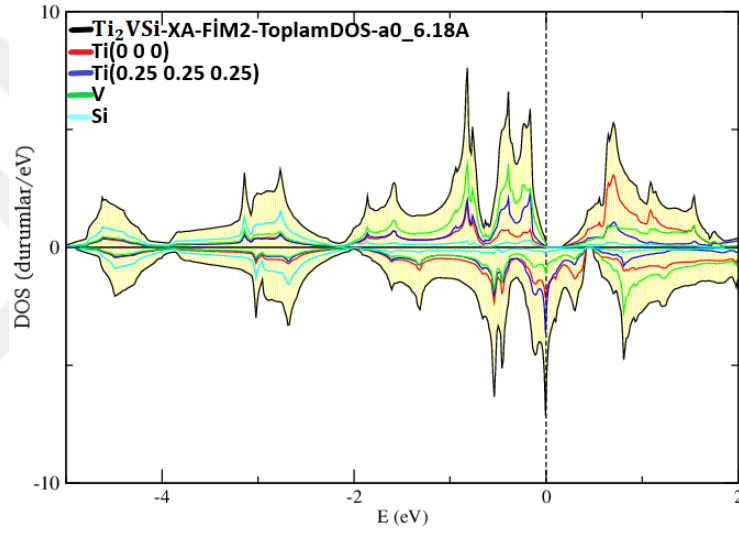


Şekil 5.87  $Ti_2TiSi$  alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği

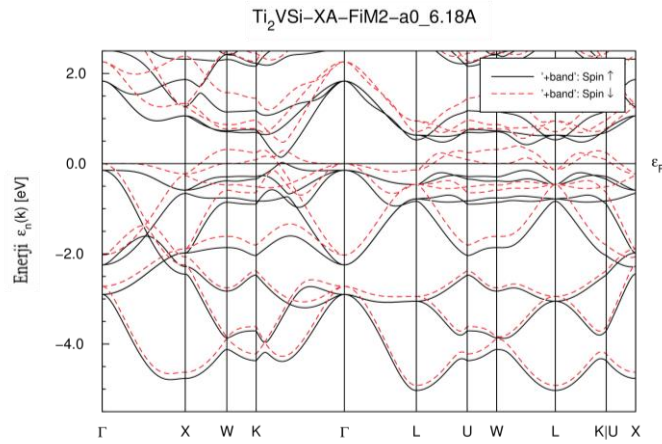


Şekil 5.88  $Ti_2TiSi$  alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.89’te spin yukarı için -3eV , -1eV, 0.50 eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si’un s ve p elektronları, V ve Ti(0 0 0) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -1eV ve 0.50eV civarındaki tepelerde Ti(0 0 0), Ti(0.25 0.25 0.25) ve V hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3eV, -0.50eV, 0eV ve 0.80 eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si’un s ve p elektronlarından, Ti(0 0 0), Ti(0.25 0.25 0.25) ve V’un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanıyor. -0.50eV, 0eV ve 0.80eV civarındaki tepelerde Ti(0 0 0), Ti(0.25 0.25 0.25) ve V hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metalik, spin aşağı kanalı için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.90’de spin yukarı ve aşağı için yasak enerji aralığı yoktur.

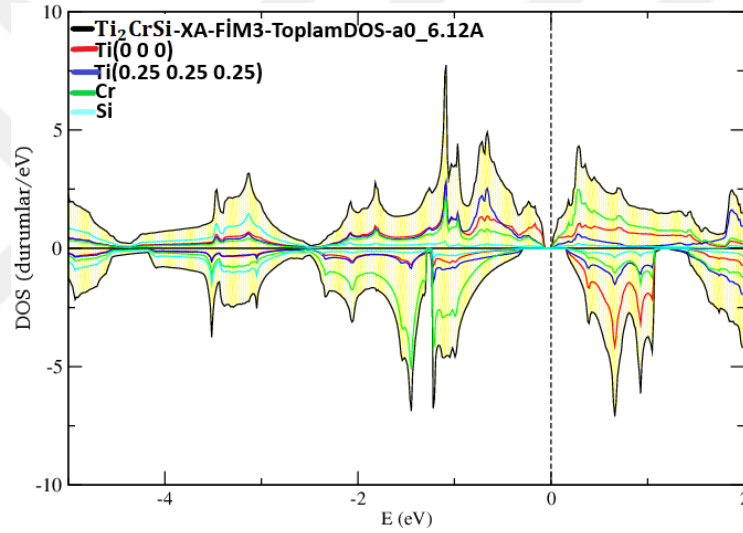


Şekil 5.89  $Ti_2VSi$  alaışımının XA yapısındaki DOS grafiği

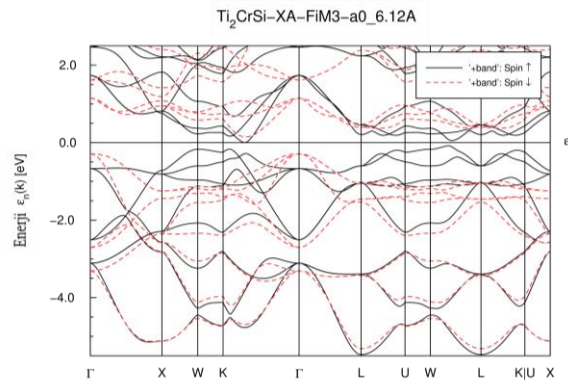


Şekil 5.90  $Ti_2VSi$  alaışımının XA yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.91’te spin yukarı için -3.5eV , -1eV, 0.50 eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si’un s ve p elektronları, Ti(0.25 0.25 0.25) ve Cr’un d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -1eV ve 0.50eV civarındaki keskin tepelerde Ti(0.25 0.25 0.25), Ti(0 0 0) ve Cr hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3.5eV, -1.5eV, 0.50eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si’un s ve p elektronlarından, Cr ve Ti(0 0 0) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanıyor. 0.50eV civarındaki keskin tepelerde Ti(0.25 0.25 0.25), Ti(0 0 0) ve Cr hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı yarı iletken, spin aşağı kanalı için yarı iletken özellik göstermektedir. Şekil 5.92’de spin yukarı için dolaylı bant aralıklı 0.099eV yasak enerji aralığı, spin aşağı için dolaylı bant aralıklı 0.4323eV yasak enerji aralığı tespit edildi.

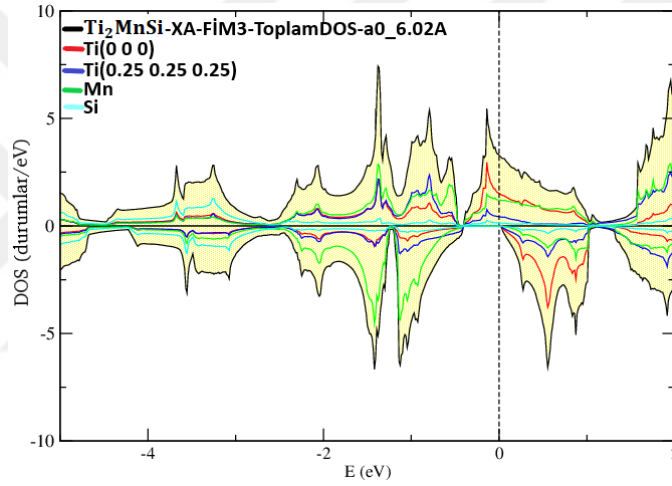


Şekil 5.91  $Ti_2CrSi$  alaışımının XA yapısındaki DOS grafiği

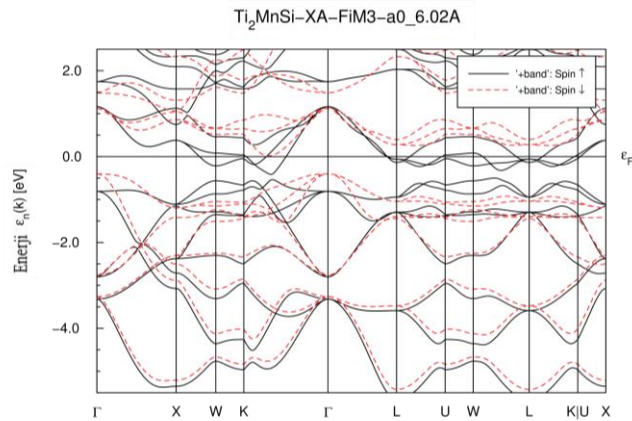


Şekil 5.92  $Ti_2CrSi$  alaışımının XA yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.93'te spin yukarı için -3.5eV , -1.5eV, -0.20eV ve 2eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si'un s ve p elektronları, Mn, Ti(0 0 0) ve Mn'nın d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. 0.50eV civarındaki tepelerde Ti(0.25 0.25 0.25), Ti(0 0 0) ve Mn hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3.5eV, -1.5eV, 0.50eV ve 1.90eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si'un s ve p, Mn Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. 0.50eV ve 1.90eV civarındaki keskin tepelerde Ti(0.25 0.25 0.25), Ti(0 0 0) ve Mn hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metalik, spin aşağı kanalı için yarı iletken özellik göstermektedir. Şekil 5.94'de spin yukarı için yasak enerji aralığı yoktur aşağı spin için dolaylı bant aralıklı 0.4378 eV yasak enerji aralığı tespit edilmiştir.

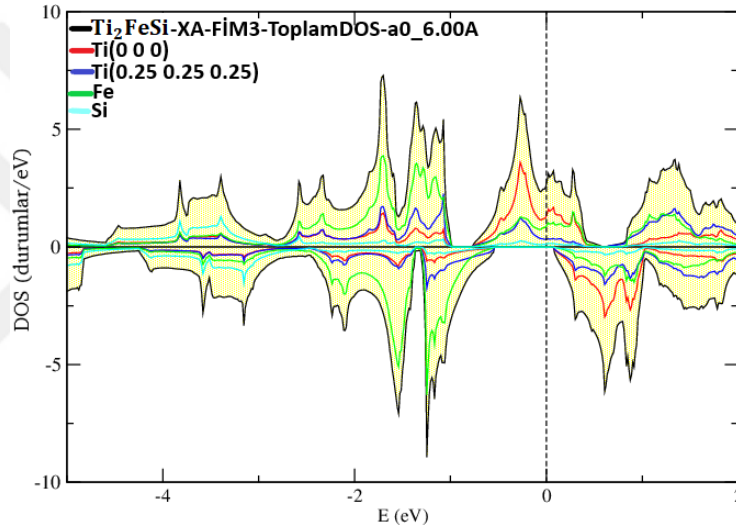


Şekil 5.93  $\text{Ti}_2\text{MnSi}$  alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği

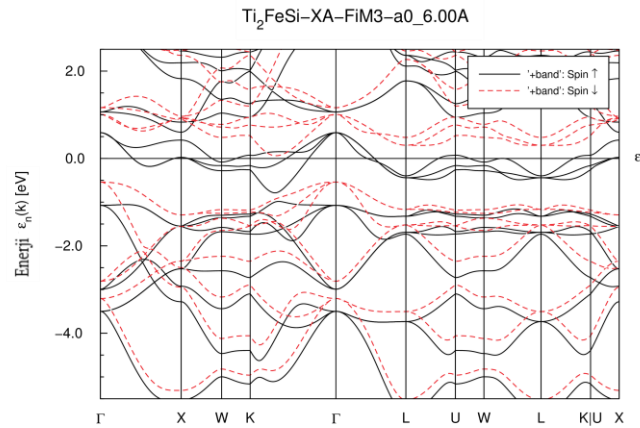


Şekil 5.94  $\text{Ti}_2\text{MnSi}$  alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.95'te spin yukarı için -3.5eV, -1.5eV, -0.20eV ve 1.5eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si'un s ve p elektronları, Fe, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25)'nin d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -1.5eV, -0.20eV ve 1.5eV civarındaki tepelerde Ti(0.25 0.25 0.25), Ti(0 0 0) ve Fe hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3.5eV, -1.5eV, 0.50eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si'un s ve p Fe ve Ti(0 0 0) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. 0.50eV civarındaki tepelerde Ti(0.25 0.25 0.25), Ti(0 0 0) ve Fe hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metalik, spin aşağı kanalı için yarı iletken özellik göstermektedir. Şekil 5.96'de spin yukarı için yasak bölge yoktur aşağı spin için dolaylı bant aralıklı 0.5827 eV yasak enerji aralığı tespit edilmiştir.

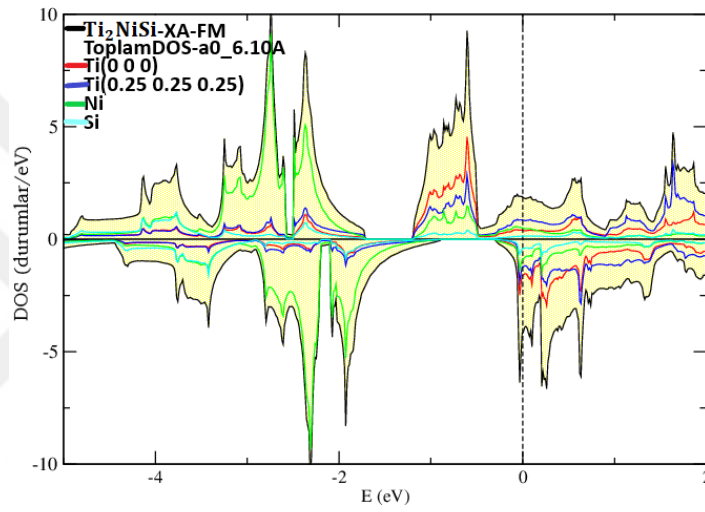


Şekil 5.95  $Ti_2FeSi$  alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği

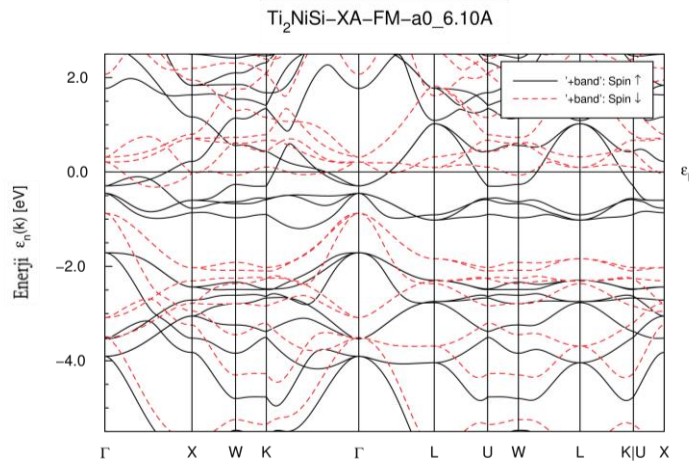


Şekil 5.96  $Ti_2FeSi$  alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.97’te spin yukarı için -3eV , -0.50eV ve 1.8eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Ni, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25)’nin d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bu keskin tepelerde Ti(0.25 0.25 0.25), Ti(0 0 0) ve Ni hibritleşmektedir. Spin aşağı için -2.eV, 0.20eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Ni , ve Ti(0 0 0) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bu keskin tepelerde Ti(0.25 0.25 0.25), Ti(0 0 0) ve Ni hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanalı için metalik, spin aşağı kanalı için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.98’de spin yukarı ve spin aşağı için yasak enerji aralığı yoktur.



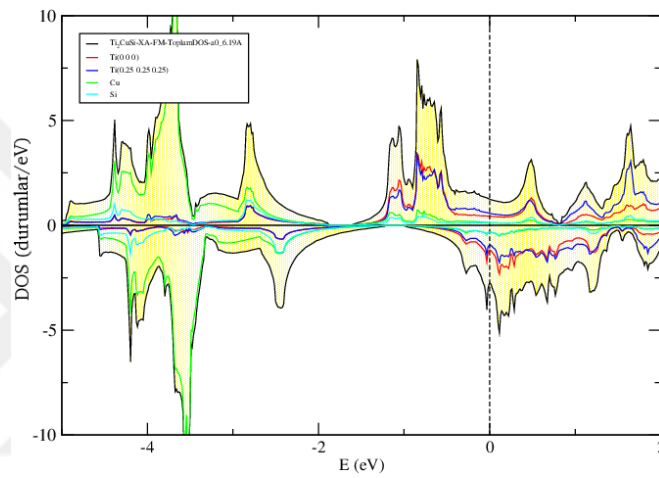
Şekil 5.97  $Ti_2NiSi$  alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği



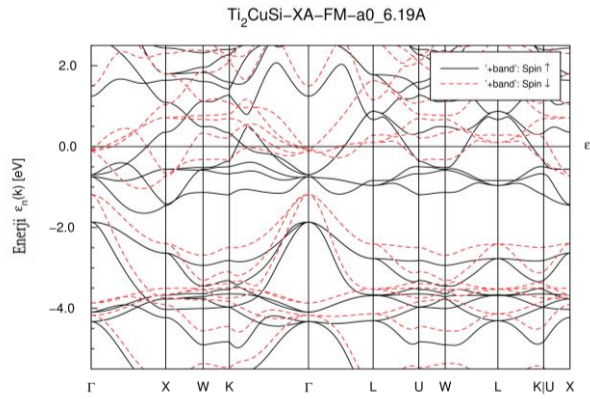
Şekil 5.98  $Ti_2NiSi$  alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği



Şekil 5.99'ta spin yukarı için -3.50eV , -0.80eV ve 1.8eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Cu, Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25)'nın d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -0.80eV ve 1.8eV civarındaki keskin tepelerde Ti(0.25 0.25 0.25), Ti(0 0 0) ve Cu hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3.5eV, 0.20eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Cu, ve Ti(0 0 0) d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. 0.20eV civarındaki keskin tepelerde Ti(0.25 0.25 0.25), Ti(0 0 0) ve Cu hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı için kanalı için metalik, spin aşağı kanalı için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.100'de spin yukarı ve aşağı için yasak enerji aralığı yoktur.



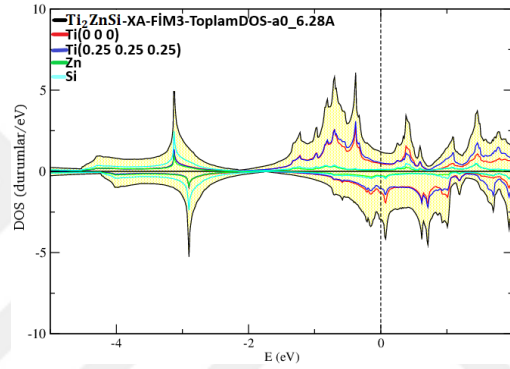
Şekil 5.99  $Ti_2CuSi$  alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği



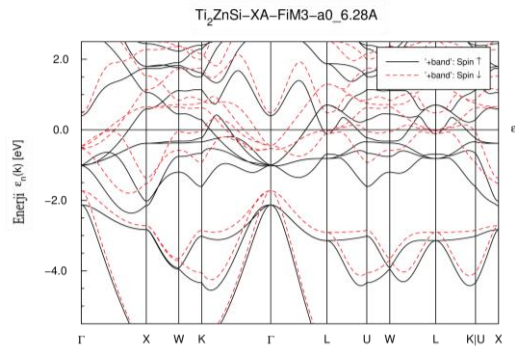
Şekil 5.100  $Ti_2CuSi$  alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği

Şekil 5.101'ta spin yukarı için -3.50eV , -0.80eV , 0.50eV 1.8eV civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si'nin s ve p , Ti(0.25 0.25 0.25), Ti(0 0 0) ve Ti(0.25 0.25 0.25)

d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3.50eV civarındaki keskin tepede Si, Zn, Ti(0.25 0.25 0.25) ve Ti(0 0 0) hibritleşmektedir. -0.80eV, 0.50eV ve 1.8eV civarındaki keskin tepelerde Ti(0.25 0.25 0.25), Ti(0 0 0) hibritleşmektedir. Spin aşağı için -3eV, 0eV ve 0.50 civarındaki keskin tepeler sırasıyla Si s ve p, Ti(0 0 0) d ve Ti(0.25 0.25 0.25) orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. -3eV civarındaki keskin tepede Si ve Zn hibritleşmektedir. 0eV, 0.50eV ve 2eV civarındaki keskin tepelerde Ti(0.25 0.25 0.25), Ti(0 0 0) hibritleşmektedir.  $E_F=0$  enerji durumunda spin yukarı kanal için metalik, spin aşağı kanal için metalik özellik göstermektedir. Şekil 5.102’te spin yukarı ve aşağı için yasak enerji aralığı yoktur.



Şekil 5.101  $Ti_2ZnSi$  alaşımının XA yapısındaki DOS grafiği



Şekil 5.102  $Ti_2ZnSi$  alaşımının XA yapısındaki Bant grafiği



Bu tezde  $L_{21}$  ve XA yapılarının elektronik ve manyetik özelliklerini teorik olarak inceledik. Ab-initio FPLO (Full Potential Local Orbital) Tam Potansiyel Yerel Orbital yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Değişim korelasyon potansiyeli olarak, deneylerle belirlenmiş manyetik özellikleri olan Heusler bileşikleri için doğru sonuçlar ürettiği bilinen Perdew-Burke-Ernzerhof [101] tarafından parametrize edilen genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) kullanıldı.[97,102]

$Ti_2CoZ$  ( $Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb$ ) ve  $Ti_2QSi$  ( $Q=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) Heusler alaşımlarının  $L_{21}$  ve XA yapılarının her bir alaşımın taban durumlarına karşılık gelen örgü sabitleri incelendi. Üzerinde çalıştığım alaşımların hepsinin  $L_{21}$  yapıda daha karalı olduğu saptandı.

$L_{21}$  yapıdaki  $Ti_2CoZ$  ( $Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb$ ) Heusler alaşımların sırasıyla yarı metal, metal ,metal , metal, metal, metal, metal, metal ve metal davranış sergiledikleri saptandı. Ayrıca  $L_{21}$  yapıdaki alaşımların  $Ti_2QSi$  ( $Q=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) Heusler alaşımların sırasıyla metal,metal metal, metal, metal, metal, metal, metal ve metal davranış sergiledikleri saptandı.  $Ti_2CoAl$  alaşımının spin yukarı yasak enerji aralığı 0.040eV olarak hesaplandı.

XA yapıdaki  $Ti_2CoZ$  ( $Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb$ ) Heusler alaşımların sırasıyla yarı metal, yarı metal, yarı metal, spin gapless yarı iletken, yarı metal, yarı metal, metal, metal ve metal davranış sergilendikleri saptandı. Ayrıca XA yapıda  $Ti_2QSi$  ( $Q=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) Heusler alaşımların sırasıyla metal,metal, yarı iletken, yarı metal, yarı metal, spin gapless yarı iletken, metal, metal ve metal davranış sergiledikleri saptandı.  $Ti_2CoAl$ ,  $Ti_2CoGa$ ,  $Ti_2CoIn$ ,  $Ti_2CoGe$ ,  $Ti_2CoSn$ ,  $Ti_2MnSi$  ve  $Ti_2FeSi$  alaşımlarının spin aşağı yasak enerji aralıkları sırasıyla 0.677eV, 0.602eV, 0.583eV, 0.733eV, 0.714eV, 0.438eV ve 0.5893eV olarak hesaplandı.

L2<sub>1</sub> yapıdaki Ti<sub>2</sub>CoZ ( Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb) Heusler alaşımlarının sırasıyla FM, FM, FM , FM , FM , FM , FM , FM ve FM manyetizma türünde olduğu saptandı. Ayrıca L2<sub>1</sub> yapıdaki alaşımların Ti<sub>2</sub>QSi ( Q=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Heusler alaşımların sırasıyla FM, NM, NM, FiM3, FiM3, FM, FM, NM ve NM manyetizma türünde olduğu saptandı.

XA yapıdaki Ti<sub>2</sub>CoZ ( Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb) Heusler alaşımların sırasıyla FiM3, FiM3, FiM3, FM, FM, FM, FM, FM ve FM manyetizma türünde olduğu saptandı. Ayrıca XA yapıda Ti<sub>2</sub>QSi ( Q=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Heusler alaşımların sırasıyla FM, FiM2, FiM3, FiM3, FiM3, FM, FM ,FM ve FiM3 manyetizma türünde olduğu saptandı.

L2<sub>1</sub> yapıdaki Ti<sub>2</sub>CoZ ( Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb) Heusler alaşımlarının toplam manyetik momentleri sırasıyla 2.000μB, 1.998μB, 2.002 μB, 2.553 μB, 2.420μB, 2.747μB, 1.767μB, 1.994μB ve 2.310μB olarak hesaplandı. Ayrıca L2<sub>1</sub> yapıdaki Ti<sub>2</sub>QSi ( Q=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Heusler alaşımların toplam manyetik momentleri sırasıyla 1.539 μB, 0.000μB, 0.000 μB, 0.485 μB, 1.995 μB, 2.553 μB, 0.832 μB, 0.000 μB ve 0.000 μB olarak hesaplandı. SP kuralına Ti<sub>2</sub>CoAl, Ti<sub>2</sub>CoGa ve Ti<sub>2</sub>CoIn alaşımları uymaktadır diğer alaşımlar bu kuraldan sapmaktadır.

XA yapıdaki Ti<sub>2</sub>CoZ ( Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb) Heusler alaşımların toplam manyetik momentleri sırasıyla 2.000 μB, 2.000 μB, 2.000 μB, 3.000 μB, 3.000 μB, 3.000 μB, 2.185 μB, 2.379 μB ve 2.676 μB. Ayrıca XA yapıda Ti<sub>2</sub>QSi (Q=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Heusler alaşımların toplam manyetik momentleri 1.538 μB, 0.999 μB, 0.000 μB, 1.000 μB, 2.000 μB, 3.000 μB, 3.188 μB, 2.867 μB ve 2.103 μB olarak hesaplandı. SP kuralına Ti<sub>2</sub>VSi, Ti<sub>2</sub>CrSi, Ti<sub>2</sub>MnSi, Ti<sub>2</sub>FeSi ve Ti<sub>2</sub>CoSi alaşımları uymaktadır diğer alaşımlar bu kuraldan sapmaktadır.

- 
- [1] F.Heusler, W. S., and E. Haupt, Verhandlugen der Deutschen Phsikalischen Gesellschaft, 5:219, 1903.
  - [2] K.Özdoğan, Katkı ve düzensizliğin yarı-metalik ferromanyetik Heusler alaşımlarının manyetik özelliklerine etkisinin teorik incelenmesi. Doktora tezi, Gebze Yüksek Tenknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2-3s, 34s,45s,59s,19-23s,29-31s, 2009.
  - [3] G.Z. Xu, E.K. Liu, Y. Du, G.J. Li, G.D Liu., W.H. Wang and G.H. Wu, EPL: A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics, 102, 17707, 1-6, 2013.
  - [4] A. Bradley and J. Rodgers, The crystal structure of the Heusler alloys. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 144(852), 340-359, 1934.
  - [5] H.H. Potter, The X-ray structure and magnetic properties of single crystals of Heusler alloy. Proceedings of the Physical Society, 41, 135-142, 1928.
  - [6] O. Heusler, Annin Physics., 19:155, 1934.
  - [7] R.A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50.25: 2024, 1983.
  - [8] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 2152, 1995.
  - [9] S. Fujii, S. Sugimura, S. Ishida, and S. Asano, J. Phys.: Condens. Matter 2, 8583, 1990.
  - [10] J.-J. Tan, J. Guang-Fu, C. Xiang-Rong And G. Qing-Quan, Commun,Theor. Phys., 53, 1160. 2010.
  - [11] A. Candan, Mater. Res. Express, 6, 096571, 2019.
  - [12] P.G.V. Engen, K.H.J.Buschow and R. Jongereur, Half-metallic ferromagnets and their magneto- optical properties (invited), Appl. Phys Lett, 42, 202–204. 1983.
  - [13] W. Wang, E. Liu, M, Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, G. H. Wu, K. Inomata, S. Mitani, and K. Hono,Coherent tunneling and giant tunnelin magnetoresistance in C FeAl/MgO/CoFe magnetic tunneling junctions,,Physical Review B, 81 (14), 140402. 2010.

- [14] K. Yasuda, Ureter correcting device, Google Patents, 1992.
- [15] R.R.Heuser, The use of a new wire in a 6-year-old coronary artery occlusion: The Jagwire™ recanalization guidewire. Catheterization and cardiovascular diagnosis, 29(2), 173-176, 1993.
- [16] B.Akgenc, A. Kinaci, C. Tasseven and T. Cagin, Mater. Chem. Phys., 205, 315-24, 2018.
- [17] A. S. Meriç, Vanadyum katkılı Ti<sub>2</sub>FeGa ters heusler tipi alaşımların fiziksel özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, 1-3, 2020.
- [18] E. Bayar and S. Kervan, Ti<sub>2</sub>CoAl heusler bileşiğinin manyetik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi , Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, 2011.
- [19] F. Soyalp, Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile bazı bileşiklerin Elektronik yapılarının ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-38, 2006.
- [20] C. Kittel and P. McEuen, Introduction to solid state physics. Vol. 8. Wiley New York, 1986.
- [21] M. Dikici, Katıhal fiziğine giriş. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 1993.
- [22] H. Ehrenreich and F. Spaepen, Solid state physics, Academic Press, 2001.
- [23] T.N. Durlu, Katıhal Fiziğine Giriş, Üçüncü baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 1-6, 1992.
- [24] C.Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons, New York, 1-19, 1996.
- [25] J.R. Hook, H.E. Hall Solid State Physics 2nd Edition, F Köksal, M. Dinçer, Altuba Ç, M., Baçaran, E., John Wiley and Sons, 13, 1999.
- [26] R.J.D. Tilley Crystals and crystal structures, John Wiley and Sons, England, 1-38, 2006.
- [27] R.M. Martin, Electronic Structure, Cambridge University Press, Cambridge, 73- 81, 2004.
- [28] A. Candan, Mater. Res. Express, 6, 096571 2019.

- [29] G.Z. Xu, E.K. Liu, Y. Du, G.J. Li, G.D. Liu., W.H. Wang and G.H. Wu, EPL: A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics, 102,17707, 1-6, 2013.
- [30] U. Eberz, W. Seelentag and H. U. Schuster, Zeitschrift für Naturforschung, 35b,1341-1343, 1980.
- [31] A. İyigör, Dörtlü Heusler Alaşımlarının Yapısal, Elektronik, Elastik, Dinamik ve Termodinamik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.
- [32] A. Candan, Kübik yapıdaki  $\text{Co}_2\text{MnX}$  ( $\text{x}=\text{aL, gA, gE, sI}$ ) heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 59s,100s, 2011.
- [33] H. Şerefoğlu, Heusler tipi alaşımların manyetik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 79s, 2006.
- [34] R. Umucu, Fe-Ti-Si üçlü Heusler alaşımların yapısal, elektronik, manyetik ve mekanik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisiyle incelenmesi, Yüksek lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir,1s., 2016.
- [35] V. Alijani Zamani, Structure and properties of quaternary and Tetragonal Heusler compounds for spintronics and spin transfer torque applications. Diss. Mainz, Univ.,Diss., 21s., 2012.
- [36] G. B. Johnston and E. O. Hall, J. Phys. Chem. Solids 29 193 1968.
- [37] T. Özmen,  $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Sn}_x$  Heusler Alaşımlarının Manyetik Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 4-8, 2012.
- [38] M. O. ALTAY,  $\text{Ti}_2\text{FeX}$  ( $\text{X} = \text{Si, Ge, As, Sn ve Sb}$ ) tersHeusler alaşımlarının yapısal, elektronik, mekanik, fonon ve termodinamik özelliklerinin Ab-Initio yöntemi ile incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı,18-19, 2019.
- [39] M. Yavuz, Nano Yapılı Manyetik Şeritlerin ve Tozların Yapısal Ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 148 s., 2010.
- [40] M. Getzlaff, 2008. Fundamentals of Magnetism. Springer, 387 pp. 2008.

- [41] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to Magnetic Materials. WileyIEEE Press, The United States of America, 544 pp, 2009.
- [42] A. Das, Prodding Magnetic Properties of Electrodeposited Co/Cu and Ni/Cu Alloy Films by Scanning Probes. Deemed University, Metallurgical and Materials Engineering, Master Thesis, Rourkela, 85 pp., 2010.
- [43] R. A. Serway, R. J. Beichner, (Ed: K. Çolakoğlu), Fen ve Mühendislik için Fizik 2, Elektrik ve Manyetizma – Işık ve Optik. Palme Yayıncılık, Ankara, 1243 s. 2007.
- [44] W. D. Callister, Materials Science and Engineering. John Wiley & Sons, The United States of America, 201 pp., 2007.
- [45] D. J. Griffiths, (Çeviren: B. Ünal), Elektromanyetik Teori, İkinci Baskı. Gazi Kitabevi, Ankara, 594 s., 2005.
- [46] M. Özdemir, Ferromagnetik Alaşımlarda Spin Dalga Rezonansı İncelemeleri. Hacettepe Üniversitesi, Bilim Uzmanlığı Tezi, Ankara, 96 s., 1991.
- [47] F. Ak,  $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{MnSb}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) Heusler Bileşiklerinin Manyetik Özellikleri. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi Kayseri, 44 s., 2014.
- [48] M. İ. Coşkun, DC Manyetik Alan Sıçratma Tekniği ile Üretilen  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  Nano Filmlerin Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis, 68 s., 2011.
- [49] É. T. Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker, Magnetism Fundamentals. Springer, Verlag New York, 518 pp, 2005.
- [50] J. Boeck, W. Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen and G. Borghs Technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics. Semiconductor Science and Technology, 17, 342-354. 2002.
- [51] A. İyigör, Dörtlü Heusler Alaşımlarının Yapısal, Elektronik, Elastik, Dinamik ve Termodinamik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 18-19 2016.
- [52] S. Picozzi, A. Continenza and A. J. Freeman, Phys. Rev. B66, 094421, 2002.

- [53] I. Galanakis, N.Papanikolaou, and P.H.Dederichs. Phys. Rev. B,66:134428 2002.
- [54] J. Kübler, Physica B. 127, 257 1984.
- [55] E. Asker,  $XRh$  ( $X=Mg, Sc, Y$ ) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve titreşimsel özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi.Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 23, 2010.
- [56] P. D. M. Zor, Maddenin Elektriksel İletkenlik Özellikleri. Anadolu Üniversitesi, 91-94.
- [57] Y Şahin, Atom Fiziği, Ankara, Pegem A Yayıncılık, 199, 2005.
- [58] W. Koch, M. C. Holthausen and M. C. Holthausen, A chemist's guide to density functional theory. Vol. 2. Wiley-Vch Weinheim, 2001.
- [59] D. Kuralı, Üçlü alaşım wurtzite  $Al_xGa_{1-x}N$  malzemelerin bant yapısı hesabı, Yüksek lisans tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 25, 2008.
- [60] A. Kaffashnia,  $Li_2XY$  ( $X=Cu, Ag, Au; Y=Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In$ ) bileşikleri yapısal, elektronik, elastik, dinamik ve termodinamik özelliklerinin yoğunluk fonksiyon teorisi ile incelenmesi,Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 5-6, 2014.
- [61] M. Born and R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der Physik, 389(20), 457-484, 1927.
- [62] A. Erkişi, Bazı bileşiklerin elektronik ve titreşim özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-5, 2007.
- [63] A. Szabo, S. Neil and Ostlund, Publ. Introduction To Advanced Electronic Structure Theory, Modern Quantum Chemistry, 1996.
- [64] J. R. Oppenheimer, M. Born, “Zur Quantentheorie der Molekeln”, Ann Phys.,84: 457, 1927.
- [65] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: part I, II, III,”, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24:89, 111, 426, 1928.
- [66] V. Fock, Z. Phys, 61:126-148, 1930.
- [67] J. C. Slater, Phys. Rev., 35:210-21, 1930.

- [68] E. Fermi, "A statistical method for determining some properties of the atom", *Rend. Accad.*, 6: 602-607, 1927.
- [69] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields", *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 23:542-550, 1927.
- [70] E. Fermi, "A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements", *Z., Phys.*, 48:73-79, 1928.
- [71] R. G. Jones and O. Gunnarsson, *The Density-Functional Formalism, its Applications and Prospects*. *Rev. Mod. Phys.*, 61: 689-746, 1989.
- [72] E. H. Lieb, Thomas-Fermi and Related Theories of Atoms and Molecules *Rev. Mod. Phys.*, 53: 603-64, 1981.
- [73] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864, 1964.
- [74] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [75] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133, 1965.
- [76] P. Ziesche and H. Eschrig, *Elektronen Strukturen of Solids*, Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [77] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer, 1995.
- [78] K. Koepnick and H. Eschrig, *Phys Rev. B*, 59: 1743, (1999).
- [79] R. Richter, H. Eschrig and B. Velicky, *J. Phys F*, 17: 351, 1987.
- [80] K. Koepnick, B. Velicky, R. Hayn and H. Eschrig, *Phys Rev. B*, 55: 5717 1997.
- [81] K. Koepnick, B. Velicky, R. Hayn and H. Eschrig, *Phys Rev. B*, 58: 6944, 1998.
- [82] E. H. Lieb. Density Functionals for Coulomb Systems. *Int. J. of Quant. Chem.*, 24 (3):243, Mar. 1983.
- [83] P. Soven, *Phys Rev.*, 156: 809, 1967.
- [84] D. W. Taylor, *Phys Rev.*, 156: 1017, 1967.
- [85] B. Velicky, S. Kirkpatrick and H. Ehrenreich, *Phys Rev.*, 175: 747, 1968.



- [86] G. M. Stocks, W. M. Temmerman and B. L. Gyorffy, Phys Rev. Lett, 41: 339, 1978.
- [87] M. Schröter et al. , Phys Rev. B, 52: 188 1995.
- [88] A. Çetin, Metallerin kristal yapısı, <https://muhendishane.org/>
- [89] Türkiye Bilimler Akademisi, 12. Ders yarıiletkenlerin elektronik özellikleri 12s, <https://acikders.tuba.gov.tr/>
- [90] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, 174429 2002.
- [91] Iosif Galanakis, "Theory of Heusler and full-Heusler compounds." Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications. Cham: Springer International Publishing, 16-17 2015.
- [92] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, 134428 2002.
- [93] I. Galanakis and E. Şaşıoğlu, J. Appl. Phys. 109, 113912 2011.
- [94] H. van Leuken and R. A. de Groot, Phys. Rev. Lett. 74, 1171 1995.
- [95] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, J. Phys.: Condens. Matter 18, 6171 2006.
- [96] I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, and B. Aktas , Phys. Rev. B 75, 172405 (2007); 75, 092407 2007.
- [97] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, 174429 2002.
- [98] S. Skaftouros, K.Özdoğan, E.Şaşıoğlu, & I. Galanakis, Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds. Physical Review B, 87, 024420, 2-5, 2013.
- [99] J. Li, YX. Li, GX. Zhou, YB. Sun, CQ. Sun Appl Phys Lett; 94:242502, 2009.
- [100] K. Koepernik and H. Eschrig, Phys. Rev. B 59, 1743, 1999.
- [101] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, 1996.
- [102] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, 134428, 2002.
- [103] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188, 1976

### Konferans Bildirisi

1. K. Karanikola, I. Galanakis, K. Özdoğan, L2<sub>1</sub> and XA Ordering Competition Ti<sub>2</sub>CoZ (Z = Al, Si, P) Full-Heusler Compounds, 2<sup>nd</sup> International Congress on Multidisciplinary Natural Sciences and Engineering, 136 s., 2022.

