

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATKI VE DÜZENSİZLİĞİN YARI-METALİK
FERROMANYETİK HEUSLER ALAŞIMLARIN
MANYETİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN
TEORİK İNCELENMESİ**

Kemal ÖZDOĞAN

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2009

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATKI VE DÜZENSİZLİĞİN YARI-METALİK
FERROMANYETİK HEUSLER ALAŞIMLARIN
MANYETİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN
TEORİK İNCELENMESİ**

Kemal ÖZDOĞAN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Bekir AKTAŞ

GEBZE
2009



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.06.2009 tarih ve 209/43 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24/6/2009 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Kemal ÖZDOĞAN'ın tez çalışması FİZİK Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Bekir AKTAŞ

ÜYE

: Pr.A. Dr. Yıldırım İne- Y. İne

ÜYE

: Doç. Dr. Mustafa Özdemir M. Özdemir

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Savaş Berber

ÜYE

: Doç. Dr. Bulat Ramcev

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Tez Başlığı: Katkı ve Düzensizliğin Yarı-Metalik Ferromanyetik Heusler Alaşımların Manyetik Özelliklerine Etkisinin Teorik İncelenmesi

Tezin Yazarı: Kemal ÖZDOĞAN

Heusler tipi alaşımlar 1903 yıldan beri bilinmektedir. Heusler tipi alaşımlar, stokiyometrik kompozisyonu X_2YZ ve kristal yapısı L21 tipinde kübik yapı olan üçlü intermetalik bileşiklerdir. X ve Y elementleri periyodik tablonun geçiş metali grubundan iken Z elementleri periyodik tablonun III-V grubunun elementidir. Bu alaşımlar Alman maden mühendisi ve kimyacı olan Friedrich Heusler tarafından CuMn alaşımına 3. grup element ilave edilmesiyle alaşımı oluşturan elementlerin ferromanyetik özelliklerinin değiştiğinin tespit edilmesiyle bulunmuştur.

1983 yılında de Groot ve meslekdaşları tarafından keşfedilen yarı-metalik ferromagnetler spintronik alanındaki potansiyel uygulamalarından dolayı bilimsel araştırmaların merkezindedir. Bu malzemelerin ana karakteristiği iki spin bandı da farklı davranış göstermesidir. Çoğunluk spin bandı tipik metalik davranış gösterirken azınlık spin bandı yarıiletkenidir. Bu yüzden Fermi seviyesinde spin polarizasyonu %100 dür ve spintronik cihazların verimliliğini maksimum yapar.

Bu tezde yarı-metalik ferromagnetik Heusler alaşımların manyetik özellikleri üzerinde katkı ve düzensizliğin etkisi çalışılmıştır. Bu tezde spintronikte ileri uygulamalar için yoğun şekilde çalışılan yarı-metalik ferromagnetler arasında olan Co ve Mn içeren Heusler alaşımların elektronik ve manyetik yönüne odaklanılmıştır. Araştırmalar katılar için en başarılı ab-initio teorisi olan yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanır. Tam potansiyel ortogonal olmayan minimum baz fonksiyonu yöntemini (FPLO) kullanarak yarı-metalik ferromagnetik Heusler alaşımların elektronik ve manyetik özellikleri üzerinde katkı ve düzensizliğin etkisi incelenmiştir. İlk olarak Co_2MnZ ($Z=Si, Ge$ and Sn) Heusler alaşımlarında Mn' ın yerine Cr ve Fe eklenmesiyle yapılan katkılamanın küçük değerlerinde yarı-metaliklik neredeyse hiç etkilenmez. Benzer bir davranış birde Mn ve sp atomları ile dolu olan alt örgülerin karışımıyla elde edilir. Bu yüzden yarı-metaliklik bu alaşımların güçlü bir özelliğidir.

Co_2MnAl ve Co_2MnGa yarı-metalik Heusler alaşımlarında katkılama ve düzensizlik durumunu kapsamaları için tam Heusler alaşımları üzerindeki çalışma genişletilmiştir. Bu alaşımlar gerçek bir enerji aralığının yerine çok küçük bir azınlık durum yoğunluğu gösterirler. Co_2MnGa alaşımının aksine Cr ve Fe katkılı Co_2MnAl alaşımının yarı-metalik kaldığını elektronik yapı hesaplamaları ortaya çıkarır. Cr katkıları olağandışı bir davranış gösterir ve Cr katkılarının spin momenti Co_2MnZ ($Z=\text{Si, Ge, Sn}$)' nin aksine Cr atomlarının konsantrasyonu ile hemen hemen doğrusal olarak artar. Belirtilen konsantrasyon değerlerinde düzensizlik meydana geldiği zaman hem Co_2MnAl hem de Co_2MnGa alaşımlarında yarı-metaliklik korunmaz.

Son olarak, Al, Ga, Si, Ge yada Sn elementlerinden birisi olan, Z, sp atomu ve Cr, Mn yada Fe olan Y, Y^* daha düşük değerlikli geçiş metalleri ile $\text{Co}_2[\text{Y}_{1-x}\text{Y}^*_x]\text{Z}$ dörtlü bileşimlerini çalışılarak Co_2MnZ bileşiklerindeki katkılama ve düzensizlik bu çalışmayla tamamlanmıştır. Bu çalışma, hem Y hemde Z elemanları değiştiği için bu bileşiklerin manyetik ve elektronik özelliklerine evrensel bir bakış açısı verir. Bu sonuçlar gerçeğe uygun uygulamalar için en müsait bileşiğin sp atomunun türüne bakılmaksızın $x > 0.5$ li $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{Z}$ ailelerine ait olanlardan birisi olduğunu ortaya koyar. Çünkü bu alaşımlar büyük yarı-metalik band aralıkları ve Fermi seviyesinde yüksek yoğunluk DOS değerlerini birleştirirler. Bu sonuçların spintronik alanındaki deneysel araştırmalar için kuvvetli bir ilgi uyandırması beklenir.

SUMMARY

Title: First principles study of effect of doping and disorder on the half metallicity of ferro magnetic Heusler alloys

Author: Kemal OZDOGAN

Heusler type alloys have been known since 1903. Heusler type alloys are ternary intermetallic compounds that are structured as the stoichiometric composition X_2YZ ordered in $L2_1$ type cubic structure. The X and Y elements come from the transition metal group, whereas the Z component is the element of the III-IV group. Friedrich Heusler, a German mining engineer and chemist, found that additions of 3rd group elements turn CuMn alloy into a ferromagnetic material.

Half-metallic ferromagnets, discovered in 1983 by de Groot and collaborators, are at the center of scientific research due to their potential applications in the field of spintronics. The main characteristic of these materials is a different behavior in the two spin bands: while the majority spin band shows a typical metallic behavior, the minority spin band is semiconducting. Thus, the spin polarization at the Fermi level is 100%, maximizing the efficiency of spintronic devices.

In this thesis, the effect of doping and disorder on the magnetic properties of half-metallic ferromagnetic Heusler alloys have been studied. The electronic and magnetic aspects of the Heusler alloys containing Co and Mn, which are amongst the most heavily half-metallic ferromagnets for future applications in spintronics, have been focused on this thesis. The investigations are based on the Density Functional Theory (DFT), the most successful ab-initio theory for the solid state materials. The effect of doping and disorder on their electronic and magnetic properties have been studied by using the full-potential non-ortogonal minimum basis band structure scheme (FPLO) . Firstly, small degrees of doping by substituting Fe or Cr for Mn on Co_2MnZ ($Z=Si, Ge$ and Sn) Heusler alloys scarcely affect the half metallicity. A similar effect is also achieved by mixing the sub lattices occupied by the Mn and sp atoms. Thus the half metallicity is a robust property of these alloys.

This study on the full-Heusler compounds to cover also the case of doping and disorder in the case of Co_2MnAl and Co_2MnGa half-metallic Heusler alloys has been expanded. These alloys present a region of very small minority density of states instead of a real gap. Electronic structure calculations reveal that doping with Fe and Cr in the case of Co_2MnAl retains the half-metallicity contrary to the Co_2MnGa compound. Cr impurities present an unusual behavior, and the spin moment of the Cr impurity scales almost linearly with the concentration of Cr atoms, contrary to the Co_2MnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$). Half-metallicity is no more preserved for both Co_2MnAl and Co_2MnGa alloys when disorder occurs in the given concentration data.

Finally, this study on the doping and disorder in Co_2MnZ compounds to cover also the quaternary $\text{Co}_2[\text{Y}_{1-x}\text{Y}_x^*]\text{Z}$ compounds with the lower-valent transition metals Y, Y^* being Cr, Mn, or Fe and the *sp* atom Z being one of Al, Ga, Si, Ge, and Sn has been complemented. This study gives a global overview of the magnetic and electronic properties of these compounds since both Y and Z elements are varied. This results suggest that for realistic applications the most appropriate compounds are the ones belonging to the families $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{Z}$ with $x > 0.5$ irrespectively of the nature of the *sp* atoms since they combine high values of majority density of states at the Fermi level due to the presence of Cr, and half-metallicity with large band gaps. These results are expected to stimulate a strong interest in the experimental research in the field of spintronics.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamda öncelikle, benden maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler. Her türlü bilgi ve yardımı bana sağlayan, çalışmalarım boyunca ilgi ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Bekir AKTAŞ' a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmamda bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Heusler alایشmların guru arkadaşım Dr. Iosif GALANAKIS' e, ve bana gerekli desteğı sağlayan arkadaşım Dr. Ersoy ŞAŞIOĞLU' a teşekkür ederim. Tez çalışmam süresince IFW' daki bilgisayar ve program olanaklarını kullanmamı sağlayan PD. Dr. Manuel Richter, Klaus KOEPERNİK, Ulrike NITZSCHE' e ve tüm IFW çalışanlarına minnet borçluyum.

Jürimde bulunmayı kabul eden ve yapıcı eleştiri ve katkılarını esirgemeyen İstanbul Teknik Üniversitesinden Prof. Dr. Yıldırhan ÖNER, Marmara Üniversitesinden Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR ve GYTE'den Doç. Dr. Bulat RAMEEV'e çok teşekkürler ederim.

Tez çalışmam esnasında fikir alışverişinde bulunduğum ve jürimde bulunmayı kabul eden Yrd. Doç. Dr. Savaş BERBER' e çok teşekkür ederim.

Ayrıca bana bu çalışmam esnasında gösterdikleri sabır, anlayış ve desteklerinden ötürü bölümümüzdeki araştırma görevlisi arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	V
SUMMARY	VII
TEŞEKKÜR	IX
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XVI
ÇİZELGELER DİZİNİ	XXI
1. GİRİŞ	1
2. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ	5
2.1. Çok Cisim Problemi	7
2.2. Bohr-Oppenheimer Yaklaşımı	9
2.3. Dalga Fonksiyonları Yaklaşımları	10
2.3.1. Hartree Yaklaşımı	11
2.3.2. Hartree-Fock Yaklaşımı	13
2.4. Yoğunluk Fonksiyel Yaklaşımları	15
2.4.1. Thomas Fermi Yaklaşımı	15
2.4.2. Hohenberg-Kohn Teoremleri	18
2.4.3. Khon-Sham Eşitliklerinin Türetilmesi	24
2.4.4. Spin-Polarize Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	28
2.4.5. Değiş Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli	29
3. TAM POTANSİYEL DOĞRUSAL ORBİTAL METODU (FPLO)	32
3.1. FPLO' nun Temelleri	34
3.1.1. Yerel Orbital Minimum Baz Fonksiyonları Yöntemi	34
3.1.2. Baz Fonksiyonlarının Optimizasyonu	37
3.1.3. Yoğunluk ve Potansiyelin Temsili	39

3.2. Koherant Potansiyel Yaklaşımı	41
4. HEUSLER ALAŞIMLARA DENEYSEL ve TEORİK BAKIŞ	43
4.1. Heusler Alaşımlara Giriş	43
4.2. Heusler Alaşımların Yapısal Özellikleri	44
4.3. Heusler Alaşımların Manyetik Özellikleri	45
4.3.1. Ferromanyetler	45
4.3.2. Antiferromanyetler ve Ferrimanyetler	47
4.4. Heusler Alaşımlarında Band Yapısı Hesaplamaları	48
4.4.1. Yerel Momentlerin Oluşumu	48
4.5. Heusler Alaşımlarında Değiş tokuş Etkileşmesi	50
5. YARI-METALİK FERROMAGNETLER	52
5.1. Manyetizma	52
5.2. Yarı-Metalik Ferromagnetler	56
5.3. Yarı-Metalik Ferromanyetizma	57
5.4. Yarı Heusler Alaşımlar	61
5.4.1. Enerji Aralığının Kaynağı ve Elektronik Yapısı	61
5.4.2. Yarı Heusler Bileşiklerin Manyetik Momenti	67
5.5. Tam Heusler Alaşımlar	69
5.5.1. Tam Heusler Alaşımlarında Manyetizma ve Enerji Aralığının Kaynağı	71
5.6. Yarı-Metalik Ferromagnetlerin Uygulamaları	75
6. HESAPLAMALAR ve TARTIŞMA	80
6.1. Co_2MnSi , Co_2MnGe ve Co_2MnSn Full Heusler Alaşımlarda Yarı Metaliklik Üzerinde Katkı ve Düzensizliğin Etkisi	80
6.1.1. Co_2MnSi , Co_2MnGe ve Co_2MnSn Heusler Alaşımlarına Cr ve Fe Katkılanması	81

6.1.2. Co_2MnSi , Co_2MnGe ve Co_2MnSn Heusler Alaşımlarında Düzensizlik	86
6.2. Co_2MnAl ve Co_2MnGa Yarı Metaliklik Heusler Alaşımlarda Katkı ve Düzensizlik	89
6.2.1. Co_2MnAl ve Co_2MnGa Heusler Alaşımlarına Cr ve Fe Katkılanması	90
6.2.2. Co_2MnAl ve Co_2MnGa Heusler Alaşımlarında Düzensizlik	97
6.3. Dörtlü Heusler Alaşımların $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}\text{Y}_x^*\text{Z}$ ($\text{Z}=\text{Al, Ga, Si, Ge ve Sn}$) Özellikleri Üzerinde Düşük Değerlikli Geçiş Metal Atomlarının ($\text{Y, Y}^*=\text{Cr, Mn ve Fe}$) Karışımının Etkisi	99
6.3.1. Co_2MnZ Alaşımlarda Mn sitelerine Cr ve Fe katkılanması	102
6.3.2. $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Z}$ Heusler Alaşımlarında Durum	111
7. SONUÇ VE DEğERLENDİRME	116
Kaynaklar	119
Özgeçmiş	127

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

GMR	: Dev magneto-direnç
FPLO	: Tam Potansiyel Lineer Orbital Metot
CPA	: Koherent Potansiyel Yaklaşımı
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
V_{ext}	: Dış potansiyel
ρ	: Elektron yoğunluğu
MO	: Moleküler Orbital
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
$\psi(R, r)$	: Çok-elektron dalga fonksiyonu
E	: Toplam Enerji
R	: İyonların konumları
r	: Elektron konum koordinatı
H	: Hamiltonyen
M_I	: Çekirdek kütlesi
Z_I	: Çekirdek atom numarası
T_e	: Elektronların kinetik enerjisi
V_{ei}	: Elektronlar ve çekirdekler arasındaki potansiyel enerji
V_{ee}	: Elektron elektron etkileşmesinden dolayı potansiyel enerji
m_i	: Spin durumu
V_{iyon}	: İyon potansiyelleri
$V_{Hartree}$	: Hartree potansiyelleri
TF	: Thomas-Fermi
TFD	: Thomas-Fermi-Dirac
F_{HK}	: Hohenberg-Khon fonksiyoneli

$T[\rho]$	: Kinetik enerji fonksiyoneli
$E[\rho]$	: Toplam enerji fonksiyoneli
μ	: Kimyasal potansiyel
E_{xc}	: Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
V_{eff}	: Efektif potansiyel
V_{xc}	: Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli
$\psi_m(r)$	: Kohn-Sham spin orbitalleri
σ	: Elektron yoğunluğu toplamı
LSDA	: Yerel yoğunluk spin yaklaşımı
GGA	: Genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı
ASA	: Augmented küresel yaklaşımı
MT	: Muffin-Tin
R	: Bravais örgü vektörü
$\psi_{kn}(\mathbf{r})$	: Bloch dalga fonksiyonu
ϕ_{sL}	: Baz fonksiyonları
ϕ_{sLc}	: Kor durumlar
ϕ_{sLv}	: Değerlik durumlar
ε_{sLc}	: Kor özdeğerleri
r_{NN}	: En yakın komşu mesafesi
χ_0	: Sıkıştırma parametresi
KKR	: Korringa-Kohn-Rostoker
BEB	: Blackman-Esterling-Berk
α	: Düzensizlik parametresi
FM*	: Ferrimanyetikleri

SAPW	: Küresel augmented düzlem dalga metodunu
ASW	: Augmented küresel düzlem dalga metodunu
RKKY	: Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
M	: Mıknatıslanma
B	: Uygulanan alanın manyetik akı yoğunluğu
T	: Sıcaklık
C	: Curie sabiti
T_c	: Curie sıcaklığı
$J_{ij}(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)$	: Heisenberg değiş tokuş sabiti
M_t	: Toplam moment
Z_t	: Değerlik elektronlarının toplam sayısı
$N_\uparrow$	: Yukarı-spin elektron sayısı
$N_\downarrow$	: Aşağı-spin elektron sayısı
DOS	: Toplam durum yoğunluğu
LDOS	: Yerel durum yoğunluğu
T_1	: Elektronların spin-örgü relaksasyon zamanı
T_2	: Elektronun spin-spin etkileşme zamanı
MRAM	: Manyetik rasgele erişim belleği

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Au' nun toplam durum yoğunluğu ve optimize yerel basis durumların orbital enerji pozisyonları, ε_{sLV} . Bütün enerjiler Fermi enerjisine göre	38
4.1. (a) $C1_b$ ve $L2_1$ yapıları yarı ve tam Heusler alaşımlarla uyumludur. Örgü içiçe geçmiş 4 alt örgüyü içerir. Yarı Heusler alaşımlar (XYZ) durumunda dört alt örgünün birisi boştur. (b) B2-tipi düzensiz yapılarda Y ve Z alt örgülerinin yerleşiminin üç mümkün konfügrasyonu	44
4.2. Sol panel: Yerelleşmemiş elektronlardan yerelleşmiş manyetik momentler. Heusler alaşımlarında (X_2MnZ) aşağı-spin ve yukarı-spin d elektronlarının şematik gösterimi. Sağ panel: Cu_2MnSn ' un spin izdüşüm d elektron durum yoğunlukları ve karşı gelen şematik olmayan koordinat	49
5.1. Manyetik alan uygulanmayan rastgele yönelmiş ferromanyetik domainler.	54
5.2. Dış manyetik alandan dolayı yönelmiş ferromanyetik domainler.	54
5.3. Histerisiz Eğrisi	54
5.4. Metal, yarı iletken ve yarı-metal' in durum yoğunluğunun şematik gösterimi	56
5.5. Sol panel: Yarı Heusler alaşımların hesaplanan toplam spin momentleri. Kesikli çizgi Slater-Pauling davranışını gösterir. Sağ panel: Tam Heusler alaşımlar için aynı durumdur	60
5.6. $NiMnSb$ ' un atom çözücülü durum yoğunlukları. Enerjinin sıfır değeri Fermi enerjisine karşılık gelir	61
5.7. Yarı Heusler alaşımlarının azınlık bandında enerji aralığının kaynağının şematik gösterimi. Enerjistik olarak daha düşük enerjili bağlı hibritlerin enerji seviyeleri, E_b , ile bağısız (antibonding) hibritlerin enerji seviyeleri, E_{ab} , arasında enerji aralığı oluşur. Sadece bağlı hibritler doludur.	63

5.8. Bir fcc örgünün birinci Brillouin bölgesinin yüksek simetri çizgileri boyunca NiMnSb' un bulk bandyapısı. Siyah çizgi çoğunluk spin yönelimindeki band yapısını gösterirken kesikli kırmızı çizgi azınlık spin yöneliminde Fermi seviyesinde, E_F , indirek bir aralık ile band yapısını gösterir 64

5.9. $X=\text{Ni, Pd, Pt}$, $Y=\text{V, Cr, Mn}$, XYSb formüllü yarı Heusler alaşımların atom çözücülü durum yoğunlukları. Kırmızı çizgi Ni, Pd ve Pt' in yerel durum yoğunluğunu, Mavi çizgi V, Cr ve Mn' in yerel durum yoğunluğunu ve yeşil çizgi Sb' un yerel durum yoğunluğunu gösterir. 65

5.10. $X=\text{Fe, Co, Ni}$, XMnSb formüllü yarı Heusler alaşımların atom çözücülü durum yoğunlukları. Kırmızı çizgi Fe, Co, Ni' in yerel durum yoğunluğunu, Mavi çizgi Mn' in yerel durum yoğunluğunu ve yeşil çizgi Sb' un yerel durum yoğunluğunu gösterir. Siyah çizgi ise toplam durum yoğunluğunu belirtir. 66

5.11. Yarıiletken CoTiSb ' un durum yoğunluğu. Co' ın yerel durum yoğunluğunu kırmızı, Ti' un ın yerel durum yoğunluğunu mavi, Sb' un yerel durum yoğunluğunu yeşil ve toplam durum yoğunluğunu siyah çizgi ile belirtilir 68

5.12. Co_2MnZ formüllü, $Z=\text{Si, Ge, Sn}$, tam Heusler alaşımların atom çözücülü durum yoğunluğu. Si, Ge, Sn' nin yerel durum yoğunluğunu yeşil çizgi ile, Mn' in yerel durum yoğunluğunu mavi çizgi ile ve Co' ın yerel durum yoğunluğunu kırmızı çizgi ile gösterilir. Siyah çizgi ise toplam durum yoğunluğunu belirtir 70

5.13. Bir fcc örgünün birinci Brillouin bölgesinin yüksek simetri çizgileri boyunca Co_2MnGe ' un bulk bandyapısı. Siyah çizgi çoğunluk spin yönelimindeki band yapısını gösterirken kesikli kırmızı çizgi azınlık spin yöneliminde Fermi seviyesinde, E_F , indirek bir aralık ile band yapısını gösterir. 71

5.14. Tam Heusler alaşımlarının azınlık bandında enerji aralığının kaynağının şematik gösterimi 72

5.15. Co_2MnZ formüllü, $Z=\text{Al}$, Ga tam Heusler alaşımların atom çözücülü durum yoğunluğu. Al , Ga ’nın yerel durum yoğunluğunu yeşil çizgi ile, Mn ’ın yerel durum yoğunluğunu mavi çizgi ile ve Co ’ın yerel durum yoğunluğunu kırmızı çizgi ile gösterilir. Siyah çizgi ise toplam durum yoğunluğunu belirtir. 75

5.16. (a) Bir manyetik olmayan metal, (b) bir yarı-metal, (c) bir ferromagnet’ in durum yoğunluklarının şematik gösterimi 76

5.17. Bir spin-anahtarının şematik gösterimi 78

6.1. Katkı konsantrasyonlarının, x , üç farklı değeri için $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ ve $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ durumlarında (renkli çizgi) spin çözünürlü toplam durum yoğunlukları (DOS). DOS’ lar katkısız Co_2MnSi alaşımının DOS’ u ile karşılaştırılır. İçerdeki küçük grafik Fermi level (enerji eksenin sıfırı olarak belirtilen) etrafındaki bölgeyi ayrıntılı gösterir. DOS’ un pozitif değerleri çoğunluk spin elektronlarını ve negatif değerleri azınlık spin elektronlarını belirtir. 82

6.2. Katkı konsantrasyonlarının, x , üç farklı değeri için $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ge}$ ve $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ durumlarında (renkli çizgi) hesaplanan spin çözünürlü toplam durum yoğunlukları (DOS). 84

6.3. Katkı konsantrasyonlarının, x , üç farklı değeri için $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sn}$ ve $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ durumlarında (renkli çizgi) hesaplanan spin çözünürlü toplam durum yoğunlukları (DOS). 85

6.4 Mükemmel alaşımla birlikte Co_2MnSi alaşımında sağ panelde Mn fazlalıklı ve sol panelde Si fazlalıklı durumlar için (renkli çizgi) hesaplanan atom çözünürlü durum yoğunlukları. 87

6.5. Co_2MnZ bileşikleri için atomik çözücülü durum yoğunluğu burada Z , Al , Ga , Si , Ge ve Sn ’ yi ifade eder. Fermi seviyesi enerji ekseninin sıfırı olarak belirtilir. Ekli küçük grafikte Fermi seviyesi etrafındaki bölge büyütülür. Durum yoğunluğunun pozitif değerleri çoğunluk spin elektronlarını negatif değerleri azınlık spin elektronlarını belirtir. 91

6.6. Katkılama konsantrasyonunun, x , üç değeri için $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ve $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}$ durumlarında spin çözücülü durum yoğunluğu. Durum yoğunlukları katkılanmamış Co_2MnAl alaşımının durum yoğunluğu ile karşılaştırılır. 92

6.7. Katkılama konsantrasyonunun, x , üç değeri için $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}$ ve $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ bileşikleri durumunda Cr çözücülü durum yoğunluğu 97

6.8. Co_2CrZ alaşımları için atom çözücülü DOS. Burada Z, Al, Ga, Si, Ge ve Sn' dir. Enerji ekseninin sıfırı Fermi seviyesine ayarlandı. 100

6.9. Co_2FeZ alaşımları için atom çözücülü DOS Burada Z, Al, Ga, Si, Ge ve Sn' dir. Enerji ekseninin sıfırı Fermi seviyesine ayarlandı. 101

6.10. Konsantrasyonun dört farklı değerleri, x , için sağ sütun da $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}(\text{Cr}, \text{Fe})_x]\text{Si}$ ve sol sütunda $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}(\text{Cr}, \text{Fe})_x]\text{Al}$ bileşiklerinin toplam durum yoğunlukları (DOS) çizildi. Toplam DOS' lar mükemmel Co_2MnAl ve Co_2MnSi alaşımların DOS' u ile karşılaştırıldı 103

6.11. Konsantrasyonun üç farklı değerleri, x , için $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Si}$ ve $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Al}$ bileşiklerinin Fe çözücülü durum yoğunlukları. 104

6.12. Konsantrasyonun fonksiyonu olarak, x , için $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Z}$ ve $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{Z}$ Heusler alaşımlarında toplam spin manyetik momentini gösterilir. Slater-Pauling davranışını gösterir 106

6.13. Konsantrasyonun üç farklı değerleri, x , için sağ sütun da $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}(\text{Cr}, \text{Fe})_x]\text{Si}$ ve sol sütunda $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}(\text{Cr}, \text{Fe})_x]\text{Al}$ bileşiklerinin Mn çözücülü durum yoğunlukları. 108

6.14. Konsantrasyonun üç farklı değerleri, x , için sağ sütun da Si tabanlı ve sol sütunda Al tabanlı bileşiklerinin Co' ın LDOS' unu. 110

6.15. $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Z}$ Heusler alaşımları için konsantrasyonun, x , fonksiyonu olarak toplam spin manyetik momentini. Siyah çizgi Slater-Pauling davranışını gösterir. 111

6.16. Konsantrasyonun üç farklı değeri, x , için $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Al}$ ve $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Si}$ bileşimleri durumunda sağ sütun da Cr çözücülü durum yoğunluklarını ve sol sütunda Fe çözücülü durum yoğunlukları.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge

Sayfa

- 4.1.** Heusler alaşımların bileşimi, manyetik düzeni ve kristal yapısı. Deneysel bilgi referans[75]' den alınır. FM* ferrimanyetikleri belirtir. 46
- 5.1.** Birim hücrede değerlik elektron sayısına göre bazı yarı Heusler(XYZ) alaşımların birim hücre başına toplam manyetik momenti, M_T , atomların (XYZ) spin manyetik momentleri ($M_{X,Y,Z}$) ve teorik örgü sabitleri, a_{teo} , ile belirtilir. 69
- 5.2.** Birim hücrede değerlik elektron sayısına göre Co_2MnZ ($Z=Al, Ga, Si, Ge, Sn$) tipi bazı tam Heusler(X_2YZ) alaşımların birim hücre başına toplam manyetik momenti, M_T , Co, Mn, $Z=Al, Ga, Si, Ge, Sn$ atomların spin manyetik momentleri ($M_{Co,Mn,Z}$) ve teorik örgü sabitleri, a_{teo} , ile belirtilir. 73
- 6.1.** μ_B biriminde Mn sitesinin Fe ve Cr katkılı durumu için toplam ve atom çözücülü spin manyetik momentleri. Hücrede toplam moment kimyasal elementin konsantrasyonu ile çarpılan atomik elementlerin toplamıdır. Cr, Fe ve Mn için spin momentlerini bir atoma ayarlandı ve Co için her iki atomun momentlerinin toplamı verildi. 86
- 6.2.** Bohr magnetonu, μ_B , biriminde Mn-sp atom düzensizliği durumu için Çizelge1' e benzer. Mn, Si, Ge ve Sn spin momentleri bir atoma sitelerinin Cr ve Fe katkılı durumu için birim hücrede toplam spin manyetik momenti ayarlandı. Cobalt için, her iki Co atomunun momentlerinin toplamı verildi. 88
- 6.3.** μ_B biriminde Mn sitesinin Fe ve Cr katkılı durumu için toplam ve atom çözücülü spin manyetik momentleri. Hücrede toplam moment kimyasal elementin konsantrasyonu ile çarpılan atomik elementlerin toplamıdır. Cr, Fe ve Mn için spin momentlerini bir atoma ayarlandı ve Co için her iki atomun momentlerinin toplamı verildi. 94
- 6.4.** μ_B biriminde hem Al hem de Si tabanlı bileşiklerinde Mn sitesinin Cr katkılı durumu için toplam ve atom çözücülü spin manyetik momentleri. 96
- 6.5.** Mn artma(x in pozitif) ya da sp atomlarının (x in negatif) durumu için toplam ve atom çözücülü spin manyetik momentleri. Bileşikler yarı metalik olursa ikinci kolonda ideal toplam spin momenti. 98
- 6.6.** Çalışılan Al ve Si bileşimleri için toplam ve atom çözücülü spin manyetik momentlerini μ_B birimde verilir. Birim hücredeki toplam moment bu kimyasal elementlerin konsantrasyonları ile atomik elementlerin çarpılmasıyla toplamıdır. Cr, Mn ve Fe için bir atoma spin momentleri ayarlandı ve Co için her iki atomun momentinin toplamıdır 107

6.7. $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x](\text{Si}, \text{Sn})$ Heusler alaşımlarında atomik spin manyetik momenti ve toplam spin manyetik momenti

1. Giriş

Heusler Alaşımlar 1903 yılından beri bilinmektedir. Alaşımlar ferromanyetik olmayan elementler içermesine rağmen, Friedrich Heusler 1903 yılında ferromanyetik olan Cu-Mn-Al alaşımını keşfetti ve bu alaşımlar onun adı ile anılır [1]. Günümüzde bu alaşımların iki sınıfı Heusler olarak bilinir. Yarı ve tam Heusler alaşımlar sırasıyla XYZ ve X_2YZ genel formülü ile belirtilir. X ve Y elementleri periyodik tablonun geçiş metali grubundan iken Z elementleri periyodik tablonun III-V grubunun elementidir. Yarı ve tam Heusler alaşımlar sırasıyla $C1_b$ ve $L2_1$ yapıları ile karakterize edilir. Bu alaşımlar çok zengin manyetik davranış gösterirler. Alaşımların aynı ailesinde çeşitli manyetik olgular bulunur: Heusler alaşımlar yarı-metalik davranış göstermelerinden dolayı spintronik uygulamaları açısından ideal malzemeler olmaktadır ve son zamanlarda çok ilgi çekmektedirler.

Spintronik, diğer bir adıyla magneto-elektronik olarak bilinen alan, manyetizmanın en yeni gelişen branşıdır [2] ve katıhal fiziği çalışan bilim adamları için yeni bir araştırma sahası olup, çok disiplinli bir alandır. Fert ve Grünberg tarafından 1988 yılında dev manyeto-dirençlerin (GMR) keşfiyle başlayan spintroniğin ana fikri, elektronun yükünü kullanan geleneksel cihazları elektronun spinini de kullanan cihazlar ile yer değiştirmesi ve böylece daha iyi nano-elektronik cihazların üretimi için elektron spininin serbestlik derecesinden yararlanmayı amaçlar. Çünkü alışlagelmiş elektronik cihazlara spinin serbestlik derecesinin eklenmesi, veri işleme hızını artırma, elektriksel güç kullanımını azaltma ve sürekli bellek gibi çok önemli avantajlara sahiptir [3].

1983 yılında de Groot ve meslekdaşları inter-metalik Heusler alaşım, NiMnSb, durumunda yarı metalikliğin varlığını tahmin ettiler [4]. Daha sonra birkaç yarı metalik ferromanyetik malzeme ve onların özellikleri başlangıçta teorik olarak *ab-initio* hesapları ile tahmin edildi ve sonra deneyler ile doğrulandı. Yarı metalik malzemeler arasında, inter-metalik Heusler alaşımlar yüksek Curie sıcaklıklarından ve kolayca büyütülmelerinden dolayı çok ilgi çekti. NiMnSb (yarı(half) yada yarı(semi) Heusler bileşikler) gibi Heusler alaşımlar başlangıçta ilgiyi üzerlerinde toplamış olmalarına rağmen yaklaşık olarak son beş yılda bu ilgi tam Heusler bileşikler olarak bilinen ve temel olarak Co_2MnAl gibi Co ve Mn içeren bileşiklere

kaydı. Çünkü bu malzemeler (her biri tek bir kimyasal elementle doldurulan dört fec alt örgüyü içerir) aynı anda yarı iletkenler üzerinde büyüme ve yüksek Curie sıcaklıklarını biraraya getirirler.

Webster, kobalt içeren Heusler alaşımlarını 1971 yılında sentezlemeyi başardı [5]. Bir Japon araştırma grubu 1990' ların başlarında bu alaşımların yarı metalik karaktere sahip olduğunu kanıtladı [6-7]. Sonra bu alaşımlarda yarı metalikliğin orijini geniş şekilde açıklandı. Ishida ve meslektaşlarının tahminlerini doğrulayan bu başlangıç hesapları 2002 yılında Picozzi ve meslektaşları [8] ile Galanakis ve meslektaşları [9] tarafından ilk prensip (first principles) hesaplamalara hazırlık oldu. Bu alaşımlar üzerindeki ilk deneylerde tamamıyla Heusler alaşımların büyütülmesi üzerine odaklanıldı [10].

Son yıllarda bir kaç deneysel grup, çoğunlukla ince film formunda bu bileşikleri sentezlemeyi, spintronik cihazlara bunları entegre etmeyi denedi ve bu bileşikler üzerinde çalıştı. Bu gruplarda Westerholt ve meslekdaşları kapsamlı olarak Co_2MnGe filmlerin özelliklerini çalıştılar ve bu alaşımları spin valf ve çok tabakalı yapılar durumuna uyguladılar [11]. Reiss ve meslekdaşları Co_2MnSi alaşımına dayanan manyetik tünel eklemleri oluşturmayı başardılar [12-13]. Sakuraba ve meslekdaşları benzer bir çalışmada bariyer olarak Al-O ve bir manyetik elektrot olarak Co_2MnSi ($\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ diğer manyetik elektrottur) kullanarak manyetik tünel eklemler yapmayı başardılar ve onların sonuçlarının Co_2MnSi için yarı metalikliğin varlığı ile uyumlu olduğu görüldü [14]. Dong ve meslektaşları bir yarı iletken yapının içine Co_2MnGe ' dan spin polarize akımı enjekte etmeyi başardılar [15]. Daha sonra Kallmayer ve meslekdaşları Co_2MnSi filmlerde Mn' nın yerine Fe in yerleştirilmesinin etkisini çalıştı ve deneysel olarak elde edilen spin manyetik momentlerinin, katkılamanın küçük değerleri için yarı metaliklikle uyumlu olduğunu gösterdiler [16]. Diğer deneysel çalışmalar ise filmlerin manyetik özelliklerini, kusurların ve antisitelerin rolünü, süperörgüleri, transport özelliklerini ve hatta gerçek cihazlarda kullanılmalarını ve uygulamada karşılaşılan diğer karmaşıklıklarla ele aldılar.

İlk prensip hesaplamaları tam Heusler alaşımların özelliklerini çalışmak için geniş şekilde kullanılmaktadır. Birkaç Heusler alaşımının yarı-metalik olduğu bu

teorik çalışmalarla gösterildi [17-27]. *Ab initio* hesapları, tam Heusler bileşiklerin yüzeylerinde [28] ve ara yüzeylerinde [29-30] yarı metalikliği kaybettiğini fakat Hashemifar ve meslektaşları bazı ara yüzeylerde yarı-metalikliği geri kazanmanın mümkün olduğunu gösterdiler [31]. Ara yüzey durumlarının dışında bir de sıcaklık nedeni ile meydana gelen elektronik uyarılmaların (temperature driven excitations) [32-35] ve kusurların [36] yarı metalikliği yaktığı görüldü. Orbital manyetizma [37], yapısal kararlılık [38] ve değiş tokuş etkileşimleri [39-40] gibi bu alaşımların diğer bazı önemli yönleri literatürde belirtilmiştir.

Son iki yıldan beri kobalt içeren tam Heusler alaşımlara olan ilgi, çalışılan mükemmel bileşiklerde yarı metaliklik özelliğine sahip olan, dörtlü Heusler alaşımlara kaydı [41]. Seçilen malzeme $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Al}$ dörtlü Heusler alaşımıydı. V. N. Antonov ve meslektaşları yarı metalikliği x ’ in bütün konsantrasyonlarında tahmin ettiler [42] ve Miura ve meslektaşları kusurların ve antisitelerin oluşumuna karşı bu bileşiklerin kararlılığını teorik olarak çalıştılar [43]. $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Si}$ ailesi de geniş şekilde çalışıldı [44]. Çünkü kendi içinde olan (on site) Coulomb itmesi dahil edilen *ab initio* hesaplamaları Co_2FeSi Heusler alaşımının $6 \mu_B$ ’ luk toplam bir spin momente ulaşabileceğini gösterdi. Bu değer ise yarı metaller için bilinen en büyük spin momentidir [45-46]. Birkaç deney dörtlü Heusler alaşımların yapısal ve manyetik özelliklerinin çalışılmasına tahsis edildi [47-50] ve bu filmler hem manyetik tünel eklemlere [51-52] hem de spin anahtarlara (valfler) [53] dahil edildi.

Nispeten yüksek Curie sıcaklıklarından dolayı, bu alaşımlar spin enjeksiyon cihazları [54], spin filtreleri [55], tünel eklemleri [56], ya da dev manyetodirenç cihazları [57] gibi teknik uygulamalar için iyi adaydırlar.

Bu tez çalışmasındaki amacımız, spine dayalı yüksek performanslı cihazların yapımı için gerekli olan yarı-metalik ferromanyetik Heusler alaşımların manyetik özelliklerine, katkı ve düzensizliğin etkisini araştırmaktır. İlk olarak, FPLO (tam potansiyel ortogonal olmayan yerel-orbital minimum temel bant-yapı şeması) bilgisayar koduna eklenen koherent potansiyel yaklaşımı (CPA) kullanılarak yarı-metalik enerji aralığına sahip olan Heusler alaşımlar üzerinde katkı ve düzensizliğin etkileri incelenmiştir. Daha sonra yaklaşık yarı metalik enerji aralığına sahip olan, yani Fermi seviyesinde *pseudo-gap*’ a sahip olan Co_2MnAl ve Co_2MnGa Heusler

alaşımları üzerinde katkı ve düzensizliğin manyetik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Son olarak da dörtlü Heusler alaşımlarının manyetik özellikleri üzerinde düşük değerlikli geçiş metal atomlarının katkılanmasının etkisi üzerinde durulmuştur.

Bu çalışmanın 2. Bölümünde yoğunluk fonksiyonel teorisinin fikir ve dayandığı temel ilkeler açıklandı. FPLO bilgisayar kodu ve FPLO bilgisayar koduna eklenen Koherent Potansiyel Yaklaşımını (CPA) 3.bölümde anlatıldı. Dördüncü bölümde Heusler alaşımların yapısal ve manyetik özellikleri üzerinde önceki deneysel ve teorik çalışmalar kısaca özetlendi. Beşinci bölümde yarı ve tam Heusler alaşımlarında enerji aralığının kaynağı ve yarı metalik ferromanyetizmanın orijini açıklandı. Altıncı bölümde, katkı ve düzensizliğin yarı-metalik ferromanyetik Heusler alaşımların manyetik özelliklerine etkisi çalışıldı. Yedinci bölümde yapılan çalışmaların sonuçları özetlendi.

2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) metotları, katıhal fiziğinde ve malzeme biliminde en geniş şekilde kullanılan *ab-initio* metotlarıdır. *Ab-initio* latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. DFT’ nin başarısı metotların tamamen ilk prensiplere (First-principles) dayalı olması, temel kuantum mekaniği yasalarından yararlanarak malzemelerin özelliklerini nicel olarak anlamayı amaçlamasından kaynaklanmaktadır. DFT metotlarının önemi 1998’ de Kimya Nobel ödülü alan, DFT’ nin kurucularından birisi olan Walter Kohn tarafından vurgulanmıştır. Sistemdeki tüm diğer elektronlarla ve çekirdekle etkileşen tek tek elektronların tasviriyle modellemeye başlayan Hartree Fock modeline zıt olarak DFT tüm elektron sisteminin ele alınmasıyla işe başlar. Sistemde N (N makroskopik olarak çok büyük) elektron var olduğu hatırlanırsa, elektron sisteminin dalga fonksiyonu $3N$ değişkenin bir fonksiyonudur. (Elektron dalga fonksiyonu genel olarak bazı temel fonksiyonlar üzerinde genişletildiği için değişkenlerin gerçek sayısı tipik olarak $3N$ ’ den daha büyük olan temel fonksiyonların sayısı tarafından belirlenir). Buna rağmen yoğunluk fonksiyonel teorisi içinde bir dış potansiyelde (bu durumda potansiyel atom özleri tarafından üretilir) , $V_{ext}(r)$, etkileşen elektronlar sisteminin elektronik yapısının bütün özellikleri, tam olarak elektronik yük yoğunluğu, $\rho(r)$, tarafından belirlenir. Burada yük yoğunluğunun sadece üç değişkenin bir fonksiyonu olduğuna dikkat etmeliyiz.

DFT’ de toplam enerji; kinetik enerji, sistemdeki bütün yüklü parçacıklar arasındaki klasik elektrostatik etkileşmeden kaynaklanan Coulomb enerjisi ve bütün çok parçacıklı etkileşimleri kapsayan değiş-tokuş korelasyon (*Exchange correlation*) enerjisi olarak bilinen bir terimden oluşan üç katkıya ayrıştırılır. Bu ayrıştırma formal olarak tamdır; fakat çok parçacıklı sistem için değiş-tokuş ve korelasyon etkileşmelerinin gerçek ifadeleri bilinmemektedir. Fakat yerel yoğunluk yaklaşımı (*Local Density Approximation* (LDA)) olarak bilinen yöntemin, hem hesaplama kolaylığı hem de şaşırtıcı şekilde doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu yaklaşımda değiş-tokuş korelasyon enerjisi, sabit yoğunluklu (“homojen elektron gazı”) bir elektron sistemindeki çok-elektronlu etkileşmelere ait bilinen sonuçları kullanır. LDA yaklaşımında, bir molekülde veya katıda herhangi bir noktanın belirli bir

elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir. Böyle bir noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı çok parçacıklı etkileşmeye maruz kaldığı varsayılır. O zaman toplam molekül veya katının toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi, her bir hacim elemanın katkısı üzerinden integral alınarak hesaplanır. Her bir hacim elemanından gelen katkı, yerel elektron yoğunluğuna bağlı olarak farklıdır. LDA, sabit elektron yoğunluğuna sahip olan mükemmel bir metal için doğru sonuçlar verir. Fakat değişen elektron yoğunluğuna sahip olan sistemler için daha az doğru sonuçlar vermektedir.

DFT için aşağıdaki özellikler söylenebilir:

- 1) Orijinal DFT bir taban durumu yoğunluk teorisidir.
- 2) DFT zamana bağlı potansiyellere ve uyarılmış durumlara uygulanmakta ve geliştirilmektedir.
- 3) DFT manyetik katılara ve açık kabuklu sistemlere (Polarize Spinli DFT) uygulanabilmektedir.
- 4) Hibrit DFT ve Hibrit Hartree Fock metotları bulunmaktadır.
- 5) DFT hem yerelleşmiş (genel olarak gaussien) hem de yerelleşmemiş (düzlem dalga) baz fonksiyonlarının her ikisini de kullanabilmektedir.

DFT' nin Hartree-Fock metoduyla ortak yönleri vardır. DFT' de toplam elektron yoğunluğu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarından meydana gelen tek-elektronlu yoğunluklara ayrıştırılır. Bu tek-elektron dalga fonksiyonları Hartree-Fock teorisinin dalga fonksiyonlarına benzerdir. Moleküler sistemler için DFT Hartree-Fock yaklaşımına kıyasla bir moleküler orbital (MO) tanımlamaya yol açar. Her şeyden önce bu iki tanımlamanın yaklaşımı çok da açık değildir. Hartree-Fock yaklaşımı veya LDA daha iyi sonuçlar verir. Gerçekte, Hartree-Fock yaklaşımının LDA' ya göre uygulanabilirliği elektronlar arasındaki çok parçacıklı etkileşmelerinin etkin bölgesine bağlıdır. Bu etkileşmeler, atomlar arası mesafenin birkaç katı kadarsa, o zaman Hartree-Fock tasviri daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu çok

parçacık veya elektron korelasyon etkilerini tanımlamak için yaklaşımlara dayanan ve Hartree-Fock` ta kullanılan matematiksel nesneler, çoklu atomlar arası mesafe üzerinde genişleyen ve oldukça büyük olan moleküler orbitallerdir. Bu çok parçacıklı etkileri daha küçük bir bölge doğasında yani atomlar arası mesafelerden daha küçük olursa o zaman LDA biraz daha uygun olur. Böyle bir durumda moleküler orbitaller gibi büyük matematiksel nesnel, bir kısa-erişimli molekül dizilişi olgusunun tanımlaması son derece yavaşça belli bir noktaya yaklaşır. Deneyimler, metaller, geçiş metallerinin bileşikleri ve hatta organik ve inorganik molekülleri içeren çoğu sistemler için LDA yaklaşımının, özellikle yapısal özelliklerin incelenmesine çok uygun olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan konfigürasyon etkileşmesi genişlemeleri oldukça yavaşça bir noktada toplanmasıyla bilinir. Bu bilgi çoğu sistem için çok parçacıklı etkileşmelerinin, daha çok yerel karakterinin kanıtı olarak kabul edilebilir.

2.1. Çok Cisim Problemi

Fiziğin, kimyanın ve malzeme biliminin en zor ve en önemli problemlerinden biri olan atomlar, moleküller ve katılar gibi çok-parçacıklı sistemlerin kesin ve tam olarak tanımlanabilmesi için harcanan çabalar günümüzde de yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Atomlar, moleküller ve katıların fiziksel ve kimyasal özelliklerini tam olarak belirtmek, bu sistemlerin elektronik yapılarını belirlemeyi gerektirmektedir. Bu durum ise oldukça karmaşık bir iştir. Çünkü elektron sayısı arttıkça, elektronların birbiriyle olan etkileşmeleri hızla karmaşılaşmaktadır. Bundan dolayı madde içindeki elektron sistemi bir kuantum sistemi olarak ele alınmak zorundadır.

Çok elektron problemini çözmek için en geniş şekilde kullanılan iki yöntem vardır:

1. Dalga fonksiyonu metodu.
2. Elektronik yoğunluk metodu

Dalga fonksiyonu metodu çeşitli yaklaşımlar altında çok-elektron dalga fonksiyonunu bulmaya dayanır. Halbuki elektronik yoğunluk metodu başlangıç noktası olarak elektron yoğunluğunu kullanır.

Bir kristal sistemindeki iyonların ve elektronların davranışı çok cisim dalga fonksiyonu, ψ , tarafından tanımlanır. Elektronlardan ve çekirdeklerden oluşan bir sistemin zamana bağlı Schrödinger denklemi

$$H\psi(R, r) = E\psi(R, r) \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\psi(R, r)$ çok-elektron dalga fonksiyonunu ve E ise sistemin toplam enerjisidir. R iyonların konumlarını, r de elektronların konumlarını göstermektedir. H, ise kuantum sisteminin hamiltonyeni olup, Hartree atomik biriminde $\hbar = m_e = 4\pi/\varepsilon_0 = 1$ olarak kabul edersek sistemin hamiltonyeni

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) - \sum_{I=1}^{N_I} \frac{1}{M_I} \left(\frac{\nabla_{Ii}^2}{2} \right) - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_I} \frac{Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^{N_e} \sum_{J>1}^{N_e} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, elektronlar küçük harfli indislerle, M_I kütesine ve Z_I atom numarasına sahip olan çekirdekler ise büyük harfli indisler ile gösterilir. Eşitlik 2.2' de verilen birinci terim elektronun ikinci terim ise çekirdeğin kinetik enerjisidir. Çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim alanı üçüncü terimle belirtilir. Dördüncü terim elektronlar arasında meydana gelen Coulomb itme etkileşmesini, beşinci terim ise çekirdekler arasında meydana gelen Coulomb itme etkileşmesini ifade eder. Yukarıda belirtilen sistem bir çok cisim problemidir ve bu sistemin taban durumu özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir.

$$H\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (2.3)$$

Burada $\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$, çok cisimli sistemin dalga fonksiyonunu, E ise sistemin toplam enerjisini ifade eder. Eşitlik 2.2' in çözümü oldukça zordur. Bu yüzden bu problemi çözebilmek için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir. Bu yaklaşımlardan bir tanesi katıhal fiziğinde ve atom ve molekül fiziğinde sık kullanılan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

2.2. Bohr-Oppenheimer Yaklaşımı

Birden fazla elektron içeren sistemin Schrödinger denkleminin çözümü için çeşitli yaklaşımlara ihtiyaç vardır. Malzeme biliminde en önemli yaklaşımlardan birisi de Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşım, 1927 yılında Born-Oppenheimer tarafından önerilmiş olup hala çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denklemini çözmede kolaylık sağlayan yaklaşımlardan birisidir [58].

Elektronlar çekirdeğin konumunda meydana gelen değişimlerden ani olarak etkilenirler. Sistemde elektronlar çekirdeklerle kıyaslandığında çok daha hızlı hareket ederler. Çünkü ($M_{\text{çek}} \sim 10^4 m_e$) çekirdeğin kütlesi yaklaşık olarak elektronun kütlesinden 10^4 kere daha büyüktür. Bu sebepten dolayı elektronlar çekirdekleri sabitlenmiş olarak görürler. Başka bir deyişle çekirdeğin sabit olduğu bir alanda elektronları hareket halinde düşünebiliriz. Çekirdekler bir potansiyelin dışında elektronların durumlarından etkilenmeyen bir geribesleme yaparlar. Zıt olarak çekirdekler hızlı hareket eden elektronlardan bağımsızdır. Bu durum Born Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir. Bu yaklaşımı dikkate aldığımızda eşitlik 2.2 de ifade edilen çekirdeklerin kinetik enerjileri, elektronlarınkine göre ihmal edilebilir. Aynı zamanda çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşmesine de bir sabit gibi bakılabilir. O zaman

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_I} \frac{Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = T_e + V_{ei} + V_{ee} \quad (2.4)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik N tane elektronun, N tane çekirdeğin alanında hareketini belirten elektronik Hamiltonyen ifadesidir. Burada ilk terim elektronların

kinetik enerjisini, ikinci terim elektronlar ile çekirdekler arasındaki potansiyel enerjiyi ve son terim ise e-e etkileşmesinden dolayı potansiyel enerjidir. Yukarıda yapılan yaklaşımlar sonucu görüyoruz ki çok cisim probleminde sadece elektronlar rol oynarlar. Çekirdekler bu durumda etkisiz olup, fakat pozitif bir yük kaynağına indirgenirler. Başka bir şekilde ifade edecek olursak elektron bulutuna sadece “dış etki” de bulunurlar. Elektronların hareketini

$$\psi_e = \psi_e(r, R) \quad (2.5)$$

fonksiyonu ve elektronların enerjisini

$$E_e = E_e(R) \quad (2.6)$$

ifadesi gösterir. Buradan toplam enerji, nükleer itme ile beraber

$$E_{top}(R) = E_e(R) + \sum_{\alpha=1}^{N_i} \sum_{\beta>\alpha}^{N_i} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifade potansiyel enerji yüzeyi oluşturur. Çekirdek Born-Oppenheimer yaklaşımında elektronik problemin çözülmesi ile bulunan bir potansiyel enerji yüzeyinde hareket eder.

Born Oppenheimer yaklaşımı günümüzde hala yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, her zaman geçerli olmayabilir. Bu yaklaşım elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığı zaman geçersizdir.

2.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

Birden fazla elektron içeren sistemin Schrödinger denkleminin çözümünde temel değişken olarak dalga fonksiyonu kullanılmaktadır. Dalga fonksiyonu ile alakalı iki temel teori vardır: Hartree ve Hartree-Fock teorisi

2.3.1. Hartree Yaklaşımı

Katı içindeki elektronların kuantum mekaniksel davranışını tam olarak ifade etmek için sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak gerekir. Bu ise teorik olarak zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilir. Elektronik sistemin Schrödinger denklemini çözebilmek için aynı anda yaklaşık olarak 10^{23} tane diferansiyel denklemi çözmek gerekir. Maalesef bu tür hesaplamalar için gerekli bilgisayar kapasitesine ulaşamamıştır.

Diğer yandan, denklem 2.4' teki elektronik hamiltonyen ifadesi kullanılarak elektronik sistem için Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2.8)$$

Elektronik Schrödinger denklemini çözebilmek için ilk başarılı adım 1928 yılında Hartree tarafından atılmıştır [59]. 1928 yılında Hartree tarafından ileri sürülen bu metotta *öz-uyumlu alan (self-consistent field)* olarak bilinen bir ortalama alan tanımlanarak çok-elektron Schrödinger denklemi, tek-elektron Schrödinger denklemine dönüştürülerek daha basit bir hale getirilmiştir. Denklem 2.8 ile ifade edilen elektronik Schrödinger denklemi hala çözülemez durumdadır ve bu denklem ilk önce tek elektron denklemine dönüştürülmelidir. Eğer elektronların etkileşmediği kabul edilirse yani (2.4) denklemindeki V_{ee} terimi sıfır alınırsa, çok-elektronlu sistemi ifade eden bu denklem bir denklemler sistemine dönüşür. O zaman problem etkileşen elektronlar yerine etkileşmeyen elektronlar sistemi ele alındığında, elektronların etkileşmelerini nasıl hesaba katılacağı sorusuna indirgenir. Bu sorun Hartree tarafından *öz-uyumlu alan* kavramı ortaya konarak çözülmüştür.

Hartree, *öz-uyumlu alan* kavramını kullanarak çok-elektronlu sistemin dalga fonksiyonlarının biçimi hakkında bir varsayım yapmış ve çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılabileceğini göstermiştir [58-59]. Bu durumda dalga fonksiyonu

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilir. Burada r_i , i. ci elektronun spin koordinatı ve konum koordinatını belirtir ve dalga fonksiyonu ortonormaldir. Örneğin küresel koordinatlarda $r_i = (x_i, \theta_i, \phi_i, m_i)$ şeklinde ifade edilir. Burada m_i spin aşağı (-1/2) ya da spin yukarı (1/2) olarak sadece iki değer alabilir. Her bir tek-elektron fonksiyonu ψ_i ler, orbitaller ya da spin orbitalleri olarak adlandırılır ve her atom, molekül veya katıdaki her bir elektronu tarif eder. Tek elektron dalga fonksiyonun ψ ' nin sonsuz küçük değişimi hamiltonyenin değişmesine neden olmaz.

Elektronik sistemin toplam enerjisi ise tek tek elektronların enerjilerinin toplamı olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$E_e = \sum_{i=1}^N E_i \quad (2.10)$$

Burada i. ci elektrona etki eden potansiyel

$$V_i(r) = V_{iyon}(r) + V_H(r) \quad (2.11)$$

eşitliği ile verilir. Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyellerinin toplamı olarak ifade edilir. V_{iyon} ve $V_{Hartree}$ potansiyelleri,

$$V_{iyon}(r) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r - r_{\alpha}|}, \quad V_H(r) = -\int dr' \frac{r(r')}{|r - r'|} \quad (2.12)$$

Bişiminde ifade edilir. i. ci elektrona etkiyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi

$$\rho(r') = \sum_{i \neq j} |\psi_j(r')|^2 \quad (2.13)$$

şeklinde verilir. Elektronik sistemin hamiltonyeni ise

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(r) \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilir. (2.14) eşitliği ile ifade edilen hamiltonyenin (2.9) eşitliği ile alınan beklenen değerini yani toplam enerjisini en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklem aşağıdaki şekilde

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{iyon}(r) \right] \psi_i(r) + \sum_{j \neq i} \int dr' \frac{|\psi_j(r')|}{|r - r'|} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.15)$$

ifade edilir. Bu denklemin çözümü ardışık iterasyonlarla bulunabilir. (2.15) denklemi, orbitaller ya da spin orbitalleri için öz uyumlu olarak çözüldüğünde eşitlik 2.9 ile tanımlanan dalga fonksiyonu elde edilmiş olur. Hartree yaklaşımı, elektronik sistem için yaklaşık olarak tek-elektronlu dalga fonksiyonlarını hesaplamamızı sağlar.

Denklem (2.9) ile yapılan yaklaşım elektronik sistemdeki elektronların birbirinden bağımsız olarak hareket ettiğini, fakat her elektronun diğer elektronların ortalama alanı ile etkileştiğini ifade eder. Aslında bu tam olarak doğru değildir. Çünkü Coulomb etkileşmesinde dolayı elektronların hareketi aslında birbirine bağlıdır. Pauli dışarlama ilkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayıları takımına sahip olan iki elektron bulunamaz. Ayrıca, Hartree yöntemi Pauli dışarlama ilkesini sağlamaz. Çünkü elektronik sistemin dalga fonksiyonu Denklem (2.9)' da belirtildiği gibi tek tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır ve herhangi iki elektronun yer değiştirmesiyle simetrik kalır. Fakat bu durumda Pauli dışarlama ilkesine göre elektronik dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Sonuç olarak Hartree metodu Pauli dışarlama ilkesini ihmal etmektedir. Bu Hartree metodunun eksikliğidir. Dolayısıyla Hartree metodundaki bu eksiklik Hartree-Fock metodu ile giderilmiştir.

2.3.2. Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree yaklaşımındaki elektronik dalga fonksiyonun Pauli dışarlama ilkesini sağlamaması sorunu 1930 yılında Fock ve Slater' ın Hartree metoduna bir düzeltme önerisinde bulunmasıyla aşıldı [60]. Hartree-Fock yaklaşımı, simetrik olmayan dalga fonksiyonlarını kullanarak tek elektron dalga fonksiyonlarından çok-elektron dalga

fonksiyonunu, Hartree yaklaşımından daha iyi bir şekilde ifade etmiştir. Fakat bu yaklaşımda elektronik sistemin toplam dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karışıktır ve orbitallerin yada spin orbitallerinin basit bir çarpımı değildir. Ancak elektronik sistemin toplam dalga fonksiyonu, elektronik orbitallerin antisimetrik çarpımını sağlayan Slater determinatı [61] ile verilir ve

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilir. Slater determinantında iki satır ya da iki sütun yer değiştirirse, determinat işaret değiştirecektir. Böylece antisimetriklik koşulu sağlanmış olur. (2.15) denkleminde benzeyen Hartree-Fock denklemi enerjinin beklenen değerini en küçük yapan (2.16) eşitliğindeki tek elektron dalga fonksiyonlarını verir ve

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(r) \right] \psi_i(r) + \sum_{j \neq i} \int dr' \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r - r'|} \psi_i(r) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int dr' \frac{\psi_j^*(r') \psi_i(r')}{|r - r'|} \psi_j(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilir. Burada son terim değiş tokuş terimini temsil etmektedir. Antisimetrik dalga fonksiyonunu kullanan değiş tokuş terimi doğrudan Pauli dışarlama ilkesiyle ilişkilidir. Denklem değiş tokuş terimi nedeniyle (2.15) denkleminde verilen Hartree denkleminde farklıdır. σ_i ve σ_j spinleri aynı olduğundan değiş tokuş terimi sıfırdan farklıdır

Hartree-Fock yaklaşımın avantajı tek elektron dalga fonksiyonunu içeren (2.16) eşitliğindeki gibi bir Slater determinatı kullanması, varyasyonel olması ve elektronik sistemin toplam enerjisini minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu

(ilişkiyi) hesaba katmaz. Ayrıca Hartree-Fock yaklaşımı geometrilere oldukça başarılı iken bağ oluşumunu veya kırılmasını tanımlamada yetersizdir.

Hartree-Fock yaklaşımının başarısızlıklarından dolayı yıllardan beri elektronik sistemlerin tanımlanması, dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu kullanılarak yapılır.

2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Yaklaşımları

2.4.1. Thomas Fermi Yaklaşımı

Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımlarının ortaya atıldığı yıllarda, çok elektron probleminin çözümüne farklı bir katkı da 1927 yılında Thomas ve Fermi tarafından yarı klasik bir yaklaşımla ortaya konmuştur [62-64]. Thomas-Fermi(TF) teorisi temel değişken olarak çok-elektron dalga fonksiyonun yerine elektronik yük yoğunluğunu kullanmayı önermektedir. Çok elektronlu sistemin ilk yoğunluk fonksiyonel teorisi TF yaklaşımı, Hohenberg-Kohn teoremi ispatlanmadan önce geliştirilmiştir [65].

Çok elektron probleminin çözümü için Thomas ve Fermi tarafından ileri sürülen bu yaklaşımda, çok-elektron dalga fonksiyonunu kullanarak elektronik sistem için Schrödinger denklemini çözmek yerine $\rho(r)$ elektron yoğunluğunu kullanarak, elektronik sistemin tüm terimleri elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılan sistemin toplam enerjisi minimize edilir. TF yaklaşımı günümüzde elektronik sistemlerin hesaplamaları için yeterince hassas olmamasına rağmen DFT'nin nasıl çalıştığını açıklar.

Bu yaklaşımda elektronlar bağımsız parçacıklar olarak düşünülür. TF toplam enerji fonksiyoneli, homojen etkileşmeyen elektron gazından elde edilmiştir. Dolayısıyla elektronik sistemin toplam enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak aşağıdaki şekilde yazılır:

$$E^{TF}[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + A_k \int \rho^{5/3}(r) + \int \rho(r)v(r)dr \quad (2.18)$$

Elektronik sistemin toplam enerjisini oluşturan birinci terim elektron-elektron etkileşmesidir. Bu etkileşme elektrostatik enerjiden kaynaklanır [66]:

$$E_{es}[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.19)$$

Elektronik sistemin toplam enerjisini oluşturan ikinci terim kinetik enerjidir. Bu terimin nasıl elde edildiğini ifade edelim. Elektronik sistemin kinetik enerji terimi

$$T[\rho(r)] = \int t[\rho(r)]dr \quad (2.20)$$

Burada $t[\rho(r)]$, $\rho(r)$ yoğunluklu etkileşmeyen elektronik sistemin kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli. Eğer $\rho(r)$ uzayda yeterince yavaş değişirse başka bir deyişle r konumundaki bir elektron kendini $\rho(r)$ yoğunluklu homojen bir ortamda hissederse bu yaklaşım oldukça iyi bir yaklaşımdır. Böylece homojen elektron gazı için kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli,

$$t[\rho(r)] = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} dk \quad (2.21)$$

şeklinde ifade edilir. Burada Fermi dalga vektörü aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$k_F = [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3} \quad (2.22)$$

Buradan,

$$A_k = \frac{3}{10m} \hbar^2 (3\pi^2)^{2/3} \quad (2.23)$$

olmak üzere kinetik enerji fonksiyoneli,

$$T[\rho(r)] = A_k \int [\rho(r)]^{5/3} dr \quad (2.24)$$

şeklinde ifade edilir. Elektronik sistemin toplam enerjisindeki son terim ise elektronlar ile iyonlar arasındaki elektrostatik çekim enerjisidir. Bu eşitliğin son terimindeki iyonlardan kaynaklanan statik Coulomb potansiyeli

$$V(r) = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|r - R_{\alpha}|} \quad (2.25)$$

ile ifade edilir. Elektronik sistemin elektron sayısının sabit olduğu varsayıldığından

$$N = \int \rho(r) dr \quad (2.26)$$

şartı da hesaba katıldığında $E[\rho]$ fonksiyoneli varyasyon metodu kullanılarak minimize edilir.

$$\delta \{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \} = 0 \quad (2.27)$$

varyasyon alındığı zaman

$$\frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{5}{3} A_k \rho^{2/3}(r) + V_{ext} - \mu = 0 \quad (2.28)$$

bilinen TF denklemini elde edilir. TF yaklaşımı önemli bir başlangıç olmasına rağmen, doğruluğu sınırlıdır. Çünkü Hartree-Fock yaklaşımında belirtilen bir atomun değiş-tokuş enerjisi hesaba katılmamıştır.

Dirac 1930 yılında TF yaklaşımına bir değiş-tokuş terimi kattı. Thomas-Fermi-Dirac(TFD) yaklaşımında elektronik sistemin toplam enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak

$$E^{TFD}[\rho(r)] = E[\rho(r)] - \frac{3}{4} A_t \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (2.29)$$

şeklinde ifade edilir [67]. Denklemin sağ tarafındaki ikinci terim Dirac değişim terimidir ve A_1 pozitif bir katsayıdır. TFD yaklaşımı yine de pek çok uygulamada tam doğru sonuçlar vermemiştir. Bunun en önemli sebebi kinetik enerjinin temsilinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca elektron korelasyonu da ihmal edilmiştir. Fakat yine de DFT' çekiciliği; $3N$ serbestlik derecesine sahip N tane elektronun çok cisim Schrödinger denklemini yazmaktansa yoğunluk için tek bir eşitlik yazmanın daha kolay olmasından kaynaklanmaktadır.

2.4.2. Hohenberg ve Kohn Teoremleri

İlk önce fonksiyoneller ile fonksiyonlar arasındaki farkın ne olduğunu ve bir fonksiyonelin ne olduğunu hatırlayalım. Fonksiyonlar bir ya da daha fazla sayıyı başka bir sayıya eşleştiren bir tanımdır. Örneğin, iki sayı alın ve onları birbiriyle toplayın $z=f(x,y)=x+y$, ya da bir sayı alın ve onu kendi ile çarpın $y=f(x)=x^2$. Bazen fonksiyon bazı sayılar için bir değere sahip olamaz. Bundan dolayı belli sayılar bir fonksiyon için bir arguman olarak kullanılabilir. Mesela karekök eğer sonucu reel sayı olarak isteniyorsa sadece negatif olmayan sayılar için tanımlanır. Bir fonksiyonel ise bir fonksiyonu bir sayıya götürmeye olanak sağlar ve genellikle kullanılan kareli parantezle, $F[f]=x$, şeklinde yazılır. Bu sebepten dolayı:

$$F[f] = \int g(f(r))dr \quad (2.30)$$

Burada $g(x)$ fonksiyonu iyi bilinen bir fonksiyondur. Bir fonksiyonelin basit bir örneği bir $f^2(r)$ fonksiyonu (a noktasından b noktasına integrali alınan) bir eğrinin altında kalan alan olabilir:

$$F[f(r)] = \int_a^b f^2(r)dr. \quad (2.31)$$

Bir fonksiyonelin türevi df ye lineer olarak bağlı olan $F[f + df] - F[f]$ farkının ölçüsüdür.

$$\delta F = \int \frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (2.32)$$

Burada $\frac{\delta F[f]}{\delta f(x)}$ niceliği x noktasında f fonksiyonuyla ilgili F 'in fonksiyonel türevidir.

Pratikte aşağıdaki şekilde fonksiyonelin türevini değerlendirebiliriz.

$$\frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} = \int \frac{\delta g(f(x))}{\delta f} \delta (x - x) dx \quad (2.33)$$

Örneğin eğer $T[f] = \int f^n(x) dx$ olursa o zaman

$$\frac{\delta T[f]}{\delta f(x)} = n f^{n-1}(x) \quad (2.34)$$

olur. Başka bir örnek; $J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$ olursa o zaman

$$\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} = \int \frac{\rho(r_1)}{|r_1 - r|} dr_1 \quad (2.35)$$

ifadesindeki gibi olur.

DFT durumunda (2.30) eşitliğindeki $g(x)$ fonksiyonu, yoğunluğun, $\rho(r)$, bir fonksiyoneli F 'i üreten, elektron yoğunluğuna bağlıdır. En basit durumda $g(r)$ yoğunluğa eşdeğer ($g(r) = \rho(r)$) olabilir. $g(r)$ fonksiyonu bazı durumlarda yoğunluğun $\rho(r)$ gradyentine (veya daha yüksek türevlerine) bağlı olduğu zaman bu durumda fonksiyonelin düzeltilmiş gradyent veya yerel olmadığı belirtilir. Tersine bir yerel fonksiyonel sadece yoğunluğun, $\rho(r)$, basit bir bağımlılığına sahiptir.

Geliştirilmiş DFT' nin temelleri Hohenberg ve Kohn makalesiyle 1964 yılında yayınlandı [68]. Hohenberg ve Kohn aşağıda formüle edilecek olan iki teoremi

ispatladı. Çok daha önce ortaya çıkan TF modeli bir DFT yaklaşımı olarak değerlendirilebilir. Bu yüzden geliştirilmiş terimi burada kullanıldı.

Bu teoremleri tartışmadan önce (sabit iyonlar alanında) hamiltonyenle tanımlanan bir elektronik sistemi hatırlayalım.

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^N V_{ext}(r_i) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.36)$$

Hamiltonyende ifade edilen dış potansiyel aşağıdaki gibi verilir.

$$V_{ext}(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.37)$$

Z_{α} yüklü çekirdeklerden kaynaklanan potansiyel, i. elektron üzerinde etkili olan dış potansiyeldir. Hem taban durumu enerjisi hem de taban durumu dalga fonksiyonu, enerji fonksiyonelinin $E[\psi]$ minimize edilmesiyle aşağıdaki gibi belirlenir.

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (2.38)$$

N elektronlu bir sistem için, dış potansiyel $V_{ext}(r)$ tamamen hamiltonyene yerleştirilir. Bu yüzden elektron sayısı, N, ve dış potansiyel, $V_{ext}(r)$, taban durumunun bütün özelliklerini belirler. Sadece dejenere olmayan taban durumlarını dikkate alırız; fakat dejenerelik hiçbir zorluk çıkarmaz [65]. Elbette bu şaşırtıcı değildir. Çünkü dış potansiyel, $V_{ext}(r)$, bütün elektronik özellikleri belirleyen elektronların sayısı ile birlikte, bir sistemin bütün temel yapısını ifade eder. Yoğunluk, $\rho(r)$, ve elektron sayısının, N, normalizasyon koşuluyla

$$N = \int \rho(r) dr \quad (2.39)$$

eşitliğine bağlı olduğuna dikkat edilmelidir.

Elektron sayısı, N , ve dış potansiyel, $V_{ext}(r)$ ' in yerine, birinci Hohenberg-Kohn teoremi temel değişken olarak elektron yoğunluğunun, $\rho(r)$, kullanımını gerektirir. Bu teorem ifade eder ki :

Teorem I: Keyfi bir ek sabit ilavesiyle dış potansiyel, $V_{ext}(r)$, elektron yoğunluğu tarafından belirlenir.

Bu sabitin özde hiçbir şeyi değiştirmedigine dikkat etmeliyiz. Çünkü H ve H +sabit hamiltonyenli Schrödinger eşitliği tam olarak aynı öz fonksiyonları üretecek ve bütün öz enerjiler, sadece referans çerçevesinde belirlenen, bu sabitin değeri tarafından basitçe yeri değiştirilecek. Teoremin alternatif bir formasyonu:

Esas olarak, enerjileri içeren doğru durağan bir kuantum mekaniksel sistemin her bir ölçülen değeri sadece taban durumu yoğunluğundan vb. hesaplardan elde edilebilir ve her bir ölçülen değer taban durumunun bir fonksiyoneli olarak yazılabilir. Bu teoremin ispatı oldukça basittir. İspat çelişki sayesinde yapılır.

1. Tam bir taban durumu yoğunluğuna, $\rho(r)$, sahip olduğumuzu varsayalım.
2. Taban durumunun dejenere olmadığını (vb taban durumunun sadece bir dalga fonksiyonu vardır, (Hohenberg-Kohn teoremi dejenere taban durumları için kolayca genişletilebilir fakat şu anda önemli değildir,)) varsayalım.
3. Yoğunluk için sırasıyla H ve H' açıkça iki farklı hamiltonyeni üreten, $V_{ext}(r)$ ve $V'_{ext}(r)$, iki mümkün dış potansiyel olduğunu varsayalım. Hamiltonyenler sırasıyla ψ ve ψ' 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 olduğunu varsayalım.

4. H hamiltonyenli ψ' dalga fonksiyonu için enerjinin beklenen değeri varyasyon teoremine göre her zaman taban durumu enerjisinden daha büyüktür.

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \langle \psi | H | \psi \rangle \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H - H' + H' | \psi' \rangle \\
 &= \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H' | \psi' \rangle \\
 &= \int \rho(r) [V_{ext}(r) - V_{ext}'(r)] dr + E_0'
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

5. Şimdi H' hamiltonyenli ψ dalga fonksiyonu için enerjinin beklenen değerini şimdi hesaplamalıyız ve tekrar varyasyon teoremini uygulamalıyız,

$$\begin{aligned}
 E_0' &= \langle \psi' | H' | \psi' \rangle \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | H' - H + H | \psi \rangle \\
 &= \langle \psi | H' - H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \psi \rangle \\
 &= - \int \rho(r) [V_{ext}'(r) - V_{ext}(r)] dr + E_0
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

6. (2.11) ve (2.12) eşitlikleri taraf tarafa toplanırsa,

$$E_0 + E_0' \langle E_0' + E_0 \tag{2.42}$$

eşitliğine ulaşırız.

Bu açıkça bir çelişkiye yol açar ve bu yüzden taban durumları için aynı yoğunluğu, $\rho(r)$, veren iki farklı dış potansiyel, $V_{ext}(r)$, olamaz. Bu sebepten ötürü yoğunluk, $\rho(r)$, elektron sayısını, N , dış potansiyeli, $V_{ext}(r)$, ve dolayısıyla taban durumunun bütün özelliklerini belirler.

Örneğin kinetik elektron enerjisini, $T[\rho(r)]$, V_{ee} terimi ile elektron-elektron etkileşmelerini gösterirsek potansiyel enerjisiyi, $V[\rho(r)] = V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)]$, şeklinde ifade ederiz ve böylece toplam potansiyel enerjisini de,

$$E[\rho(r)] = V_{ext}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \tag{2.43}$$

eşitliğiyle ifade eder ve dış potansiyel, $V_{ext}[\rho]$, dışındaki diğer bütün fonksiyonları aşağıdaki eşitlikle gruplandırabiliriz.

$$E[\rho(r)] = V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho] = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + F_{HK}[\rho]. \quad (2.44)$$

Hohenberg-Kohn fonksiyoneli, F_{HK} , sadece yoğunluk üzerinden işlem yapar ve evrenseldir. F_{HK} belli şartlar altında ele alınan parçacık sistemine bağlı değildir. Elektronların sayısı ile ilgili bilginin elektronların yoğunluğundan kolayca elde edilebileceği görülür (denklem 2.39).

İkinci Hohenberg-Kohn teoremi enerjinin varyasyon prensibini sağlar.

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

$$\tilde{\rho}(r) \geq 0 \text{ ve } \int \tilde{\rho}(r) dr = N, \quad E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (2.45)$$

Burada $E[\tilde{\rho}]$ enerji fonksiyoneli dir. Başka bir deyişle, N yoğunluk elektronların doğru sayısını gösterirse, bu yoğunluktan hesaplanan toplam enerji taban durumunun doğru enerjisinden daha az olamaz ve ilke olarak tamamen taban durumu yoğunluğu sadece yoğunluğu içeren varyasyon metodunun kullanılmasıyla hesaplanabilir. Bu teoremi ispat etmek için, önceki teoremde yoğunluğun, $\tilde{\rho}(r)$, kendi dış potansiyelini, $\tilde{V}_{ext}(r)$, hamiltonyenini, $\tilde{H}$, ve dalga fonksiyonunu, $\tilde{\psi}$, ile belirlendiğine dikkat etmeliyiz. Sahip olunan dış potansiyel, $V_{ext}(r)$, ile ilgili problemin keyfi bir fonksiyonu olarak dalga fonksiyonunu, $\tilde{\psi}$, alınır. Bu yüzden

$$\langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(r) V_{ext}(r) dr + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \quad (2.46)$$

olur.

2.4.3. Kohn-Sham Eşitliklerinin Türetilmesi

Toplam enerji fonksiyonelinin, $E[\rho]$, türevlenebileceğini varsaydığımız zaman, taban durumu yoğunluğunu gerektiren (2.39) eşitliğinin kısıtlaması ve yoğunlukla ilgili (2.45) eşitliğinin varyasyon prensibi aşağıdaki eşitliğe uyar.

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (2.47)$$

Burada μ , doğru toplam elektron sayısını, N , sağlayan yoğunluk sınırlamasıyla bağdaşan Lagrange parametresidir. μ niceliği gerçekte kimyasal potansiyeldir. (2.47) eşitliğinde ifade edildiği gibi fonksiyonelin türevini hesapladığımız zaman

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.48)$$

eşitliğine ulaşırız.

$F_{HK}[\rho]$ ' nin tam formunu bilirse (2.47) eşitliği taban durumu elektron yoğunluğu için tam bir eşitlik olur. Önceden ifade ettiğimiz gibi $F_{HK}[\rho]$ dış potansiyelden, $V_{ext}(r)$ bağımsız olarak ifade edilir. $F_{HK}[\rho]$, yoğunluğun, $\rho(r)$, evrensel bir fonksiyoneli. $F_{HK}[\rho]$ ' nin açık seçik bir formuna (yaklaşık veya tam olarak) sahip olur olmaz bu metodu herhangi bir sisteme uygulayabiliriz. Buna rağmen yoğunluk fonksiyonel teorisinin tam hesaplamalı uygulamalarını başarmak kolay değildir. Bu sebepten dolayı F_{HK} açık seçik formda hemen hemen hiç yazılamaz.

Etkileşmeyen elektronlar için $F_{HK}[\rho] = T[\rho]$ eşit olur. Burada $T[\rho]$, elektron kinetik enerjisine karşılık gelir fakat $T[\rho]$ fonksiyoneli de bilinmeyendir. Diğer taraftan herhangi bir dış potansiyelde etkileşmeyen elektronlar için taban durumu enerjisi (ve tabii ki dış potansiyelin yokluğunda) dış potansiyel enerjisi sıfır alınarak

çözülebilir ve etkileşen elektronların probleminin üstesinden gelmek içinde bunu kullanabiliriz.

Etkileşme olmadığı durumda, toplam enerji fonksiyoneli, $E[\rho]$, dış potansiyelden ve kinetik enerjiden bir katkıya sahiptir.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (2.49)$$

Sistemin taban durumunun tek parçacıklı Schrödinger eşitliğine uyan spin orbitalleriyle bir slater determinantı şeklinde yazılabileceğini biliyoruz.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(r) \right] \psi_m(r) = \varepsilon_m \psi_m(r) \quad (2.50)$$

O zaman taban durumu yoğunluğu dolu durumlar üzerinden bir toplamla

$$\rho(r) = \sum_m^{dolu} |\psi_m(r)|^2 \quad (2.51)$$

eşitliğiyle verilir. Yoğunluk, parçacıkların sayısı, N, doğru normalizasyon şartına uygun olsun diye buradaki spin orbitalleri, $\psi_m(r)$, normalizedir. Bundan dolayı taban durumu için

$$\sum_m^{dolu} \varepsilon_m = T[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (2.52)$$

eşitliğini yazabiliriz. Şimdi etkileşen elektronlar durumunu dikkate almalıyız.

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.53)$$

eşitliğinde verilen elektronik etkileşmelerle, çok elektronlu bir sistem için (2.43) eşitliğindeki enerji fonksiyoneli gösterilebilir. Burada son terim değiş-tokuş

korelasyon enerjisi, sırasıyla etkileşmeyen elektron gazının kinetik enerji fonksiyoneli, dış potansiyelini ve Hartree enerjisini gösteren ilk üç terimi hesaba katmaksızın geri kalan bütün katkıları içerir. Yoğunluğa, $\rho(r)$, bağlı olan değiş-tokuş korelasyon enerjisine, E_{xc} , şimdiye kadar bilinmeyen bütün etkileşmeleri dahil etmiştik; fakat hiçbir yaklaşıklık yapmadığımızı belirtmemiz gerekir. Etkileşen elektron gazı için kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşmesinin sadece yoğunluğa bağlı olan iki terimin toplamı olarak yazılabileceği açık değildir. Bu yüzden sadece yoğunluğa bağlı olan etkileşmeyen elektronların kinetik fonksiyoneli ayrılarak kinetik enerjinin geriye kalan kısmı değiş-tokuş korelasyon enerjisine, E_{xc} , dahil edildi. (2.53) eşitliği yoğunlukla değiştiği zaman

$$\mu = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) \quad (2.54)$$

eşitliğini elde ederiz. Bu eşitlik (2.48) eşitliğiyle aynı formadadır tek fark potansiyel daha karışık formda olan efektif potansiyel, V_{eff} , ile yer değiştirir ve

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (2.55)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Farklı notasyonları kullanarak efektif potansiyeli, V_{eff} ,

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_{xc}(r) + V_{Hartree}(r) \quad (2.56)$$

eşitliğiyle tekrar yazabiliriz. Burada

$$V_{Hartree}(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (2.57)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.58)$$

denklemleriyle ifade edilir. Şimdi (2.50) eşitliğine kıyasla

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \psi_m(r) = \varepsilon_m \psi_m(r) \quad (2.59)$$

eşitliğini elde ederiz. Buradan da

$$\sum_m^{dolu} \varepsilon_m = T[\rho] + \int V_{eff}(r) \rho(r) dr \quad (2.60)$$

eşitliğine sahip oluruz. (2.56) eşitliğinin (2.53) eşitliğine eklenmesiyle

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + \int [V_{eff}(r) - V_{Hartree}(r) - V_{xc}(r)] \rho(r) dr \\ &+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] \end{aligned} \quad (2.61)$$

eşitliği elde edilir. (2.60) eşitliğini dikkate aldığımız zaman toplam enerji için aşağıdaki eşitliğe ulaşırız.

$$E[\rho] = \sum_m^{dolu} \varepsilon_m - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - \int V_{xc}(r) \rho(r) dr + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.62)$$

Şimdi yoğunluk fonksiyonel süreci (2.51, 2.55, 2.59, 2.62) eşitlikleriyle verilir. Bu eşitlikler ilk önce Kohn ve Sham tarafından türetildi [69]. (2.59) eşitliği $\psi_m(r)$ için Kohn-Sham eşitlikleri olarak bilinir ve $\psi_m(r)$ Kohn-Sham spin orbitalleridir. (2.62) eşitliğinin yerine bazen toplam enerji fonksiyonelinin, $E[\rho]$, eşdeğer ifadesi olan

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \sum_m^{dolu} \int \psi_m^*(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_m(r) + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \\ &+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] \end{aligned} \quad (2.63)$$

eşitliği kullanılır.

Yukarıda bahsettiğimiz gibi değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin tam formu bilinmiyor; fakat bütün malzemeler için çalışan bu potansiyel sadece yoğunluğun bir fonksiyoneli. Bu yüzden aşağıdaki sonuçları çıkarabiliriz:

1. Eğer (2.53) eşitliğine göre enerji fonksiyoneli ayırırsak, değiş-tokuş korelasyon enerjisi terimi, E_{xc} , (kontrol edemediğimiz tüm terimleri içine attığımız terim) dış potansiyelden bağımsız olur.
2. Enerji fonksiyonelinin minimizasyon problemi, (2.52) eşitliğiyle birlikte (2.59) Kohn-Sham eşitliklerinin kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir.
3. Hartree Fock teorisinde kullanılan orbitallerin aksine yoğunluk fonksiyonel teorisinde kullanılan Kohn-Sham orbitalleri, doğru yoğunluğu vermek için düzenlenen etkileşmeyen orbitallerin bir setidir ve arkasında hiçbir fiziksel anlamı yoktur.

2.4.4. Spin-polarize Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Şimdiye kadar, yoğunluk fonksiyonel teorisi eşitliklerinin ne olduğu ve farklı spinli elektronların sayısının elektron yoğunluğuna nasıl bağlı olduğu henüz açıkça belirtilmedi. Çiftlenmemiş elektronlar içeren sistemler için sınırlı ve sınırsız Hartree Fock metodlarıyla aynı yolla düzenli yoğunluk fonksiyonel teorisi geliştirilmiştir. Bu teorisinde hem elektron yoğunluğu hem de spin yoğunluğu, yukarı spin ve aşağı spin elektronlarının yoğunlukları arasında fark olan net spin yoğunluğunun temel özelliğidir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\sigma(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \quad (2.64)$$

Toplam elektron yoğunluğu sadece elektronların iki türünün yoğunlukları toplamıdır. Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli polarize olmuş spinli Kohn-Sham eşitliklerinin bir dizisine sebep olan iki durum için tipik olarak farklıdır.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(r) + \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r, \sigma) \right] \psi_m^\sigma(r) = \epsilon_m^\sigma \psi_m^\sigma(r) \quad \sigma = \uparrow, \downarrow \quad (2.65)$$

Burada $\rho(r) = \rho_\uparrow(r) + \rho_\downarrow(r)$. Bu her bir spin için sınırsız Hartree Fock teoriye benzeyen dalga fonksiyonlarının iki dizisine sebep olur.

2.4.5. Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli

Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli, V_{xc} , yoğunluk fonksiyonel teorisi yaklaşımının başarısı için çok önemlidir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli, yerel yoğunlukla ilgili değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli gibi değiş-tokuş korelasyon enerjisinin, (2.58) eşitliğinin fonksiyonel bir türevidir. Homojen bir elektron gazı için değiş-tokuş korelasyon potansiyeli elektron yoğunluğunun değerine bağlı olacaktır. 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 mertebeden gradyenleri üzerinden bir açılım olarak yazılabilir.

$$V_{xc}[\rho](r) = V_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r), \nabla(\nabla\rho(r)), \dots]. \quad (2.66)$$

Enerji fonksiyonelinin tam formunun bilinmemesinin yanı sıra yoğunluk gradyenlerini enerji fonksiyoneline dahil etmek DFT' nin eşitliklerinin çözümünü oldukça zora sokar. Bu katkıyı elde etmek için en basit yol, r noktasında yoğunluğun gradyenine değil sadece yoğunluk değerine bağlı olan bir değiş-tokuş korelasyon potansiyeline yol açan değiş-tokuş korelasyon enerjisini varsaymaktır. Bu durumda LDA

$$E_{xc} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr. \quad (2.67)$$

Burada $E_{xc}[\rho(r)]$, $\rho(r)$ yoğunluğunda homojen bir elektron gazının parçacık başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. LDA homojen bir gaz için tamdır. Bu yüzden LDA elektron yoğunluğu çok hızlı şekilde değişmeyen sistemler için iyi çalışır.

DFT' sinde, değiş-tokuş enerjisinin aşağıdaki formunu veren homojen elektron gazının hesaplamalarına dayanan bir terim, genellikle değiş-tokuş etkilerine dahil edilir.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = C \times \rho^{1/3}(r). \quad (2.68)$$

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

Spin polarize DFT için, LDA (şimdi yerel spin yoğunluk yaklaşımı olarak bilinen(LSDA)) biraz değişiklik yapılmış bir formda çalışır. Bu yüzden (2.67) eşitliğinin yerine değiş-tokuş korelasyon enerjisi

$$E_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = C_1 \times \int \left[\rho_{\uparrow}^{4/3} + \rho_{\downarrow}^{4/3} \right] dr \quad (2.69)$$

eşitliğiyle verilir. Burada $C_1 = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)$ ile verilir ve (2.68) eşitliğindeki çarpan faktörü uyarınca ifade edilir. Bu değerin tıpkı değiş tokuş çiftlenmesinde olduğu gibi çıkması beklenir. Bu ifade sadece paralel spin çiftleri arasındaki etkileşimleri içerir.

Bu yerel yaklaşımlardan başka yerel olmayan epeyce yaklaşım önerilmiştir. Bunun sebebi bazı malzemelerde yoğunluk gradyeninin yüksek bir değeri olmasıdır. Gradyen küçük olmadığı zaman bile LDA sık sık iyi sonuçlar verir. Yoğunluğun konumsal değişimini hesaba katan yaklaşımlar genel olarak Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımları (GGA_s) olarak adlandırılır. GGA_s sistemin bütün türlerinde LDA üzerinde tutarlı bir gelişme sağlamaz; fakat genelleştirilmiş gradyen yaklaşımları bir çok sistemin bağ uzunluğu ve toplam enerjisinin hesaplamaları için yerel yoğunluk yaklaşımından daha iyi sonuçlar verdiği görüldü. Perdew ve Wang' dan dolayı

bugünlerde GGA_s çok geniş şekilde kullanılır [70]. Yerel olmayan değiş-tokuş fonksiyonellerinin formları oldukça kullanışsız olduğu için bunları burada listelemeyiz.

Değiş-tokuşa ek olarak değiş-tokuş korelasyon potansiyelinde mevcut dinamik korelasyon etkilerinden (elektronlar arasındaki örtülü Coulomb etkileşmelerinden kaynaklanan) bir katkı vardır. En popüler yaklaşımlardan birisi GW yaklaşımlarıdır [71]. GW yaklaşımı Feymann' ın diyagramatik teknikleri ve matematiksel olarak yoğun Green fonksiyonu teorisinin çerçevesi içinde türetildi. GW terimi methodta kullanılan yaklaşıma dayanır. Öz enerji Green fonksiyonu, G' in katları şeklinde temsil edilir ve öz enerji sembolik olarak $G.W$ olarak yazılan Coulomb etkileşim fonksiyonu tarafından perdelenir.

3. Tam Potansiyel Doğrusal Orbital Metodu (FPLO)

Fizik, kimya ve malzeme biliminde kompleks sistemleri incelemek için bilgisayar simülasyonlarına giderek artan oranda ihtiyaç duyulmaktadır. Bilgisayar simülasyonlarında değişik seviyelerde teori kullanılmaktadır. Kullanılan teorinin karmaşıklığına bağlı olarak günümüz imkanları ile incelenebilecek sistemlerin boyutları da farklılıklar gösterir. Atomların, moleküllerin, ve katı, sıvı veya gaz fazdan oluşabilecek sürekli sistemlerin yapısı klasik mekanikten kuantum mekaniğine kadar çeşitli metotlar kullanılarak incelenebilir. Bu farklı düzeydeki teoriler sistemin Hamiltonyenini elde edilmesi belireceği gibi hareket denklemleri de tamamen kuantum mekaniği kullanılarak yazılabilmektedir. Bu yüzden günümüzde ele alınan probleme uygun çok sayıda değişik simülasyon metodları kullanılmaktadır. Bunların içinde bazıları hız, bazıları da tahmin edici güce sahip olacak şekilde hassasiyet içermeleri açısından tercih edilir. Günümüzde kuantum mekaniğine dayalı yöntemleri hızlandırmak için algoritma geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Çok sayıda atom içeren kompleks bir sistemin elektronik yapısını incelemede yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanan tam potansiyel doğrusal orbital (FPLO) programı da bu son zamanlarda geliştirilen yöntemlerden biridir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, adından da anlaşılacağı üzere, dalga fonksiyonundan ziyade elektron yoğunluğunu kullanır ve değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli de dahil olmak üzere sistemin tüm Hamiltonyen'i elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilir.

Sürekli kristal yapıya sahip sistemlerin hesaplanmalarında ilk önce ideal kristal için birim hücre tanımlanır. Periyodik sınır koşulları kullanılarak bu birim hücre için yapılan elektronik yapı hesaplamaları yardımıyla sonsuz kristalin yapısal ve fiziksel özellikleri belirlenir. Bu tezde kullanılan Full Potential Linear Orbital (FPLO) programı [72], kristal yapıların elektron yoğunluğunu, elektron durum yoğunluklarını, elektron enerji bant yapılarını, spin yoğunluklarını, sistemin toplam enerjisini, enerjiyi minimum yapan optimum atomik yapıyı, manyetik özellikleri, ve mekanik özellikleri incelemekte kullanılır.

Hesaplamalı bilimlerde kuantum mekaniğine dayalı yöntemlerde son yıllardaki gelişmeler, Kohn-Sham kuramı içinde yoğunluk fonksiyonel teorisinin

kullanılmasıyla katıhal fiziğinin hesaplamalarında büyük ilerleme olduğunu göstermiştir. Bu ilerlemeler çok sayıda öz uyumlu band yapısı düzenlerinin geliştirilmesi ile meydana geldi. Geçmişteki bilgisayar imkanlarının sınırlı olması nedeniyle, önceki yöntemler makul sayısal çabayla oldukça gerçekçi hesaplamalara izin veren bazı yaklaşımlara dayanıyordu. Tüm bu yaklaşımların bir ortak özelliği, kristal potansiyelinin ortalama alan kavramı kullanılarak yaklaşık temsildir. Bu ilk görünüşte yeterli gözükmeyen yaklaşımlara rağmen, elde edilen sonuçlar sıkı bağlı yapılar için oldukça makuldur.

Geliştirilen kodların sayısal doğruluğunun, daha az yada daha fazla bilinmeyen olmasına bağlı olduğuna dair bir yaygın görüş vardır. Buna rağmen eğer on bin komut satırı ile tamamen bağımsız kodlar ile üretilen toplam enerji hemen hemen çakışırsa farkedilebilir hatalara sahip olan kodların olasılığı dolayısıyla küçük olur.

Kohn-Sham eşitliklerini çözmek için DFT hesaplamalarında ileri yaklaşımlar yapılması gerekmektedir. Kendi içinde tutarlı eşitliklerin bu setinin farklı kısımlarına farklı şekillerde yaklaşılabılır. Bu tezdeki elektronik yapı hesaplamaları tam potansiyel yerel orbital minimum band yapısı kodu FPLO ile yapılır.

Bu kod üzerindeki gelişmelere kısaca değinecek olursak kimyasal düzensizlik, Reinhard Richter ve Bedrich Velicky' in işbirliği ile yerine getirilen yüksüz kendi içinde tutarlı koherent potansiyel yaklaşımı (CPA) içinde optimize olmuş LCAO koduna uygulanabilir [73]. Daha gelişmiş ve tamamen yüklü kendi içinde tutarlı CPA versiyonu [74, 75] Klaus Koepernik tarafından FPLO' ya eklendi. Bu kod aşağıdaki özelliklere sahiptir.

- a) Tam potansiyel bir kodtur. Bu metodun potansiyeline hiçbir yapısal yaklaşım uygulanmadığını ifade eder. Bu potansiyel, Augmented küresel yaklaşımı, ASA yada muffin-tin, MT, yaklaşımları ile bilinen sonuçlardaki önceki kusurları ortadan kaldırır.
- b) Optimize edilmiş yerel baz fonksiyonlarını kullanan bir kodtur [76]. 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) Bir sanki potansiyel (*pseudopotential*) kullanmayan tam elektron kodtur.

Bu yöntemin temelleri aşağıda sunulur.

3.1. FPLO' nun Temelleri

3.1.1. Yerel Orbital Minimum Baz Fonksiyonları Yöntemi

Periyodik olarak düzenlenmiş atomlu sonsuz bir kristali düşünürsek ve dalga fonksiyonu için periyodik sınır şartlarını seçersek, elektronlar periyodik bir potansiyele, $V(r)=V(r+R)$, maruz kalır. Burada R bravais örgü vektörüdür. Bu, elektronların Hamiltonyeninin öteleme simetrisine sahip olduğunu belirtir. Kristalde elektron dalga fonksiyonları aşağıdaki özelliğe sahiptir.

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

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

Burada tüm $\mathbf{R}$, örgü sabitleri için,

$$u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

şartı sağlanır. Denk.3.2 şartı Denk. 3.1' de yerine yazılırsa ve sınır koşulundan dolayı, $\mathbf{R} = \sum_i a_i \mathbf{L}_i$ denklemde yerine yerleştirilirse,

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + \sum_i a_i \mathbf{L}_i) = \psi_{nk}(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

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

$$k = \sum_i \left(\frac{2\pi m_i}{L_i} \bmod 2\pi \right) k_i^0 \quad (3.4)$$

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

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

$$\psi_{kn}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R} \in L} \phi_{sL}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{s}) C_{Ls, kn} e^{ik(\mathbf{R} + \mathbf{s})} \quad (3.5)$$

Kristalin Kohn-Sham dalga fonksiyonu yaklaşımında kullanılan baz fonksiyonları, ϕ_{sL} , örgü vektörü, $\mathbf{R}$, tarafından ifade edilen birim hücrede $\mathbf{s}$ örgü noktalarında yerleşen yerel orbitallerdir. Baz fonksiyonları, bir atom benzeri Schrödinger denkleminin çözümleridir ve atomik kuantum sayılarının, $L = \{\rho, l, m\}$, bir tam setiyle ifade edilirler. Burada ρ : temel kuantum sayısı, l açısal kuantum sayısı, m : manyetik kuantum sayısıdır

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

$$HC = SC\varepsilon \quad (3.6)$$

elde ederiz. Hamiltonyen ve örtüşme matrisleri,

$$H_{s'L', sL} = \sum_{\mathbf{R}} \langle 0s'L' | \hat{H} | \mathbf{R}sL \rangle e^{ik(\mathbf{R} + \mathbf{s} - \mathbf{s}')} \quad (3.7)$$

$$S_{s'L, sL} = \sum_{\mathbf{R}} \langle \mathbf{0s}'L | \mathbf{RsL} \rangle e^{ik(\mathbf{R}+\mathbf{s}-\mathbf{s}')} \quad (3.8)$$

yukarıdaki eşitliklere göre ifade edilir. Genel olarak, gereksiz yere büyük matris problemlerinden kaçınmak için yerel baz fonksiyonları iki sınıfa ayrılır: Kor durumlar, ϕ_{sLc} , ve değerlik durumlar, ϕ_{sLv} . Kor durumlar

$$\langle \mathbf{R}'\mathbf{s}'L'_c | \mathbf{RsL}_c \rangle = \delta_{cc'} \delta_{\mathbf{RR}'} \delta_{ss'} \quad (3.9)$$

ile ifade edilir. Bu koşul yerine getirilirse (pratikte doğruluk istenilen seviyeye getirilirse), kor durumlar tam bir dönüşüm ile baz fonksiyonlarından çıkarılabilir. İlk önce örtüşme matrisi ayrıştırılır.

$$S = \begin{pmatrix} S_{cc} & S_{cv} \\ S_{vc} & S_{vv} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ S_{vc} & S_{vv}^L \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & S_{cv} \\ 0 & S_{vv}^R \end{pmatrix} = S^L S^R \quad (3.10)$$

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

$$S_{vv}^L S_{vv}^R = S_{vv} - S_{vc} S_{cv} \quad (3.11)$$

ile ifade edilen denkleme uyar. Daha sonra kor durumların tanımı ile,

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_c & \varepsilon_c S_{cv} \\ S_{vc} \varepsilon_c & H_{vv} \end{pmatrix}, \quad \varepsilon_c = \text{diag}(\dots, \varepsilon_{vc}, \dots) \quad (3.12)$$

eşitlikleri oluşur. Secular denklemin tekrar yazılmasıyla

$$(S^L)^{-1} H (S^R)^{-1} (S^R C) = (S^R C) E \quad (3.13)$$

eşitliği elde edilir. (3.12) ile ifade edilen H matrisini denklem (3.13) da kullanarak

$$\tilde{H}_{vv} \tilde{C}_{vv} = \tilde{C}_{vv} E_{vv} \quad (3.14)$$

elde ederiz. Daha sonra (3.14) eşitliğinin çözülmesiyle

$$\tilde{H}_{vv} = (S_{vv}^L)^{-1} (H_{vv} - S_{vc} H_{cc} S_{cv}) (S_{vv}^R)^{-1} \quad (3.15)$$

ve

$$C = \begin{pmatrix} 1 & -S_{cv} (S_{vv}^R)^{-1} \tilde{C}_{vv} \\ 0 & (S_{vv}^R)^{-1} \tilde{C}_{vv} \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

eşitlikleri elde edilir.

Kor durumlar için ortogonallik şartı iterasyonlar esnasında kontrol edilir ve ilgili yanlışlar veya hata mesajları görüntülenir.

3.1.2. Baz Fonksiyonlarının Optimizasyonu

Bu metotun çok önemli bir özelliği, baz fonksiyonları her iterasyon döngüsünde yeniden ayarlanır ve iterasyon esnasında optimize edilir. Kor durumlar, site merkezi s civarında ortalama küresel kristal potansiyelli olan v_s^{at} ' lı

$$(\hat{t} + v_s^{at}) \phi_{sLc} = \phi_{sLc} \mathcal{E}_{sLc} \quad (3.17)$$

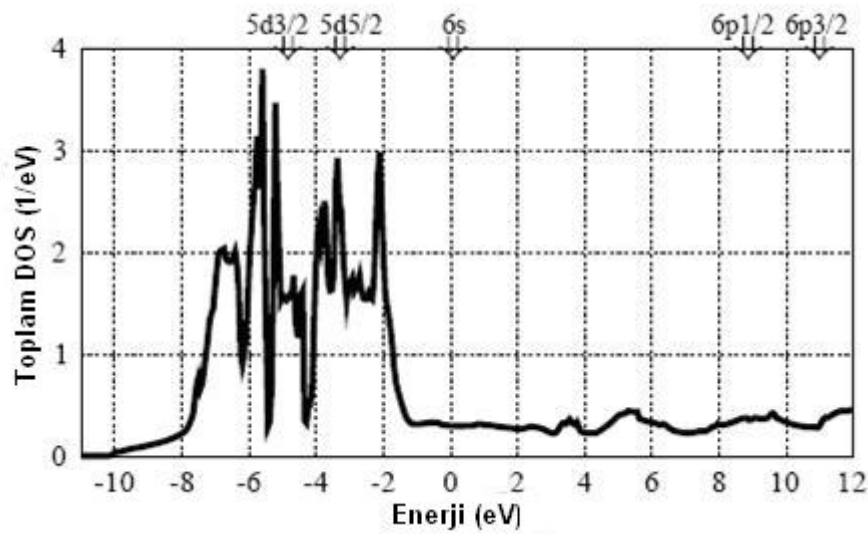
eşitliğe uyar. Sonuncu tanım, kor orbitallerin bir Bloch toplamı ve ilgili kor özdeğerlerin, $\mathcal{E}_{sLc}$, gerçek kristal Hamiltonyenin çözümüne çok iyi yaklaşımlar olduğunu garanti eder.

Aksine, değerlik orbitalleri, $r_{sLv} = (r_{NN}(\mathbf{s}) \chi_{0Lv} / 2)^{3/2}$ ile aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\left(\hat{t} + v_s^{at} + \left(\frac{r}{r_{sLv}} \right)^4 \right) \phi_{sLv} = \phi_{sLv} \mathcal{E}_{sLv} \quad (3.18)$$

Burada r_{NN} en yakın komşu mesafesidir ve χ_{0Lv} boyutsuz sıkıştırma parametreleridir. r_{sLv} 'nin görünüşte tuhaf ölçeklenmesi bir boş örgü için doğru parametredir.

Sınırlama potansiyelin etkisi, değerlik orbitallerinin uzun bölge orbital kuyruklarını sıkıştırmaktır. Üstel potansiyel kor bölgesinde orbital üzerinde küçük etkiye sahiptir. Halbuki çekirdekten çok uzak bölgede, orbitaller, sınırlama potansiyeli olmadan çözümleri karşılaştırıldığında büyük bir değişime maruz kalırlar.



Şekil 3.1. Au' nun toplam durum yoğunluğu ve optimize yerel basis durumların orbital enerji pozisyonları, ε_{sLv} . Bütün enerjiler Fermi enerjisine göre [77].

Kesin olarak, genellikle değerlik orbitalleri yalnızca v_s^{at} potansiyelinde bağımsız durumdadırlar. İkinci değeri değerlik orbital sınırlamasının çok daha önemli etkisi, Şekil3.1.' de gösterildiği gibi orbital rezonans enerjilerinin orbitallerin optimum eğriliğini sağlayan band merkezinin yakınına gelene kadar yükseltilmiş olmasıdır.

Sıkıştırma parametreleri, χ_0 , değeri özdeğerlerinin baz fonksiyonlarının yayılması yoluyla toplam enerjiye girer. Bu yüzden, baz fonksiyonları seti tam

olmadığı sürece toplam enerji sıkıştırma parametresine, χ_0 , bağlıdır. FPLO baz fonksiyonları davranışının en önemli özelliği, toplam enerji sıkıştırma parametresi grubu ile minimize olmasıdır. Sonuç olarak, FPLO sabit bir baz fonksiyonları düzeni değildir.

Kendi içinde tutarlı hesaplamada “self consistent calculation” baz fonksiyonları, güç teoremine benzer ilişkilerin kullanılmasıyla en iyi sıkıştırma parametresi, χ_0 , setine uyar. $\partial_{\chi_0} N = \int \partial_{\chi_0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv 0$ kullanılmasıyla

$$\partial_{\chi_0} E^{top} = \sum_{\mathbf{k}n}^{\varepsilon_F} \partial_{\chi_0} \varepsilon_{\mathbf{k},n} - \int n(\mathbf{r}) \partial_{\chi_0} V^{kr}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.19)$$

eşitliği ispatlanabilir. Eğer baz orbitaller tam bir set olursa 3.19 eşitliğinin sağ tarafı bütün x değerleri için tam olarak sıfır olunca sorun yoktur. İkincisi durum açık olmadığı için, sıkıştırma parametrelerinin hesaplamaları için matris denklemlerini yok etmek ve $\partial_{\chi_0} E^{top}$ sağlamak gereklidir. Sıkıştırma parametreleri, her bir iterasyon adımında Kohn-Sham denklemleriyle eş zamanlı olarak çözülür. Bu metot çok verimli olunca sorun yoktur. Genel bir kural, sıkıştırma parametresi, χ_0 , için başlangıç değerine bağlı olarak, baz fonksiyonlarının optimizasyon ile yapılan bir hesaplama baz fonksiyonlarının optimizasyonu olmadan yapılan hesaplardan daha fazla iterasyon yapar.

3.1.3. Yoğunluk ve Potansiyelin Temsili

Yoğunluk ve potansiyel hesaplamasının ayrıntıları Klaus Koepnick ve Helmut Eschrig tarafından 1999 yılında yayınlandı [72]. Bu yüzden burada temel noktalara konsantre olunur.

Ortogonal olmayan bir yerel baz fonksiyonları yönteminde (spin) yoğunluk net ve örtüşme katkılarını içerir. Birinci terimler aynı konumdan baz fonksiyonların çarpımlarını içerir ve yapı ile site merkezlidirler. Sonuncu terimler farklı sitelerden

baz fonksiyonların çarpımlarını içerir. Bu terimler açıklanan bölümlendirme tekniğinin uygulanmasıyla site merkezli katkılara ayrıştırılır. Sonuç olarak toplam yoğunluk, küresel harmoniklerin temsilinde site yoğunluklarının bir örgü toplamı olarak elde edilir.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}s,lm} n_{s,lm} (|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{s}|) Y_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{s}) \quad (3.20)$$

Kullanılan maksimum l numaraları ($l_{\text{maks}}=3$ ' ün durumlarından yapılmasıyla) net katkılar için 6' dır ve örtüşme katkılar için ise 12' dir.

Hartree potansiyeli bütün çok kutuplu bileşenlere uygulanan Ewald' ın yöntemi yardımıyla değerlendirilir. Yerel kısım olduğu gibi kullanılırken, Fourier transformlu kısmı ise referans 72' de ifade edilen 3 boyutlu bellek bölünmesinin içine yerleştirilir. Bu tekrar yerel olarak bir sonlu örgü toplamını sağlar. Sonuç olarak değiş-tokuş (xc) potansiyeli tam olarak aynı şekilde bölünür ve kristal potansiyeline yerel katkılar küresel harmoniklere genişletilir.

$$V^{kr}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}s,lm} v_{s,lm} (|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{s}|) Y_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{s}) \quad (3.21)$$

Çok merkezli Slater-Koster integralleri değerlendirilmeye başlandığı zaman, bu çalışmanın sonuçları elde edilir. İlgili tüm fonksiyonların uzantısı sonlu ve bir kaç komşu atomla sınırlı olduğu için nispeten daha az sayıda integral kullanılarak hesaplanabilir ve hiçbir kesmeye (cut-off) gerek yoktur. Bir ve iki merkezli integraller, sırasıyla bir ve iki boyutlu nümerik integrallere açılal momentumun uygulanmasıyla daha fazla basitleştirilir. Bütün entegrasyon ağları (meshes), örtüşme integrallerinde 10^{-6} ' dan daha iyi ve Hamiltonyen integrallerinde 1 μH 'den daha iyi doğrulukları elde etmek için ayarlanmıştır.

3.2. Koherent Potansiyel Yaklaşımı

Son yıllarda düzensiz alaşımların elektronik yapılarını hesaplamak için koharent potansiyel yaklaşımının bir kaç kuvvetli uyarlaması geliştirildi [78-80]. İlk prensip band yapısı metotları ile CPA' nın ilk uygulamaları çoğunlukla Korringa, Kohn ve Rostoker (KKR) metoduna dayandı [81] ve bu KKR-CPA metodu hala geniş bir şekilde kullanılır [82].

FPLO' da kullanılan yerel orbital baz fonksiyonları gibi yoğunluk ve potansiyelin temsili düzensiz bulk malzemeleri tarif etmede koherent potansiyel yaklaşımı (CPA)' nın bir türevini uygulamak için uygundur. Bu amaçla, FPLO' da Blackman-Esterling-Berk matris CPA (BEB-CPA)' sının bir genellemesi ile çalışılır. CPA' nın bu sürümü olağan KKR formülasyonuna paralel matris notasyonunda bir saçılma teorisini sağlar. Matris CPA' sının bütün diğer basit türlerinin aksine, BEB-CPA Hamiltonyen matris elemanlarının değerlerini sınırlamaz. BEB-CPA tamamen köşegen olmayan düzensizlik etkilerini içerir.

Örgü sitelerinin rastgele işgali, atom tipleri tarafından etiketlenen her siteye spinimsi (sanki spin) atanmasıyla ifade edilir. Atom tipleri belli şartlar altında siteye yerleşebilir. Örgü sitelerinin rasgele işgali sitenin işgaline bağlı olarak 1 yada 0 değerlerini alır. Bu davranış esnektir ve kısmi düzensizliğin açıklanmasını sağlar. Farklı sitelerden sanki spinlerin istatistiksel bağımsızlığı varsayılır ve böylece kısa menzilli düzen etkileri ihmal edilir.

Temel varsayım, sanki spinlerde bütün gerçek uzay fonksiyonlarının (yoğunluk, potansiyel ve orbitaller) lineer bağımlılığıdır. Bu şekilde, istatistiksel bir topluluğu şekillendiren sanki spine bağlı rastgele nesneler olarak yoğunluğu, potansiyeli, Hamiltonyeni ve Green fonksiyonunu yazmak mümkündür. Bu topluluğun belli bir elemanı için, tüm sanki spinlerin belirli bir gerçekleşmesi söylenir. Bu nesneler rastgele olamaz ve tam olarak bu elemanın davranışını temsil eder.

Rasgele Hamiltonyen ve Green matrisi, sanki spinin serbestlik derecesinden dolayı büyük bir Hilbert uzayında tanımlanır. Hilbert uzayı belirli bir ölçüde gerçek istatistiksel topluluğu açıklar. Green fonksiyonu için hareketin denklemi Hilbert uzayında formülleştirilir. Bu denklem için saçılma matrisi yazılır ve bu denklem genişleyen uzayda ortalama bir Green matrisini tanımlayan bir CPA koşulu ile sonlanır. Bu ortalama Green fonksiyonu matris elemanlarının, genelleştirilmiş doluluk sayısı gibi kısmi olarak ortalama fiziksel nicelikler ile ilgili temsili mümkündür. Genelleştirilmiş doluluk sayısı yoğunluk ifadesini belirtir.

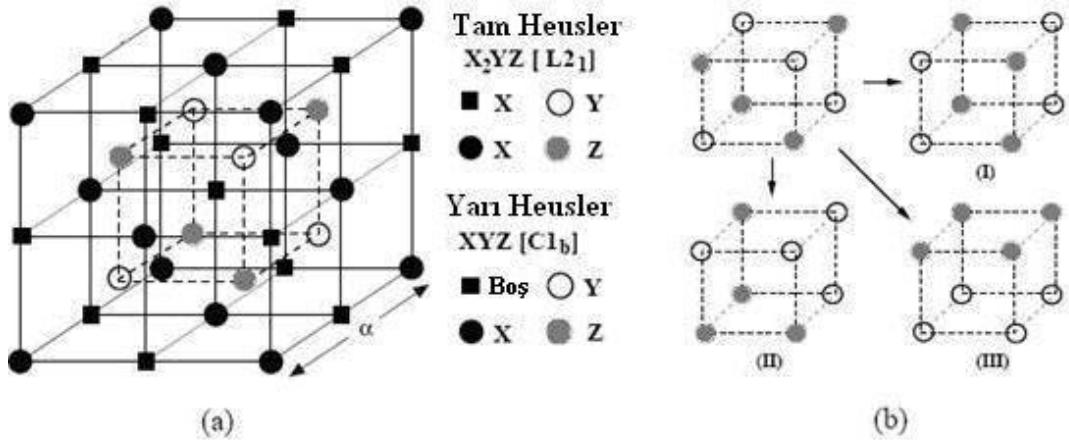
Pratik hesaplamalarda, CPA şartı tek site yaklaşımı içerisinde çözülür. Saçılma matrisi tek site olaylarını ayırmaktadır ve CPA şartı sadece tek site saçılma matrislerine uygulanır. İkinci basitleştirme yoğunluk ifadesine giren yerleşme sayısına yapılır. Gerçek (rastgele) yerleşme sayıları, sadece sitelere yerleşme sayıları endekslenmesi ile şartlı ortalamalara göre değiştirilebildiği varsayılır. Yerleşme sayıları rastgele olarak kabul edilir. Sonuç yoğunluğu ifadesi tekrar doğrusal olarak sanki spinlere bağlıdır ve bu nedenle kendi içinde tutarlı bir yük hesaplaması için bütün bileşenler tanımlanır.

4. Heusler Alaşımlara Deneysel ve Teorik Bakış

4.1. Heusler Alaşımlara Giriş

Heusler alaşımların tarihi 1903 yılında başladı. Bu alaşımlar ferromanyetik elementlerin hiçbirini içermemesine rağmen Alman maden mühendisi ve kimyacı olan Friedrich Heusler, Cu-Mn alaşımlarına sp elementlerinin (Al, In, Sn, As, Sb, Bi yada B) eklenmesi ile alaşımların ferromanyetik bir malzemeye dönüştüğünü keşfetti [1]. Bu alaşımların oluşumu ve kristal yapısının anlaşılması uzun bir süre bilinmeden kaldı. Çünkü x-ray kullanarak Cu ve Mn siteleri arasındaki ayrımı belirlemenin zor olmasından dolayı 1929 yılına kadar bu alaşımların kristal yapısının belirlenmesi için hiçbir teşebbüste bulunulmadı. 1929 yılında Potter Cu_2MnAl 'nın tek kristallerini inceledi ve Cu-Mn-Al alaşımı üzerindeki X-ray ölçümleri bu sistemlerin bütün bileşenlerinin bir fcc süper örgünün üzerinde düzenlendiğini ortaya çıkardı [83]. 1934 yılında Bradley ve Rodgers X-ray ve normal olmayan (anomalous) saçılmayı kullanmasıyla ayrıntılı olarak Cu-Mn-Al sistemini inceledi [84]. Aynı yılda Heusler' de X-ray kullanarak Cu_2MnAl yapısında Mn atomlarının düzenlenmesini belirledi [85]. Benzer birim hücreli diğer Heusler alaşımların araştırılmasına 1929 yılında mikroyapının tam olarak anlaşılması ile başlandı. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu, bilim adamları bileşim, kimyasal düzen ve manyetik özellikler arasında bir ilişki saptadılar. Heusler alaşımların kristal yapı tam olarak anlaşıldıktan sonra çok sayıda araştırmalar yapıldı. Heusler yapısının aslında iki bileşenli B2 bileşiklerinin XY ve XZ' nin düzenli bileşimlerinden oluştuğu bulundu. Örneğin CoMn ve CoAl Co_2MnAl ' yi üretir. Her iki bileşik CsCl tipi kristal yapıya sahip olabilir. Bu yüzden B2 yapısını oluşturmak için bileşiklerin yeteneği yeni Heusler bileşiklerinin oluşmasının olasılığını gösterir. Ayrıca bir de tam Heusler alaşımlarında dolu dört altörgüden birisinin boş bırakılmasıyla C1_b yapısı mümkün olduğu keşfedildi. L2_1 bileşikleri tam Huesler alaşımlar olarak belirtilirken C1_b yapısı bileşikler yarı (half) yada yarı (semi) Heusler alaşımlar olarak adlandırılır. Kapsamlı deneysel çalışmalar Heusler bileşiklerin çoğunun stokiyometrik bileşiklerinde ferromanyetik olarak düzenlendiğini gösterdi. Kristal yapısı, bileşimi ve manyetik özelliklerin belirlenmesinde önemli parametreler olduğu bulundu.

Ni_2MnGa bileşiğinde manyetik şekil hafıza (shape memory) etkisinin gözlenmesi ve NiMnSb de yarı-metalik ferromanyetizmanın keşfedilmesiyle, bilimadamları Heusler alaşımlar üzerinde deneysel ve teorik olarak yoğun şekilde çalıştılar. Aşağıda Heusler alaşımların yapısal ve manyetik özellikleri konusunda yapılan deneysel ve teorik çalışmaları kısaca sunacağız.



Şekil 4.1. (a) C1_b ve L2_1 yapıları yarı ve tam Heusler alaşımlarla uyumludur. Örgü içiçe geçmiş 4 alt örgüyü içerir. Yarı Heusler alaşımlar (XYZ) durumunda dört alt örgünün birisi boştur. (b) B2-tipi düzensiz yapılarda Y ve Z alt örgülerinin yerleşiminin üç mümkün konfigürasyonu.

4.2. Heusler Alaşımların Yapısal Özellikleri

Heusler alaşımlar üç alaşımlı içmetalik bileşikler olarak tanımlanır. Stokiyometrik düzende tam Heusler alaşımlar (X_2YZ) ve yarı Heusler alaşımlar (XYZ) şekil 4.1 de gösterildiği gibi sırasıyla L2_1 ve C1_b yapılarında kristallenir. Bu alaşımları oluşturan elementler çizelge 4.1’ de sunulur. Heusler alaşımların birim hücresi, X atomu için $(0\ 0\ 0)$ ve $(1/2\ 1/2\ 1/2)$, Y atomu için $(1/4\ 1/4\ 1/4)$ ve Z atomu için $(3/4\ 3/4\ 3/4)$ pozisyonları ile içiçe geçmiş 4 tane fcc altörgüyü içerir. Yarı Heusler alaşımlar dört tane içiçe geçmiş alt örgüden oluşur fakat bu alt örgülerin üçü X, Y ve Z atomları ile dolu iken dördüncü alt örgü $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ örgü noktası boştur. L2_1 ve C1_b yapısı boş site ile yakından ilişkilidir. C1_b yapısı düzenli bir şeklin içinde X sitelerin yarısının değiştirilmesiyle L2_1 yapısından elde edilebilir. Sonuç olarak C1_b yapısı merkezi simetrik değildir. Heusler alaşımlarında herhangi bir Y veya Z atomu bir oktahedral simetri pozisyonunda yerleşen birinci komşu olarak sekiz X atomuna sahiptir. Halbuki her bir X atomu birinci komşu olarak dört Y ve dört Z

atomuna sahiptir. Bu yüzden kristalin simetrisi tetrahedral simetriye indirgenir. İki farklı alt örgüye yerleşen X atomları kimyasal olarak eşdeğerdir. Çünkü birinci alt örgünün çevresi 90° döndürülürse ikinci alt örgünün çevresiyle aynı çevreye sahip olur. Yarı Heusler alaşımlarda farklı olarak $L2_1$ yapısında X atomları ikinci komşu konumuna yerleşmesine rağmen X atomlarının etkileşimleri bu alaşımların manyetik özelliklerini açıklamak için önemlidir. Heusler alaşımların çoğunda Mn elementi Y elementi olarak yapıya girer. X pozisyonunda Mn' in bulunduğu bileşikler çok nadirdir. Şimdiye kadar sadece Mn_2VAl [86] ve Mn_2VGa [87] tipi iki sistem deneysel olarak çalışıldı.

Stokiyometrik bileşiklerde düzensizlik farklı alt örgülerde atomların kısmi değiştirilmesinin formunda mevcut olabilir. Johnston ve Hall X_2YZ tipi alaşımların yapısal büyüklükleri üzerinde tercihli düzensizliğin belli türlerinin etkilerini belirlemek için tek bir düzensizlik parametresi, α , önerdiler [88]. $L2_1$ yapısındaki düzenli alaşımlar için düzensizlik parametresi, α , doğru siteler üzerinde olmayan ya Y atomu ya da Z atomunun kesiri olarak tanımlanır. Herbir diğer alt örgüler üzerine Y ve Z atomunun kısmi yerleşimi $L2_1$ -B2 tipi düzensizliğe sebep olur. B2 tipi yapı Y ve Z atomlarının yarısının pozisyonlarının değiştirilmesiyle elde edilebilir.

4.3. Heusler Alaşımların Manyetik Özellikleri

Heusler alaşımlar çok ilginç manyetik özelliklere sahiptirler. Alaşımların aynı ailesinde Pauli paramanyetizma, helimanyetizma, antiferromanyetizma itinerant ve yerleşmiş manyetizma ya da ağır fermiyonik davranış gibi ilginç çeşitli manyetik olguların bir serisi çalışılabilir [89-94].

4.3.1. Ferromanyetler

Heusler alaşımların çoğu 200 K ile 1100 K arasında değişen Curie sıcaklıkları ile ferromanyetik olarak düzenlenen ferromanyetik malzemelerdir ve uygulanan zayıf manyetik alanlarda doyuma ulaşırlar.

Çizelge 4.1. Heusler alaşımların bileşimi, manyetik düzeni ve kristal yapısı. Deneysel bilgi referans [89]' den alınır. FM* ferrimanyetikleri belirtir.

Y	X	Z	Manyetik Düzen	Kristal Yapı
V	Mn	Al, Ga	FM*	L2 ₁
	Fe	Al, Ga	FM	L2 ₁
	Fe	Si	PM	L2 ₁
	Co	Al, Ga, Sn	FM	L2 ₁
Cr	Co	Al, Ga	FM	L2 ₁
	Fe	Al, Ga	FM	L2 ₁
Mn	Cu	Al, In, Sn	FM	L2 ₁
	Cu	Sb	AFM	C1 _b
	Ni	Al	AFM	B2
	Ni	Sb	FM	C1 _b
	Ni	Al, Ga, In, Sn, Sb	FM	L2 ₁
	Co	Al, Si, Ga, Ge, Sn	FM	L2 ₁
	Co	Sb	FM*	C1 _b
	Fe	Al, Si	FM	L2 ₁
	Pd	Al	AFM	B2
	Pd	In	AFM	L2 ₁ -B2
	Pd	Ge, Sn, Sb	FM	L2 ₁
	Pd	Sb	FM	C1 _b
	Pd	Te	AFM	C1 _b
	Rh	Al, Ga, In	FM	B2
	Rh	Ge, Sn, Pb	FM	L2 ₁
	Rh	Sb	FM	C1 _b
	Ru	Ga	FM	C1 _b
	Au	Zn, Cu	AFM	B2
	Au	Al, Ga, In	AFM	L2 ₁
	Au	Sb	FM	C1 _b
	Pt	Al, Ga	AFM	L2 ₁
	Pt	Ga	FM	C1 _b
	Ir	Al	AFM	L2 ₁
	Ir	Ga	AFM	C1 _b
Fe	Fe	Al, Si	FM	D0 ₃
	Co	Al, Si, Ga	FM	L2 ₁
Co	Fe	Ga	FM	L2 ₁
Ni	Fe	Al, Ga	PM	L2 ₁

Bir çok tam Heusler alaşım X_2MnZ türünde olup Mangan içerdęi için ferromanyetik özellik gösterir. Manyetik moment Mn atomları tarafından taşınıyorsa X_2MnZ alaşımlarında sıklık olduğu gibi $4\mu_B$ ’ a yakın bir değer genellikle gözlenir.

Heusler alaşımların manyetik özellikleri üzerinde 3d (X) ve sp (Z) atomlarının rolünü açıklamak için manyetik ve diğer ölçümler dörtlü Heusler alaşımlar üzerinde geniş şekilde uygulandı [89]. sp elektron konsantrasyonu hem manyetik momentin oluşumu hem de manyetik düzenin tipinin etkisinin, manyetik özelliklerin saptanmasında herşeyden önce önemli olduğu gösterildi.

Çizelge 4.1 de X olarak 3d, 4d ve 5d elementlerini ve Y olarak 3d geçiş metalleri (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) içeren manyetik Heusler alaşımları listelenmiştir.

4.3.2. Antiferromanyetler ve Ferrimanyetler

Heusler alaşımların çoğu ferromanyetik olmasına rağmen onlardan birkaçı antiferromanyetik olarak düzenlenir. Özellikle 3d elementi içeren bu bileşiklerin manyetik momenti sadece Y konumundaki Mn atomları tarafından taşınır. Örnek olarak $CuMnSb$, Pt_2MnAl yarı ve tam Heusler alaşımlar gösterilebilir. Deneysel olarak antiferromanyetik düzen hem yarı Heusler alaşımlarda ($C1_b$ yapısında) hem de tam Heusler alaşımlarda ($L2_1$ ve $B2$ yapısında) ölçölür. Daha küçük Mn-Mn atomlar arası mesafeden dolayı antiferromanyetizma $B2$ tipi kristal yapıya sahip olan tam Heusler alaşımlarında çok daha uygundur. Gerçekte literatürde birkaç $B2$ tipi düzensiz Heusler alaşımlarında, Ni_2MnAl , Ni_2MnIn , Pd_2MnAl ve Pd_2MnIn , antiferromanyetik davranış belirtildi [89].

Tam Heusler alaşımlarındaki antiferromanyetizma yarı Heusler alaşımlarda farklıdır. $C1_b$ yapısında büyük Mn-Mn mesafelerinden dolayı Mn atomları arasındaki antiferromanyetik etkileşmenin ara atomların (X yada Z) vasıtasıyla olduğu varsayılır.

Ferrimanyetik düzenleme (X ve Y atomlarının antiferromanyetik çiftlenimi) ferromanyetik ve antiferromanyetik düzenleme ile kıyaslandığında Heusler alaşımlarda çok nadir görülür. Ferrimanyetizma sadece $CoMnSb$, Mn_2VAl ve

Mn₂VGa bileşiklerinde belirlendi. Mn₂VAl alaşımlar çok deneysel ilgi çekti. Nötron kırınım deneyi Mn manyetik momentini $1.5 \pm 0.3 \mu_B$ ve V manyetik momentini $-0.9 \mu_B$ ile bileşiğin ferrimanyetik durumunu verdi [86]. R. Weht ve W. E. Pickett teorik olarak Mn manyetik momentini yaklaşık olarak $1.5 \mu_B$, V manyetik momentini $-0.9 \mu_B$ ve toplam manyetik momentin $2 \mu_B$ ile bileşiğin yarı-metalik ferrimanyetik olduğunu belirttiler [95].

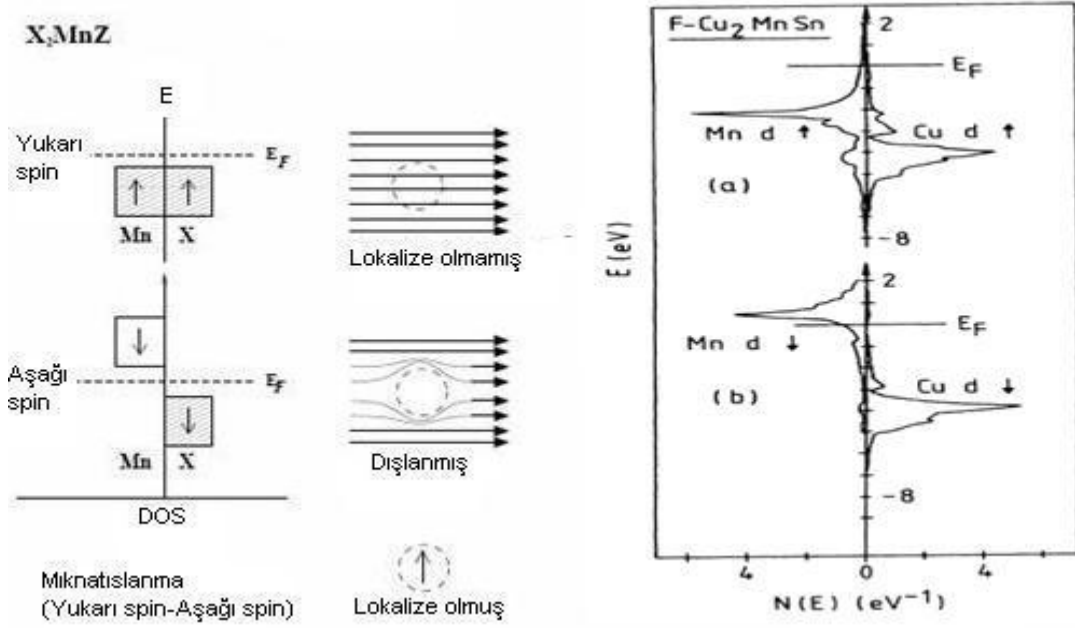
4.4. Heusler Alaşımlarda Bant Yapısı Hesaplamaları

Heusler alaşımların bant yapısı hesapları 1980' li yılların başlarında Ishida ve meslekdaşları tarafından başlatıldı. Ishida ve meslekdaşları Ni₂MnSn, Pd₂MnSn [96] ve Cu₂MnAl [97] tam Heusler alaşımlarının elektronik yapısını çalışmak için kendi içinde tutarlı olmayan küresel augmented düzlem dalga metodunu (SAPW) kullandılar. 1983 yılında Kübler ve meslekdaşları kendi içinde tutarlı (self-consistent) augmented küresel düzlem dalga metodunu (ASW) kullanarak birkaç tam Heusler alaşımda (X₂YZ yapısında) manyetik momentin çiftlenimi ve oluşumu üzerine ayrıntılı bir çalışma yaptılar. Aynı yıllarda de Groot ve meslekdaşları augmented küresel düzlem dalga metodunu (ASW) kullanarak birkaç yarı Heusler alaşım üzerinde hesaplamalar yaptılar ve bu alaşımlardan NiMnSb ve PtMnSb yarı Heusler alaşımlarında yarı-metalik ferromanyetizmayı keşfettiler [4]. O zamandan beri bant yapısı hesaplamalarının temelinde Heusler alaşımların elektronik ve manyetik özelliklerini çalışmak için çok çaba harcandı.

4.4.1. Yerel Momentlerin Oluşumu

Geçiş metallerinde ve onların alaşımlarında manyetik momentin yerleşmesinin mekanizması modern manyetizmada en ilginç problemlerden biridir. Heusler alaşımlarında ferromanyetik davranışın kaynağı oldukça karışıktır. Bu sistemlerde manyetik momentin oluşumundan sorumlu olan mikroskopik mekanizma için, Kübler ve meslekdaşlarının yaptığı sistematik hesaplamalardan sonra ortaya çıkan sonuç, manyetizasyonun Mn atomları ile sınırlı olmasıdır [98]. Yerleşmiş manyetik momentin karakteri, Mn atomlarının sadece bir spin yöneliminin d durumlarını desteklediğini gösteren Mn' nın d durumlarının büyük değiş-tokuş yarılmasından kaynaklanır. Ferromanyetik durumda Mn atomunun yukarı-spin d

elektronları ortak bir d bandı oluşumunda X atomlarının yukarı spin d elektronları ile örtüşür. Fakat aşağı-spin d elektronları Mn koordinatlarının hemen hemen tümüyle dışında bırakılır. Bu yüzden tamamen gezinen (itinerant) elektronlardan oluşan tümüyle yerelleşmiş manyetik momentler ile ilgilenilir. Şekil 4.2’ de yalnızca bunu ifade eden fiziksel resmi gösterir. Aynı tartışma yarı Heusler alaşımlar içinde geçerlidir.



Şekil 4.2. Sol panel: Yerelleşmemiş elektronlardan yerelleşmiş manyetik momentler. Heusler alaşımlarında (X_2MnZ) aşağı-spin ve yukarı-spin d elektronlarının şematik gösterimi. Sağ panel: Cu_2MnSn ’ un spin izdüşüm d elektron durum yoğunlukları ve karşı gelen şematik olmayan koordinat [98].

J. Kübler ve meslekdaşları birkaç Heusler bileşik için toplam enerji değerlerini kullanarak çeşitli manyetik fazların (ferromanyetik faz ve iki farklı antiferromanyetik faz) görelî kararlılığını karşılaştırdılar [98]. Aslında, Mn atomlarının manyetik momentleri manyetik düzenlemenin tipine hemen hemen hassas olmadığı bulundu. Bu davranış bu sistemlerde manyetizmanın yerelleşmiş doğasıyla açıkça ilgilidir. Kübler ve meslekdaşları tam Heusler bileşiklerinde, X_2MnZ , X (X=Cu, Ni, Pd,...) atomlarının örgü sabitini belirlemeye öncelikle yardım ettiğini halbuki Z (Z=Al, In, Sb) atomlarının Mn’ nin d durumları arasındaki etkileşmeye aracı olduğunu önerdi. Buna rağmen P. J. Webster ve M. R. I. Ramadan özellikle dörtlü sistemler üzerinde yaptıkları deneyler ile hem X hem de Z atomlarının manyetik özelliklerin

saptanmasında benzer rol oynadığını gösterdiler [99-100]. Ayrıca alaşımın manyetik özellikleri, öncelikle iletim elektron konsantrasyonu tarafından belirlenir.

4.5. Heusler Alaşımlarında Değiş-tokuş Etkileşmesi

Heusler alaşımlarında ferromanyetik davranışın kaynağı oldukça karmaşıktır ve henüz tam olarak anlaşılmaktan çok uzaktır. Bu yüzden bu bölümde Heusler alaşımlarındaki değiş-tokuş mekanizmaları sunulacak.

Direk değiş-tokuş mekanizması kısa iç atomik mesafelerde antiferromagnetik karakter gösterirken uzun iç atomik mesafelerde ferromanyetik davranış gösterir hatta daha uzun iç atomik mesafelerde paramanyetik davranış gösterir. Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida, RKKY, değiş tokuş etkileşmesi iç atomik mesafeye bağlı olarak ferromanyetik ve antiferromanyetik karakter arasında değişir.

Heusler alaşımlarında elastik olmayan nötron saçılması deneyleri ve Mn atomlarının birbirine olan $4.2 \text{ \AA}^0$ civarındaki uzaklığından dolayı dolu olmayan Mn'ın 3d kabuğunun elektronları muhtemelen çok iyi yerleşmiş gibi davranabilir bu nedenle farklı Mn atomlarına ait 3d elektronları çok örtüşemez. Heusler alaşımlarında hem Mangan hemde Kobalt atomlarının büyük interatomik mesafelerinden dolayı direk bir değiş-tokuş çiftlenimi gerçekçi değildir Dolayısıyla bu sistemlerde ferromanyetizmanın, Mn momentleri arasındaki iletim elektronları vasıtasıyla dolaylı etkileşmeden meydana geldiği düşünülür. 1975-1976 yılları arasında Noda ve Ishikawa elastik olmayan nötron saçılma deneyleri ile Heusler alaşımlarında değiş-tokuş bağlaşımı (coupling) üzerindeki ilk önemli bilgiyi elde etti [101]. Noda ve Ishikawa Brillouin bölgesinde farklı yönelimlerde Ni_2MnSn ve Pd_2MnSn 'nin spin dalga spektrasını ölçtüler ve Heisenberg modeli içinde sonuçları analiz ettiler. Elde edilen değiş-tokuş parametre sonuçları Heusler alaşımlarda dolaylı değiş-tokuş bağlanımının varsayımı ile iyi uyuytu.

Cu_2MnAl Heusler alaşımlarından başlandığı zaman, gerekli Mn-Mn interatomik çiftlenimin bazı özelliklerini elde etmek mümkündür. Önceden işaret edildiği gibi, $4.2 \text{ \AA}^0$ civarındaki büyük mesafelerden dolayı değiş-tokuş imkansızdır

[102]. Zener direk ve indirek değiş-tokuş mekanizmasını içeren bir model önerdi [103]. Direk katkı her zaman antiferromagnetik çiftlenim sağlar halbuki 4s iletim elektronları vasıtasıyla indirek etkileşme ferromanyetik olarak çiftlenir. Zener' in basit modeli ayrı mangan atomları arasındaki çiftlenim mekanizması olarak günümüzde önerilen salınımsal RKKY etkileşmesinde kuantum mekaniksel temelini bulur [104]. Aksine Kübler ve meslekdaşları Mn çiftleniminden sorumlu olan diamanyetik III-V grup elementleri vasıtasıyla bir süper değiş-tokuş tipi bir mekanizma önerdi [98]. III-V diamanyetik grup elementleri vasıtasıyla oluşan çiftlenim RKKY mekanizmasına bir alternatif olabilir. Cu_2MnAl Heusler alaşımında Cu atomları vasıtasıyla bir çiftlenim ihmal edilebilir. Bu Cu atomları Co atomları ile yerdeğiştirirse Co_2MnSi alaşımındaki gibi o zaman manyetik konfügrasyon daha karmaşık olur. Kübler Co atomları vasıtasıyla Mn atomlarının bir indirek çiftlenimini önerdi [98]. Hibritleşen kobalt ve mangan d-bandlarının vasıtasıyla değiştokuş etkileşmesinden band yapısı hesaplarında yararlanılır [8].

Campbell, Khoi ve meslekdaşları, Cu_2MnAl ve Cu_2MnIn gibi yüksek Curie sıcaklıklı sistemlerde yaptıkları hyperfine alanlarının ölçülmeleriyle bu sistemlerde maksimum iletim elektronu polarizasyonu bulunduğunu gösterdiler [104-105]. Buna rağmen hyperfine alanları sadece s elektron polarizasyonuna duyarlıdır ve Heusler alaşımlarında baskın olan p elektronlarının polarizasyonu hakkında birşey söylemez ve s elektronlarının da aynı şekilde davranış göstermesi beklenir. Tüm iletim elektronu polarizasyonunu incelemek için Compton saçılma profilinin oldukça yararlı araç olduğu kanıtlandı. Gerçekte Compton saçılma metodunun kullanılmasıyla Cu_2MnAl alaşımlarında Zukowski ve meslekdaşlarının son ölçümleri Mn momentine antiferromanyetik olarak bağlaşan büyük bir sp polarizasyonu gösterdi [106]. Bir de Deb ve meslekdaşları Ni_2MnSn tam Heusler alaşımı için benzer sonuçlar elde ettiler [107]. Yarı ve tam Heusler alaşımlarında değiş-tokuş mekanizmaları ile ilgili en detaylı çalışma E. Şaşıoğlu ve meslekdaşları tarafından yapılmıştır [108].

5. Yarı-Metalik Ferromagnetler

5.1. Manyetizma

Heusler alaşımlarının yarı-metalik özelliklerine odaklanmadan önce bir ferromagnet tam olarak nasıl oluştuğunu tanımlamak önemlidir. Genelde manyetizmanın dört farklı sınıfı vardır.

Her malzemede meydana gelen manyetizmanın en yaygın formu diamanyetizmadır [109]. Diamanyetizma sadece bir dış manyetik alan uygulandığı zaman mevcut olan manyetizmanın bir formudur. Diamanyetizma, malzemedeki elektronların orbital hareketini değiştiren bir dış manyetik alanın sonucudur. Bir yönde dönen bir elektronun merkeze doğru hareketi uygulanan alanla artar iken ters yönde dönen bir elektronun hareketi azalır. Ortaya çıkan manyetik moment genellikle fark edilemeyecek kadar küçüktür.

Manyetizmanın ikinci tipi paramanyetizmadır [109]. Bir malzeme, uygulanan manyetik alanın yokluğunda bile, genellikle kısmen doldurulmuş elektron kabukları nedeniyle bile kalıcı manyetik dipollere sahiptir. Normal olarak, dipoller sıfır net manyetik momente yolaçacak şekilde rastgele yönelmişlerdir. Buna rağmen bir manyetik alan uygulandığı zaman, dipol momentler birbirlerine göre yönelmeye başlar. Bu tür malzemelere manyetik alan uygulanır ve bir süre sonra uygulanan manyetik alan kaldırılırsa malzeme bir mıknatıs gibi davranmaya başlar. Sonunda bu olay, momentlerin yönelmesine engel olan ısısal dalgalanmadan dolayı kaybolur ve rastgele yönelimin sonucu olarak makroskopik mıknatıslanmayı sıfırlayacak şekilde düzenlenir. Böylece, bir paramanyetin manyetik davranışı Curie kanununun sonucu olarak hem sıcaklığa hem de uygulanan alana bağlıdır [109].

$$M = C \times \left(\frac{B}{T} \right) \quad (5.1)$$

Burada, M mıknatıslanma, B uygulanan alanın manyetik akı yoğunluğu, T sıcaklık ve C malzemenin karakterinin Curie sabitidir. Paramanyetik malzemelerin örnekleri Al, Ba, Ca, Na ve Mg dur.

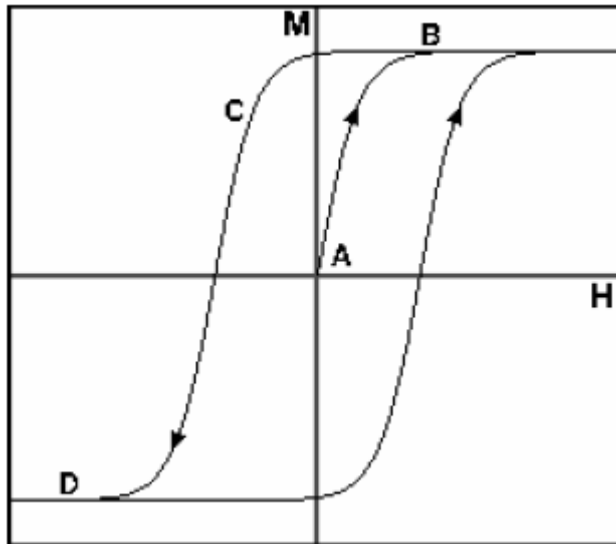
Eğer bir malzeme uygulanan bir manyetik alanın yokluğunda kendiliğinden mıknatıslanma gösterirse buna ferromagnet denir [109-110]. Bir paramagnet gibi bir ferromagnet kısmen dolu elektron kabuklarının sonucu olan dipol momentleri içerir. Ferromagnetik malzemeler genellikle birbirine göre aşağı-spin ve yukarı-spin durumlarının yoğunluğunun bir kaymasından dolayı Fermi enerjisinde yada yakınında spinlerin bir dengesizliğine sahiptir. Bu kayma net manyetik momente yol açar. Paramanyetik malzemelerde, bir dış manyetik alan bir yönde yada başka bir yönde momentleri yönlendirmek için gereklidir. Fakat ferromanyetik malzemelerde, bir ilk manyetik yönelimden sonra hiçbir dış alan gerekli değildir. Momentler, manyetik domain olarak bilinen alanların birbirine paralel yönelmesiyle sistemin enerjisi daha düşük dipollerin bir kuantum mekaniksel etkisinden dolayı kendiliğinden yönlenir [111]. Paralel yönelim, aynı spinli iki elektronun aynı konuma yerleşemeyecekleri Pauli dışarlama ilkesinden dolayıdır [111]. Manyetik domainleri ayıran arayüzey bir domain duvarı olarak belirtilir. Bu domain duvarı, malzemenin manyetik kristal anizotropi enerjisi ve değiş-tokuş enerjisi arasında bir denge tarafından belirlenen bir enerjiye sahiptir. Momentler malzemenin kristal örgüsüne paralel yöneldiği zaman domain duvarının anizotropi enerjisi en düşüktür. Halbuki, domainler birbirine paralel yöneldiği zaman değiş-tokuş enerjisi en düşüktür. Başlangıçta, şekil 5.1' de gösterildiği gibi malzemenin net manyetik momentinin sıfır olması nedeniyle bu domainler rastgele yönlerde yönlenirler. Fakat sadece bir dış manyetik alan bir kez uygulanır ve daha sonra manyetik alan şekil 5.2' den kaldırılrsa bile domainler yönlenmiş olarak kalacak Sonuç tipik manyetik histerisis (*hysteresis* gecikme) eğrisi şekil 5.3' te görülür.



Şekil 5.1. Manyetik alan uygulanmayan rastgele yönelmiş ferromanyetik domainler.



Şekil 5.2. Dış manyetik alandan dolayı yönelmiş ferromanyetik domainler



Şekil 5.3. Histerisiz Eğrisi

Bu eğri uygulanan manyetik alanın, H , bir fonksiyonu olarak mıknatıslanmayı, M , gösterir. Başlangıçta, uygulanan alan sıfır olduğu zaman A noktasında mıknatıslanma sıfırdır. Ama, uygulanan alan arttığı zaman domainlerde uygulanan alanla yönlendirilerek mıknatıslanmayı artırır. Sonunda, domainlerin hepsi yönlendiği zaman mıknatıslanma bir doygunluk limitine ulaşır. B noktasında uygulanan alanın yoğunluğunun artması malzemenin mıknatıslanmasında bir değişikliğe neden olmaz. Uygulanan alan azaldığı zaman mıknatıslanma aynı kalır. C noktasında görüldüğü

gibi negatif bir alan uygulandığı zaman mıknatıslanma azalmaya başlar. Bunun nedeni, domainler negatif alanla yönelmeye başlıyor ve böylece onlara antiparalel domainlere karşı koyar. Sonuç olarak D noktasında zıt yönde mıknatıslanmanın doygunluğuna sebep olan domainlerin hepsi yönlenecek. Uygulanan alanın yönünün tekrar çevrilmesiyle zıt yönde domainlerin çevrilmesi tekrarlanabilir. Bu histerezis eğrisi, bilgisayar sürücüler ve teyp sürücüler gibi manyetik depolama cihazları için çok büyük bir öneme sahiptir.

Paramagnetler gibi ferromagnetlerde de malzeme kendiliğinden mıknatıslanmayı muhafaza edemediği bir sıcaklık limiti vardır. Bu malzemenin Curie sıcaklığı, T_c , olarak bilinir [109] ve ısısal dalgalanmanın sonucudur. Bu dalgalanma artık dipol momentlerin tek bir yönde yönelmesine sebep olur. Bir ferromagnetin sıcaklığı arttığı zaman, ısısal enerji, komşu atomlardaki çiftlenim kuvvetini aşmaya ve manyetik momentlerin yönelimi değiştirmeye başlar. Sıcaklık arttırıldığı zaman malzemenin mıknatıslanması eksponansiyel olarak azalır ve Curie sıcaklığında sıfır olur. Bu sıcaklık malzemeden malzemeye değişir ve malzemelerin uygulamalarının belirlenmesinde önemlidir. Eğer bir manyetik depolama cihazı belli bir ferromagnetik malzeme kullanılarak yapılırsa, bu malzeme oda sıcaklığı uygulamalarında yeterli mıknatıslanmayı sağlamak için oda sıcaklığının üstünde Curie sıcaklığına sahip olmak zorundadır. Curie sıcaklığı, bilgiyi aktarmak için yük taşıyıcıların spininden de yararlanan elektronların bir alanı olan spintronik uygulamaları için önemli bir parametredir.

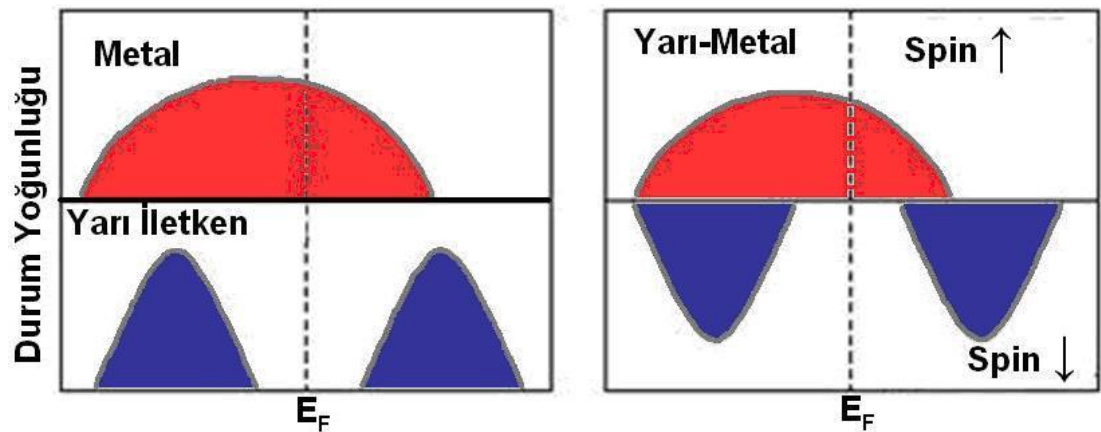
Antiferromagnetizma olarak bilinen magnetizmanın başka bir türü ferromagnetizmanın zıttı olarak düşünülebilir [109]. Antiferromagnetlerde, atomların manyetik momentleri zıt yönde yönelmiş komşu momentlerle düzenli bir şekilde zıt yönde yönelir. Momentler birbirini yok ettikleri için net manyetizma yoktur. Bu davranış malzemenin Neel sıcaklığı olarak bilinen belli bir sıcaklığın aşağısında mevcuttur. Bu sıcaklığın üstünde, malzeme genellikle paramagnetiktir. Bir ferromagnet de Curie sıcaklığının üstünde paramagnetiktir.

Eğer bir ferromagnetik (antiferromagnetik) malzeme Curie(Neel) sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda paramagnetik davranış göstermeye başlarsa, o zaman süper

paramagnetik olarak belirtilir. Bu özellik, sadece boyutu yaklaşık 1-10 nm civarında olan küçük kristallerden oluşmuş olan kalıcı mıknatıslarda görülür. Aslında bu kristaller bireysel manyetik domainler gibi davranır. Bunlar geleneksel domainlerden çok daha küçük olduğu için manyetik domainleri tekrar yönlendirmek için gerekli olan ısısal enerjinin miktarını azaltır. Böylece Curie (veya Neel) sıcaklığı büyük ölçüde azalır. Demir oksit nano-kristaller, süper paramagnetik kristallerin bir örneğidir ve kontrast MRI görüntüleme uygulamaları için araştırılmaktadır [112].

5.2. Yarı-Metalik Ferromagnetler

Yarı-metalik ferromanyetler teriminin orijini bu malzemelerin özel elektronik yapısından kaynaklanır. Bir yarı-metalik ferromagnet hem metalik hem de yalıtkan yada yarı iletken özelliklere sahip olan malzeme olarak ifade edilir. Bu malzemelerin temel karakteristiği ise iki spin bandının tamamı ile farklı bir davranışa sahip olmasıdır. Şekil 5.4' den de açıkça görüldüğü gibi çoğunluk spin bandı, yukarı-spin bandı olarakta belirtilen, tipik metalik davranış gösterirken azınlık spin bantı, aşağı-spin bandı olarakta bilinen, yarıiletkendir. Bu yüzden Fermi seviyesinde spin polarizasyonu %100 dür. Bu özellik yarı-metalik ferromanyetleri araştırmaların odağına getirdi. Çünkü yarı-metalik ferromanyetler spin-elektronik (spintronik) cihazlarındaki uygulamalar için ideal adaylardır [113].



Şekil 5.4. Metal, yarı iletken ve yarı-metal' in durum yoğunluğunun şematik gösterimi

Bu bölümde, azınlık spin bandında enerji aralığını açan bazı karakteristikler ve mekanizmalar yarı ve tam Heusler alaşımların sınıfları için ayrıntılı olarak tartışılacaktır. Bu alaşımlarla ilgili yapı 4. Bölümde şekil 4.1 ile gösterilmişti. Genellikle bu alaşımların örgüsü içiçe geçmiş dört (4) fcc örgü olarak görülür. Tam Heusler alaşımlarda dört alt örgü tamamı ile dolu iken yarı Heusler alaşımlarda bir örgü boştur.

Tam Heusler alaşımlar X_2YZ formülü ile tanımlanan $L2_1$ yapısı olarak bilinir. Bu yapıya uyan bir malzeme örneğin Co_2MnSi dur. Dört alt örgünün üçü dolu olan XYZ formülü ile yarı Heusler alaşımlar $C1_b$ yapısında kristallenir. Bu yapıya örnek olarak $NiMnSb$ alaşımını söyleyebiliriz.

Fermi seviyesi, E_F , civarındaki aşağı-spin enerji aralığından (spin-down gap) dolayı yarı-metalik ferromanyetler aşağıdaki gibi çok sayıda ilgi çekici özellik gösterir:

- a) Birim formül başına tam spin momentidir.
- b) İletkenlik Fermi seviyesinin bir özelliği olduğu için sadece spin yukarı elektronların DC iletkenliğe sahiptir.
- c) Heisenberg değiştokuş sabiti, $J_{ij}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$, mesafe ile exponansiyel olarak azalır.
- d) Manyetik alan ile bir band kayması yukarı-spin ve aşağı-spin durumlarının dolumunu değiştirmeyeceği için boyuna spin doyumluğu sıfırdır.

5.3. Yarı-Metalik Ferromanyetizma

Bir manyetik katının elektronik yapısı spin orbit etkileşmelerinin yokluğunda iki spin yönelimi için iki bağımsız band yapısı tarafından tanımlanabilir. Bir yarı metal sadece spin yönelimlerinin birisi için metalik özelliğe sahiptir ve manyetik momenti tam sayıdır. Bu iletken olmayan spin yönelimi için elektronların tam sayısını ve ayrıca elektronların toplam sayısını da tam sayı olarak belirtir. Tarihsel olarak tam manyetik momentli manyetik sistemlerde sıra dışı fiziksel özelliklere

1950 yılına kadar rastlanmadı. 1983 yılında yarı-metalik ferromanyetizma kavramı NiMnSb ve PtMnSb yarı Heusler bileşiklerinde bant yapısı hesaplamalarının temelinde R. de Groot ve meslektaşları tarafından ileri sürüldü [4]. Bu malzemelerde spin alt bantlarının birisi genellikle çoğunluk spin bandı metalik iken diğer spin alt bandı yalıtkan yada yarıiletkendir başka bir deyişle şekil 5.6 ' da görüldüğü gibi Fermi seviyesi bu spin alt bandının enerji aralığının içine düşer.

Yarı metalik manyetizma konusundaki ilk çalışmaların çoğu elektronik yapı hesaplamalarına dayanır. Özel bir bileşikte yarı metalikliğin varlığını kanıtlamak için tam moment koşulu gereklidir, fakat kesinlikle yeterli bir şart değildir. Tam momentin testi $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ gibi kısmen değiştirilen sistemlere uygulanarak birim hacim başına düşen tam moment formül biriminde sadece atomların tam sayısı ile elde edilebilir. Ishida ve meslektaşları bir de Co_2MnZ ($Z=\text{Si, Ge}$) tipi tam Heusler alaşımların yarı-metaller olduğunu önerdi [6, 114].

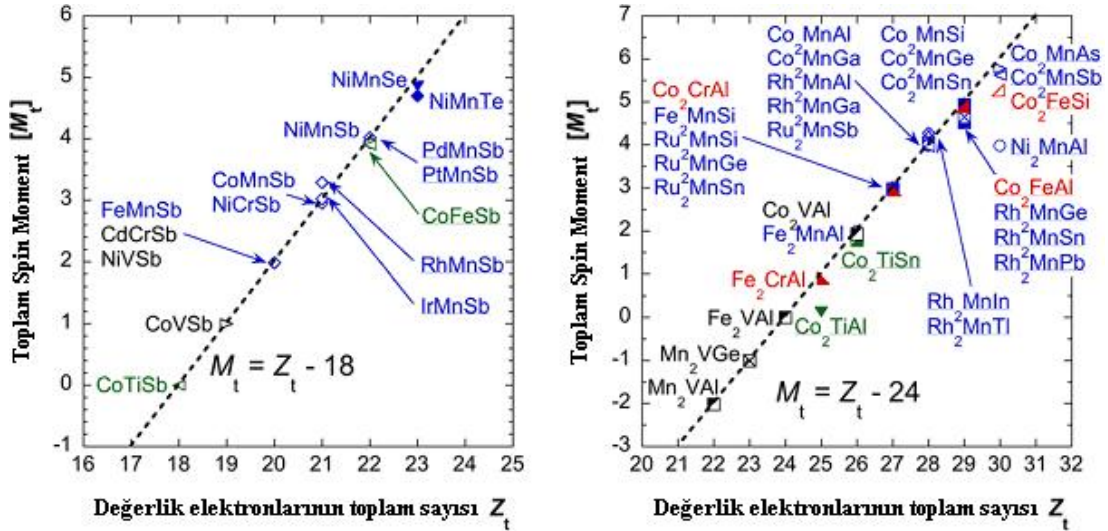
Groot ve meslektaşlarından sonra, çok daha fazla malzemenin deneysel ve teorik olarak yarı-metalik ferromagnetik özelliklere sahip olduğu bulundu. Bu malzemeler arasında ikili manyetik oksitler, CrO_2 ve Fe_3O_4 , seyreltik (diluted) manyetik yarıiletkenler, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, colossal manyeto-direnç malzemeler, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ve $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, [115] ve MnAs ve CrAs zinc-blende bileşikler [116-118] vardır. Yarı-metalik malzemelerde yarı-metalik enerji aralığının ortaya çıkışının kaynağı aşağıdaki paragrafta ayrıntılı olarak tartışılacaktır.

Fang ve meslektaşları yarı-metalik malzemelerde band aralığına sebep olan üç farklı mekanizma önerdi [119]. Birinci mekanizma zinc-blend malzemelerin yapısına çok benzeyen Heusler alaşımlarında çok sıklıkla görülür. Bu mekanizmada band aralığına, kristal yapı (örgü sabiti, site occupation vs) tarafından temel olarak sebep olduğu söylenmiştir fakat aynı zaman da band aralığı, d-elektron band durumlarının değiş-tokuş yarılması ve mevcut valans elektronlarının sayısı tarafından da etkilenir. Değiş-tokuş yarılması yukarı-spin ve aşağı spin durumları arasındaki enerji farkı olarak tanımlanır. Bu kategorideki yarı-metaller çoğunlukla zayıf magnetlerdir. Yarı-metallerin ikinci grubu birkaç *perovskite* ve CrO_2 gibi oksitleri içerir. Bu grupta yarı-metalik davranış, anyonlar üzerinde yaklaşan geçiş metalinin

s ve p elektronlarının gezinmesi ve geçiş metali için azınlık spin bandında boş d elektron bandlarından dolayı yük paylaşımına dayandırılır. Bu azınlık spin d bandının Fermi seviyesinin üstüne kaymasının sonucudur. Sonuç olarak, bu kategorideki malzemeler çok iyi mıknatıs olabilir. Üçüncü mekanizma, kristal-alan bölünmüş bandlar arasındaki aralıklara izin veren dar bandların sonucudur. Bir geçiş metali d-orbital enerjisinde bir değişime yol açan anyonlar tarafından çevrelendiği zaman bir kristal-alan yarılmaya meydana gelir. Anyonlar, en yakın orbitallerin enerjisini artırır ve böylece enerjiyi kaybetmeye band yarılmaya sebep olan daha uzaktaki orbitaller yol açar [120]. Yarı-metallerin bu sınıfında Fermi enerjisi, değiş-tokuş yarılmışından dolayı sadece bir spin yönelimi için enerji aralığında bulunur [119]. Bu malzemeler birde birinci gruba benzeyen zayıf mıknatıslardır. $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ve $In_{1-x}Mn_xAs$ gibi seyreltik (*dilute*) magnetik yarıiletkenlerde yarı-metalik ferromagnetik davranış 3d Mn elektronları ve 4p As boşlukları arasındaki antiferromagnetik çiftlenime yol açan 3d Mn durumları ve 4p As durumlarının bir örtüşmesine dayanır [121].

Slater-Pauling Davranışı

Yarı-metalik özelliğe sahip olan yarı ve tam Heusler alaşımların toplam momenti basit kurala uyar. Yarı Heusler alaşımların toplam momenti $M_t = Z_t - 18$ ile ve tam Heusler alaşımların toplam momenti $M_t = Z_t - 24$ ile ifade edilir. Burada Z_t değerlik elektronlarının toplam sayısıdır [8, 122]. Toplam moment, M_t , yukarı-spin ve aşağı-spin elektronlarının sayısının farkıyla verilirken, $M_t = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$, Z_t toplam elektron sayısı yukarı-spin ve aşağı-spin elektron sayısının toplamı, $Z_t = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$, ile verilir. Yarı Heusler alaşımların 9 azınlık bandı ve tam Heusler alaşımların 12 azınlık bandı tamamıyla dolu olduğu için $C1_b$ tipi Heusler alaşımlarında yarı-metaliklik için $M_t = Z_t - 18$ ve $L2_1$ tipi Heusler alaşımlarında yarı-metaliklik için $M_t = Z_t - 24$ basit kuralı elde edilir.



Şekil 5.5. Sol panel: Yarı Heusler alaşımların hesaplanan toplam spin momentleri. Kesikli çizgi Slater-Pauling davranışını gösterir. Sağ panel: Tam Heusler alaşımlar için aynı durumdur [123].

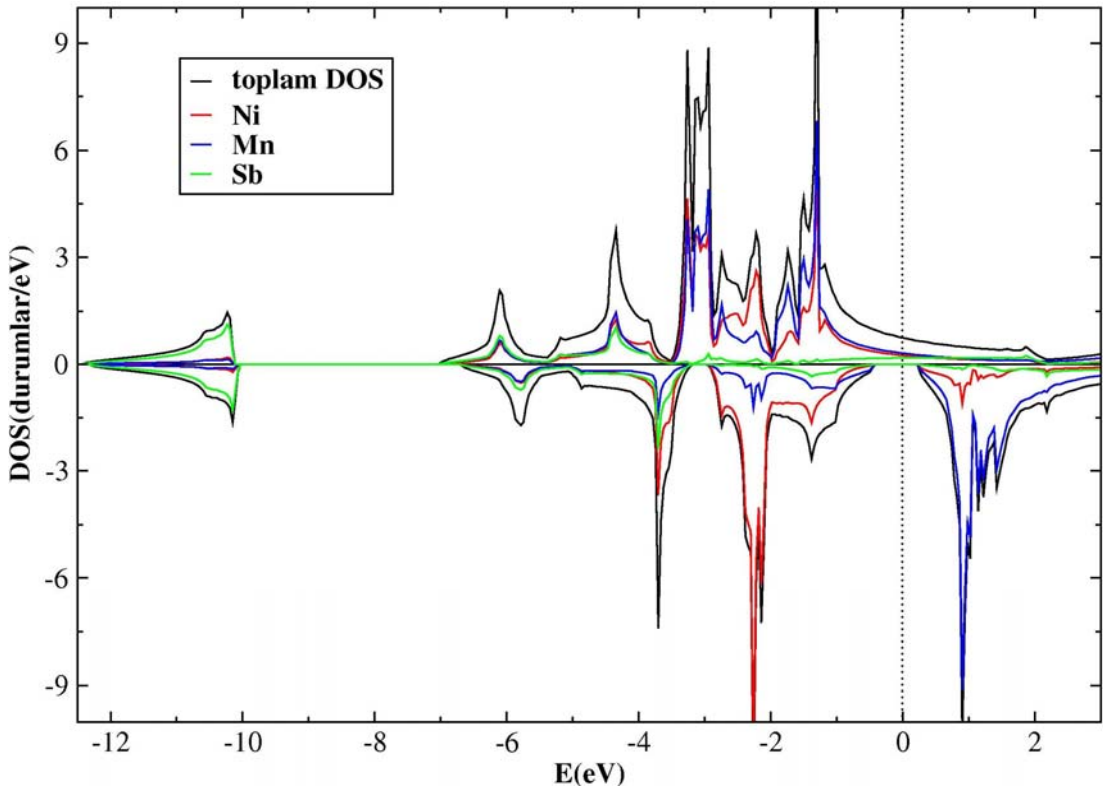
Bu durum ikili geçiş metali alaşımlarının iyi bilinen Slater-Pauling davranışına benzerdir [124]. Perdeleme çoğunluk bandının doldurulmasıyla başarılabilsin diye yarı Heusler alaşımlarında azınlık popülasyonu 9' a tam Heusler alaşımlarında ise 12' e sabitleştirilir. Halbuki geçiş metali alaşımlarında çoğunluk bandı 5d durumları ile doludur yada tamamıyla boştur ve yük nötürlüğü azınlık yada çoğunluk durumlarının doldurulmasıyla gerçekleşir. Bu yüzden geçiş metali alaşımlarında toplam moment Slater-Pauling eğrisinin sağ kenarı üzerindeki sistemler için $M_t=Z_t$ ve sol kenarı üzerindeki sistemler için $M_t=Z_t-10$ ile verilir.

CrAs gibi yarı-metalik zinc-blende bileşikler için kural $M_t=Z_t-8$ olur. Çünkü As gibi azınlık değerlik bandına 4 elektron yerleşir [125]. Bütün durumlarda momentler tamdır. Şekil 5.5' te değerlik elektronlarının toplam sayısının fonksiyonu olarak çizilen yarı ve tam Heusler alaşımlar için hesaplanan toplam spin manyetik momentlerini topladık. Kesikli çizgi yarı Heusler alaşımlar tarafından uyulan $M_t=Z_t-18$ kuralını ve tam Heusler alaşımları tarafından uyulan $M_t=Z_t-24$ kuralını gösterir. Toplam elektron sayısı, $Z_t \geq 18$, olursa toplam moment, M_t 0, 1, 2, 3, 4 ve 5 değerleriyle varsayılan tam bir niceliktir. Tam Heusler alaşımlar ($Z_t=24$) durumunda M_t bir de -2, -1 ve 6 değerlerini alabilir. Sıfır değeri yarıiletken faza karşılık gelir. Toplam manyetik momentin sıfır olduğu yarıiletken Heusler alaşımlara 18 değerlik elektronuna sahip olan CoTiSb , FeVSb ve NiTiSn gibi alaşımlar gösterilir.

5.4. Yarı Heusler Alaşımlar

5.4.1. Yarı-Metalik Enerji Aralığın Kaynağı ve Elektronik Yapısı

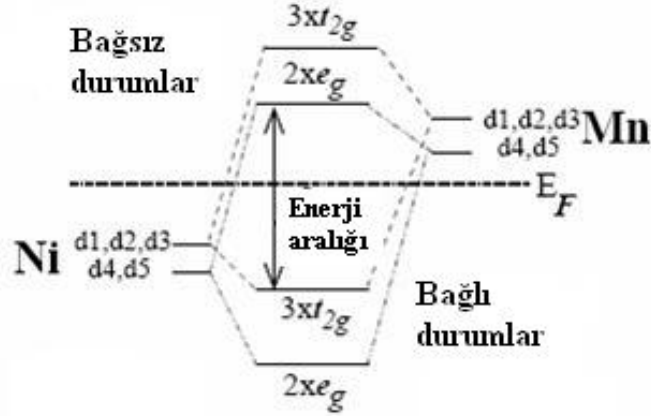
Yarı Heusler alaşımların yarı-metalik ferromanyetizması $C1_b$ olarak bilinen özel kristal yapılarına ve sonuç olarak sistemin simetrisine bağlıdır. $C1_b$ kristal yapısında $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ pozisyonunda boş bir örgü noktasından dolayı sistemlerin simetrisi $L2_1$ tipi tam Heusler alaşımlar durumundaki kübikten tetrahedrale indirgenir. Azınlık spin yöneliminde, enerji aralığının boyutunu ve açılmasını etkileyen süreci daha iyi anlamak için yarı Heusler alaşımların elektronik yapısı incelendi. Yarı Heusler alaşımların bir kaç örneğini burada göstereceğiz. Hesaplamalar, FPLO programında LSDA kullanımı ile Perdew ve meslekdaşları [126] tarafından verilen değiş tokuş-korelasyon potansiyeli için yerel spin yoğunluk yaklaşımının (LSDA) kullanımı ile yapıldı.



Şekil 5.6. NiMnSb' un atom çözünürlüğü durum yoğunlukları. Enerjinin sıfır değeri Fermi enerjisine karşılık gelir.

Bu bileşikler için elde edilen denge örgü sabitleri genellikle deneysel örgü sabitlerinden %1' e kadar daha düşüktür. Yarı-metalik özelliğe sahip olan bir yarı Heusler bileşiğin tipik durum yoğunluğu durumları şekil 5.6' te gösterilir. Bu 1983 yılında de Groot tarafından keşfedilen yarı-metal olan NiMnSb' un durumlarının yoğunluğudur [4]. Toplam durum yoğunluğu (DOS) siyah çizgi ile gösterilir ve durum yoğunluğuna yerel katkılar (LDOS) Ni için kırmızı ile, Mn için mavi ile ve Sb için yeşil ile ayrı ayrı verilir. Y ekseninin negatif kısmı aşağı-spin bandının durum yoğunluklarını gösterirken y ekseninin pozitif kısmı yukarı-spin bandının durum yoğunluklarını belirtir. NiMnSb' nun DOS' u dört farklı banttan katkıya sahiptir. $5s^25p^3$ atomik konfigürasyonlu herbir Sb atomu yaklaşık olarak -7 eV ve -3 eV arasındaki bölgede 3 p bandıyla ve -12 eV civarında yerleşen derin bir s bantı ile katkı sağlar. Mn' ın d elektronların LDOS' nun temel karakteristiği çoğunluk ve azınlık spin bandlarının kısımlarını iten büyük bir değiş-tokuş yarılması olmasıdır. Bu yüzden enerji aralığı, yüksek değerli ve daha düşük değerli geçiş metal atomlarının d durumları arasındaki kuvvetli örtüşmeden (hybridization) kaynaklanır [122]. Bu şekil 5.8' de şematik olarak gösterilir. Bütün Mn atomları 6 tane Z (Z genellikle Sb dir.) yakın komşuları ((0 0 0) daki Mn atomu için bu komşular (1/2 0 0), (0 1/2 0), (0 0 1/2), (-1/2 0 0), (0 -1/2 0) ve (0 0 -1/2)) ile çevrilidir. Z' in p durumları ile Mn' ın etkileşmesinin bir sonucu olarak Mn' ın 3d durumları düşük enerjide bulunan 3 lü t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) durumlarına ve daha yüksek enerjide bulunan ikili e_g ($d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$) durumlarına yarılır. Bu yarıma direkt olarak Z atomlarını gösteren e_g durumları için daha kuvvetli olan kısmen farklı elektrostatik itmeden dolayıdır. Şekil.5.7' de görüldüğü gibi dolu olmayan bağısız (antibonding) d durumlarından dolu bağlı (bonding) d durumlarını ayıran Fermi seviyesinde bir band aralığı (gap) oluşabilsin diye azınlık bandındaki Mn' ın 3d durumları boşken ve daha yüksek enerjilere kayarken çoğunluk bandındaki Mn' ın 3d durumları X' in (X=Ni, Co) 3d durumları ile ortak bir 3d bandı oluşturur ve daha düşük enerjilere kayar.

Çoğunluk Mn durumları daha düşük enerjilerde yerleşir. Burada çoğunluk Mn durumları Ni' in d orbitalleri ve Sb' un sp orbitalleri ile hibritleşir. Azınlık bandında ise Ni' in daha düşük enerjide yerleşen d durumları daha yüksek enerjili Mn' ın d aşağı-spin durumları ile hibritleşir.

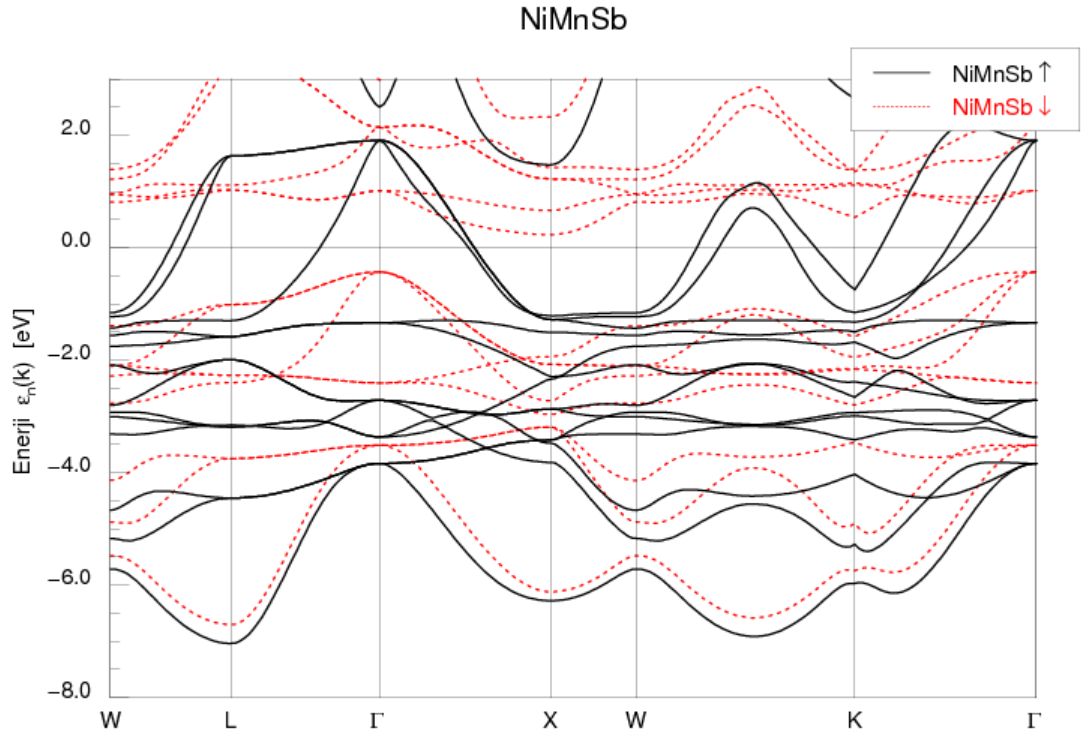


Şekil 5.7. Yarı Heusler alaşımlarının azınlık bandında enerji aralığının kaynağının şematik gösterimi. Enerjilik olarak daha düşük enerjili bağlı hibritlerin enerji seviyeleri, E_b , ile bağısız (antibonding) hibritlerin enerji seviyeleri, E_{ab} , arasında enerji aralığı oluşur. Sadece bağlı hibritler doludur [122].

Azınlık bandının içerisinde, Ni atomunun daha düşük enerji seviyesinde bulunan d elektronları Mn atomunun yüksek enerjili aşağı spin durumundaki elektronları ile hibritleşir. Bu hibritleşme fermi enerji seviyesinin altındaki -2.3 eV'daki bağılı durumlar ile 0.9 eV'deki bağısız durumlar arasında meydana gelir. Bağısız boş hibritler, Ni durumlarının küçük bir katkısı ile çoğunlukla Mn karakterine sahip iken bağılı hibritler küçük bir Mn katkısı ile çoğunlukla Ni karakterindedir. Azınlık spin bandında Fermi seviyesinin yukarısındaki bu küçük Ni DOS, Ni atomu üzerinde bulunan manyetik momentten sorumludur. Bu bağılı ve bağısız hibrit durumları arasındaki enerji aralığı açılır [122]. Azınlık bandında tanımlanan örtüşme (hybridization) şekil 5.7' de şematik olarak gösterildi.

İlk prensip (First-principle) hesaplamalardan NiMnSb'nin azınlık bandında yaklaşık olarak 0.4 eV olan enerji aralığı elde edilir. Bu değer kızılötesi spektranın analizinden aynı değeri tahmin eden Kirillova ve meslekdaşlarının deneyleri ile son derece uyumludur [127]. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) yarı iletkenlerde enerji aralığının değerini çok eksik tahmin etmesine rağmen, yarı-metalik sistemlerde azınlık enerji aralığı LDA ve GGA ile çok iyi tanımlanır çünkü bu sistemlerde perdeleme (screening) metaliktir.

Yarı metalik $C1_b$ bileşiklerde enerji aralığı



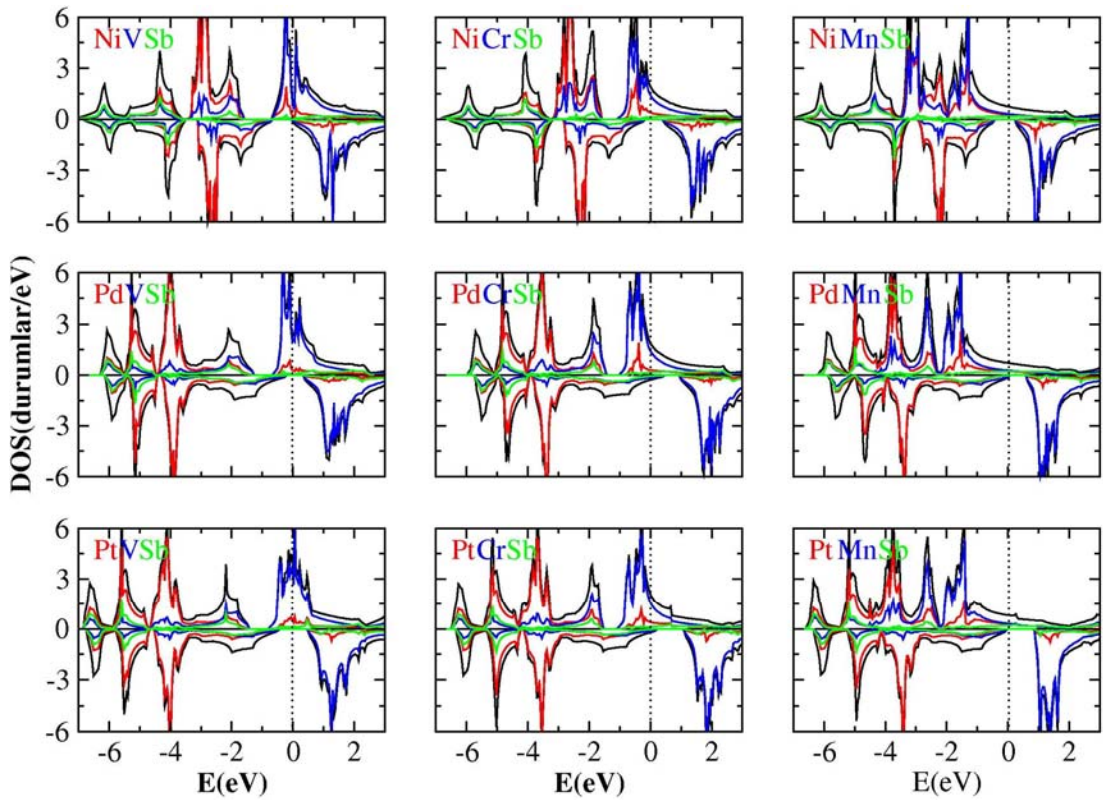
Şekil 5.8. Bir fcc örgünün birinci Brillouin bölgesinin yüksek simetri çizgileri boyunca NiMnSb’ un bulk bandyapısı. Siyah çizgi çoğunluk spin yönelimindeki band yapısını gösterirken kesikli kırmızı çizgi azınlık spin yöneliminde Fermi seviyesinde, E_F , indirek bir aralık ile band yapısını gösterir.

Kırmızı çizgi ile gösterilen azınlık spin yöneliminde X-noktasında iletkenlik bandının minimumu ve Γ noktasında değerlik bandının maksimumu ile normal olarak doğrusal olmayan (indirect) bir enerji aralığı vardır. NiMnSb bant yapısı şekil 5.8’ de gösterilir.

XYsB formüllü yarı Heusler alaşımların atom çözücülü durum yoğunlukları şekil 5.9’ da gösterilir. Burada X elementi, Ni, Pd yada Pt kırmızı çizgiler ile ve Y elementi, V, Cr yada Mn mavi çizgiler ile belirtilir. Sb’ nun LDOS’ u yeşil çizgiler ile ve siyah çizgiler ile de toplam DOS çizilir. Bütün hesaplamalar çizelge 5.1’ de verilen herbir atomun denge örgü sabitleri ile yapıldı. Durum yoğunluklarının karşılaştırılması kimyasal yön hakkında bilgi verir. Bütün durumlarda bu enerji aralığı Fermi seviyesinde olmamasına rağmen, hesaplanan durumların hepsi azınlık spin bandında daha büyük yada daha küçük bir enerji aralığı gösterir. Bütün bileşikler Fermi seviyesinde çok yüksek spin polarizasyonu gösterir fakat tamamen

yarı metalik bileşikler, NiVSb, NiCrSb, PdVSb, PtVSb, PtMnSb ve NiMnSb sadece altı tanedir.

Şekil5.9' de gösterildiği gibi Y atomu için soldan sağa doğru gittiğimiz zaman yani Y atomunu önce V' dan Cr' a ve sonra da Cr dan Mn' a değiştirdiğimiz zaman değiş-tokuş yarılması daha büyük olur ve bu atomların çoğunluk durumları X-atomunun daha düşüğe bulunan çoğunluk durumu ile daha güçlü hibritleşir ve çoğunluk bandına daha fazla elektron yerleştiği zaman daha düşük enerjiye kayar.

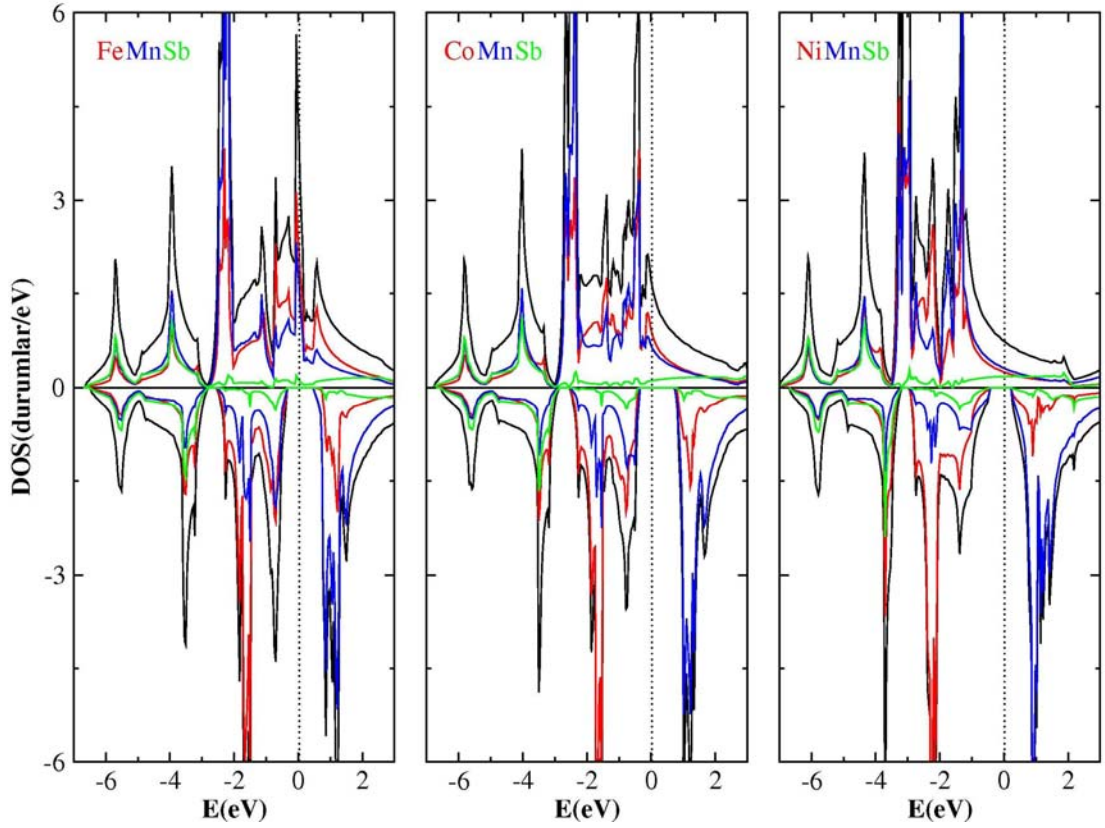


Şekil 5.9. X=Ni, Pd, Pt, Y=V, Cr, Mn, XYSb formullü yarı Heusler alaşımların atom çözünürlüğü durum yoğunlukları. Kırmızı çizgi Ni, Pd ve Pt' in yerel durum yoğunluğunu, Mavi çizgi V, Cr ve Mn' in yerel durum yoğunluğunu ve yeşil çizgi Sb' un yerel durum yoğunluğunu gösterir.

Y atomunun boş azınlık durumları dolmadan kalır bu yüzden Y elementi sağ taraftaki elemente değiştiği zaman manyetik moment yaklaşık olarak $1 \mu_B$ artar.

X-atomu Ni' den Pd ve sonra da Pd' dan Pt' e değiştiği zaman enerji aralığının boyutunu etkileyen iki önleme mekanizması vardır. Birincisi X ve Y atomları için periyodik tablonun sağındaki elementlerin bir sonrakini ele aldığımızda örgü sabiti

daha büyük olur ve onlar arasındaki örtüşme(hybridization) azalır. Daha zayıf bir örtüşme daha küçük bir enerji aralığı anlamına gelir. Diğer taraftan Pd' un 4d orbitalleri Ni' in 3d orbitallerinden daha fazla genişletilmiştir ve Pt' nin 5d orbitalleri Pd' un 4d orbitallerinden daha fazla genişletilmiştir. Daha fazla genişletilmiş orbitaller daha kuvvetli örtüşürler ve bu ise daha büyük bir enerji aralığı anlamına gelir. PdYSb bileşiğinin PtYSb bileşiğine değiştirdiğimiz zaman enerji aralığının boyutundaki farkın fark edildiğini Şekil 5.9 da görürüz. Halbuki NiYSb ve PdYSb bileşikleri için aralık yaklaşık olarak aynı kalır.



Şekil 5.10. X=Fe, Co, Ni, XMnSb formüllü yarı Heusler alaşımların atom çözünürlüğü durum yoğunlukları. Kırmızı çizgi Fe, Co, Ni' in yerel durum yoğunluğunu, Mavi çizgi Mn' in yerel durum yoğunluğunu ve yeşil çizgi Sb' un yerel durum yoğunluğunu gösterir. Siyah çizgi ise toplam durum yoğunluğunu belirtir.

NiYSb ve PdYSb bileşiklerindeki örgü sabitindeki farkın %5 civarında olduğu halbuki PdYSb ve PtYSb bileşiklerindeki bu farkın %0.5 civarında olduğuna dikkat edersek bunu anlamak kolaydır. Bu yüzden d orbitalinin daha yüksek kabuklarının kuvvetli yerelleşmemesinden (delocalization) dolayı kuvvetli örtüşmenin etkisi PdYSb bileşiklerinde daha büyük örgü sabiti tarafından tamamen

karşılanır. Halbuki PtYSb bileşiklerinde ise örgü sabiti PdYSb bileşiklerine oldukça yakındır. Fakat 5d orbitallerinin 4d orbitallerinden daha fazla genişletilmiş olmasından dolayı enerji aralığı daha büyüktür.

XMnSb bileşiklerinde X-atomunun Fe' den Co' a ve sonra da Co' dan Ni' e değişiminin etkisi şekil 5.10' da gösterilir. Bu değişim XYSb bileşiklerinde Y-atomunun değişimi şekil 5.9' da görüldüğü gibi benzer bir sonuca sahiptir. X-atomu onun sağındaki başka bir atoma değiştirildiği zaman yani X atomu önce Fe' den Co' a daha sonrada Co' dan Ni' e değiştirildiği zaman $1 \mu_B$ luk bir manyetik moment değişimine sebep olan azınlık bandındaki bağırsız (antibonding) durumlar boş kalırken bileşiğin çoğunluk bandında daha fazla bir elektronun yerleşimine izin veren Fermi seviyesi ötelenir (kayar). NiMnSb' nin örgü sabiti aralarında çok küçük fark olan CoMnSb ve FeMnSb' nin örgü sabitinden oldukça büyük olduğu için NiMnSb' nin azınlık bandındaki enerji aralığı daha zayıf örtüşmeden dolayı son iki bileşikte daha küçüktür.

5.4.2. Yarı Heusler Bileşiklerin Manyetik Momenti

Değerlik elektronlarının toplam sayısı, Z, yukarı-spin ve aşağı-spin elektron sayısının toplamıyla verilirken toplam moment bunların farkıyla verilir.

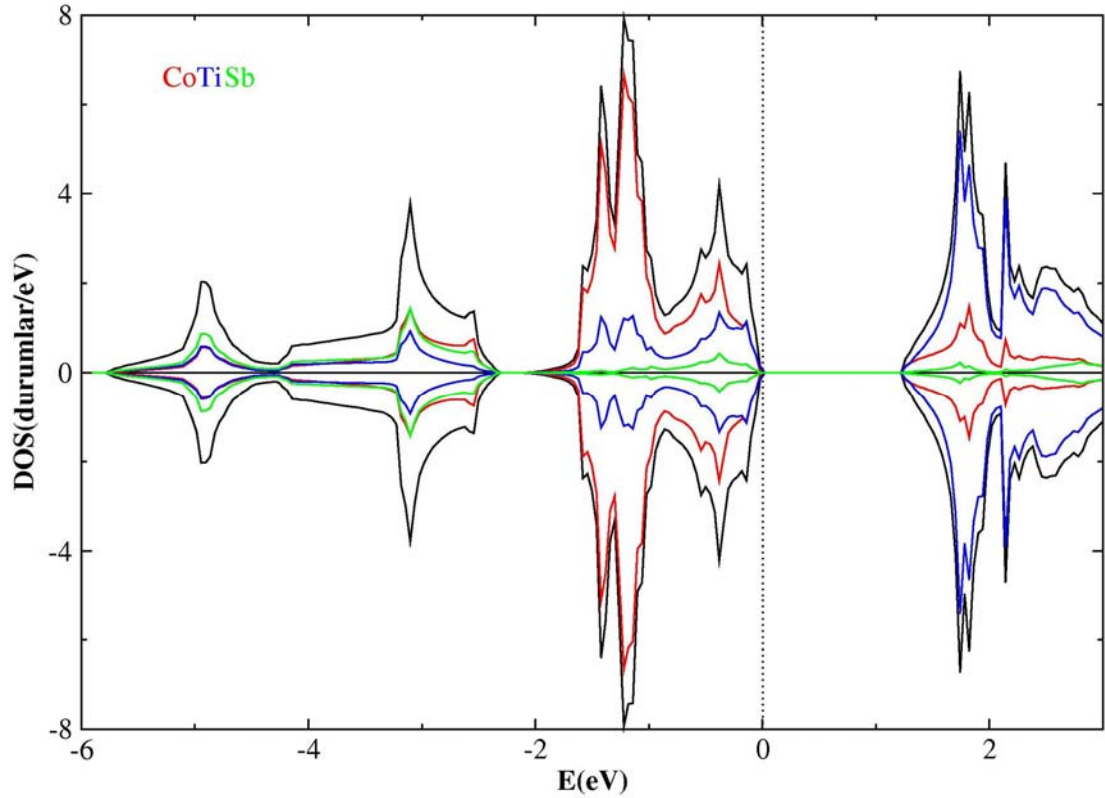
$$Z=N_{\uparrow}+N_{\downarrow}, M_t=N_{\uparrow}-N_{\downarrow} \rightarrow M_t=Z-2N_{\downarrow} \quad (5.2)$$

NiMnSb birim hücre başına Ni' den 10, Mn' dan 7 ve Sb' dan 5 değerlik elektronuna toplam 22 değerlik elektronuna sahip olan NiMnSb düşünelim. Fermi seviyesindeki enerji aralığından dolayı azınlık spin bandında tam olarak 9 band birim hücre başına 9 elektronun yerleşmesiyle tamamen dolu (1 Sb' un s bantı, 3Sb' un p bantı ve 5Ni' in d bantı) olduğu için birim hücre başına tam olarak $4\mu_B$ luk bir manyetik momente yolaçan çoğunluk bandında $22-9=13$ elektron yerleşir.

Bütün yarı-metalik yarı Heusler bileşiklerde 9 azınlık bandı tamamen dolu olduğu için

$$M_t=Z-18 \quad (5.3)$$

basit kuralını elde ederiz. 5.3 eşitliği yarı Heusler alaşımlar arasında 18 değerlik elektronlu birkaç manyetik olmayan yarıiletken var olduğunu gösterir. Böyle yarıiletkenler mevcuttur ve onlardan bir tanesi CoTiSb' nin DOS' u şekil 5.11' de gösterilir. Bir de CoZrSb, FeVSb ve NiTiSn yarıiletkendir. Bu yarıiletkenlerin enerji aralığı yaklaşık olarak CoTiSb ve CoZrSb de 0.8 eV, FeVSb de 0.36 eV ve NiTiSn de 0.14 eV tur [92].



Şekil 5.11. Yarıiletken CoTiSb' un durum yoğunluğu. Co' ın yerel durum yoğunluğunu kırmızı, Ti' un ın yerel durum yoğunluğunu mavi, Sb' un yerel durum yoğunluğunu yeşil ve toplam durum yoğunluğunu siyah çizgi ile belirtilir.

Bileşik yarı-metalik olursa bileşiğin manyetik momentinin tamsayı olduğu açıktır. Fermi seviyesinde biraz küçük durum yoğunluğu (DOS) ile enerji aralığı Fermi seviyesinin kenarında olan alaşımlar için sadece 5.3 eşitliğinin yaklaşık olarak geçerli olması beklenir. Çizelge 5.1' de bazı yarı Heusler bileşiklerin toplam manyetik momenti gösterilir. 5.3 eşitliği bütün yarı-metalik bileşikler yani $2 \mu_B$ toplam manyetik momentli CoCrP, CoCrSb, FeMnSb, PtVSb, PdVSb, $3 \mu_B$ toplam manyetik momentli CoMnSb, NiCrSb, $4 \mu_B$ toplam manyetik momentli NiMnSb, PtMnSb ve manyetik olmayan yarıiletken CoTiSb için tekrarlanır.

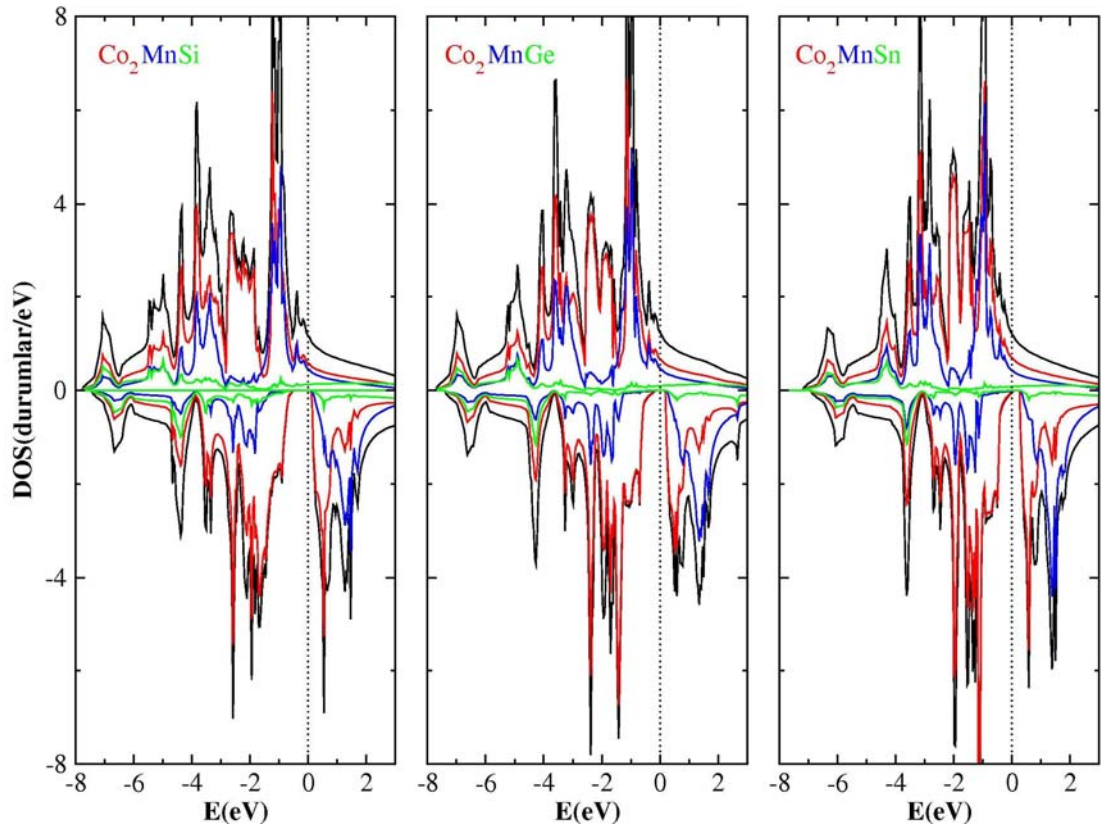
Çizelge 5.1. Birim hücrede değerlik elektron sayısına göre bazı yarı Heusler(XYZ) alaşımların birim hücre başına toplam manyetik momenti, M_T , atomların (XYZ) spin manyetik momentleri ($M_{X,Y,Z}$) ve teorik örgü sabitleri, a_{teo} , ile belirtilir.

	Alaşım(XYZ)	$a_{teo}(Å^0)$	$M_X(\mu_B)$	$M_Y(\mu_B)$	$M_Z(\mu_B)$	$M_T(\mu_B)$
Z=18	CoTiSb	5.822	0	0	0	0
Z=20	NiVSb	5.831	0.101	1.979	-0.087	1.993
	PdVSb	6.147	-0.006	2.151	-0.145	2.000
	PtVSb	6.233	-0.038	2.143	-0.105	2.000
	FeMnSb	5.714	-0.586	2.665	-0.079	2.000
	CoCrSb	5.726	-0.155	2.279	-0.124	2.000
	CoCrP	5.277	0.122	1.946	-0.068	2.000
Z=21	NiCrSb	5.809	0.054	3.119	-0.173	3.000
	PdCrSb	6.145	-0.053	3.462	-0.259	3.150
	PtCrSb	6.214	-0.112	3.376	-0.202	3.062
	CoMnSb	5.727	-0.004	3.148	-0.144	3.000
	NiVTe	5.935	0.209	2.697	-0.070	2.836
	PdVTe	6.291	0.079	3.050	-0.134	2.995
	PtVTe	6.387	0.077	2.908	-0.078	2.907
Z=22	NiMnSb	5.827	0.253	3.848	-0.101	4.000
	PdMnSb	6.155	0.081	4.096	-0.167	4.010
	PtMnSb	6.229	0.060	4.081	-0.141	4.000

5.5. Tam Heusler Alaşımlar

Heusler alaşımların ikinci ailesi tam Heusler alaşımlardır. Burada özellikle Co ve Mn içeren bileşikler sunulacak çünkü bunlar tam Heusler alaşımların çok ilgi çekenleridir. Co_2MnAl hariç tam Heusler alaşımların hepsi yüksek Curie sıcaklıklı (600K yukarısında) kuvvetli ferromanyetlerdir ve çok az düzensizlik gösterirler [90]. Tam Heusler alaşımlar şekil 4.1’ de gösterilen $L2_1$ yapısına uyarlar. Herbir Mn yada sp atomu oktahedral simetri pozisyonlarına oturan birinci komşu olarak sekiz Co atomuna sahip iken herbir Co atomu birinci komşu olarak dört Mn ve dört sp

atomuna sahiptir ve bu yüzden kristalin simetrisi tetrahedral simetriye dönüşür. İki farklı alt örgüye yerleşen Co atomları eşdeğerdir.



Şekil 5.12. Co_2MnZ formüllü, $Z=\text{Si, Ge, Sn}$, tam Heusler alaşımların atom çözücülü durum yoğunluğu. Si, Ge, Sn' nin yerel durum yoğunluğunu yeşil çizgi ile, Mn' ın yerel durum yoğunluğunu mavi çizgi ile ve Co' ın yerel durum yoğunluğunu kırmızı çizgi ile gösterilir. Siyah çizgi ise toplam durum yoğunluğunu belirtir.

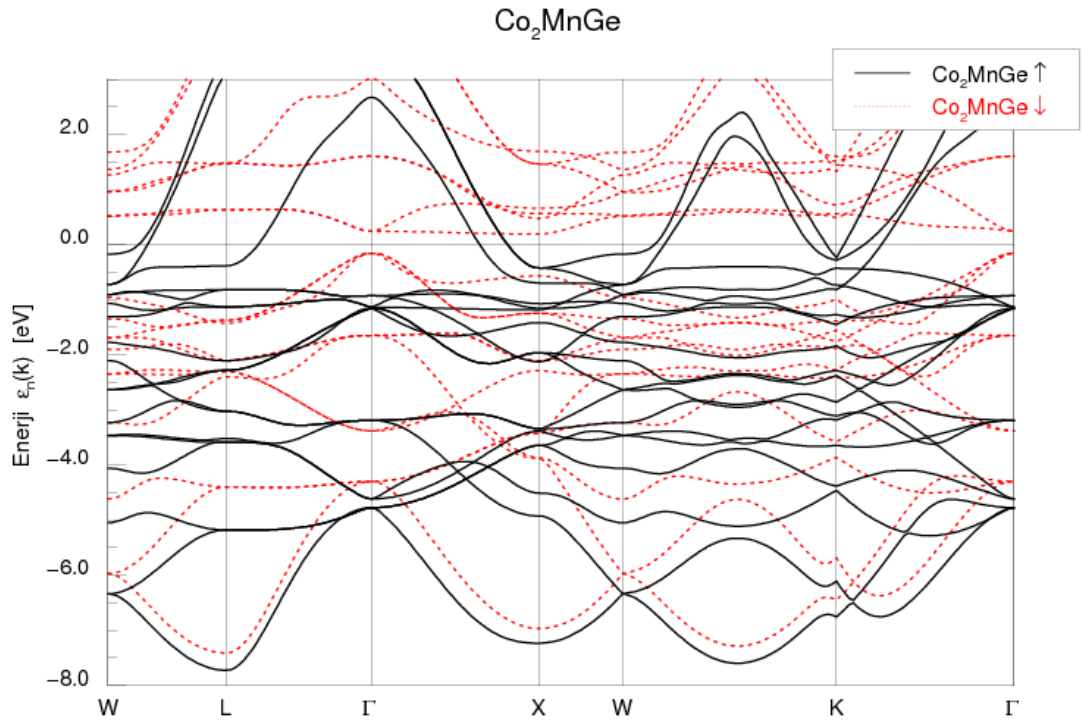
Çünkü birinci alt örgünün çevresi 90° derece dönüldüğü zaman ikinci alt örgünün çevresi ile aynıdır. Co atomlarının iki fcc alt örgüye yerleşmesi CoMnSb gibi C1_b yapılı yarı Heusler alaşımlardan L2_1 yapılı tam Heusler alaşımları ayırır. Çünkü CoMnSb ' da sadece bir alt örgüye Co atomları yerleşir ve diğer alt örgü boştur. L2_1 yapısında Co atomları ikinci komşu pozisyonlarına da oturmasına rağmen onların etkileşmesi bu bileşiklerin manyetik özellikleri için önemlidir.

Şekil 5.12' de Co_2MnSi , Co_2MnGe ve Co_2MnSn tam Heusler bileşiklerin durum yoğunlukları gösterilir. Buradaki bütün hesaplamalar çizelge 5.2' de sunulan bileşiklerin teorik örgü sabitlerinde yapıldı. Değerlik bandı Fermi seviyesinin aşağısında 8 eV civarına kadar uzanır ve yukarı-spin DOS bu bileşikler için Fermi seviyesinin aşağısında büyük bir pik gösterir. Bu resim Brown ve meslekdaşları

tarafından Co_2MnSn üzerinde yapılan fotoemisyon deneyleri ile doğrulandı [128]. Azınlık bandındaki enerji aralığı yarı Heusler alaşımları durumunda olduğu gibi X-noktasında iletim bandının minimumu ve Γ noktasında değerlik bandının maksimumundan dolayı indirektir.

5.5.1. Tam Heusler Alaşımlarında Manyetizma ve Yarı-Metalik Enerji Aralığın Kaynağı

Yarı Heusler alaşımlarındaki gibi tam Heusler alaşımlarında da dört sp-bandi Fermi seviyesinin çok aşağısında bulunur ve bu yüzden enerji aralığının oluşmasında hiçbir rol oynamaz. Örnek olarak Co_2MnGe alaşımını burada tartışılır.



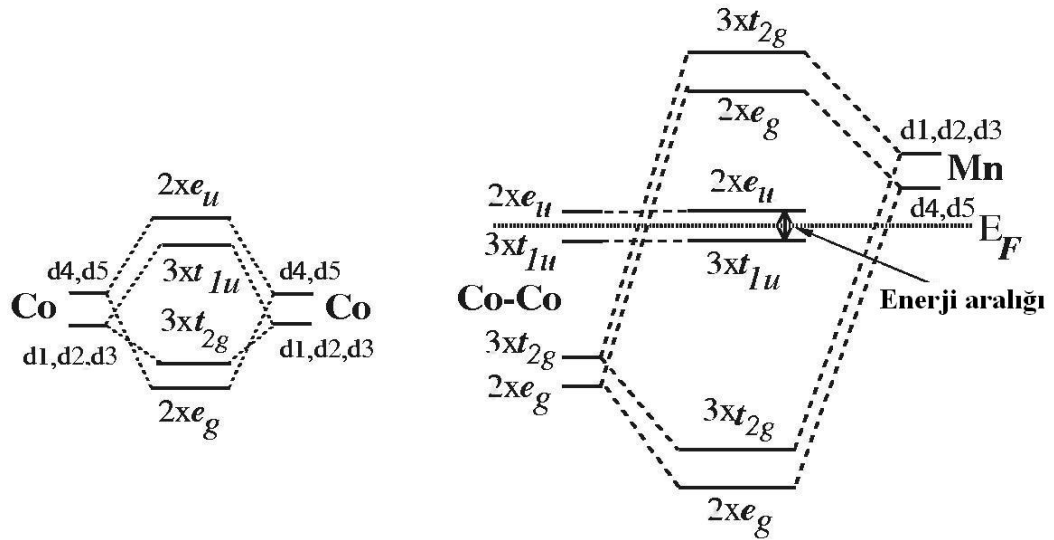
Şekil 5.13. Bir fcc örgünün birinci Brillouin bölgesinin yüksek simetri çizgileri boyunca Co_2MnGe ' un bulk bandyapısı. Siyah çizgi çoğunluk spin yönelimindeki band yapısını gösterirken kesikli kırmızı çizgi azınlık spin yöneliminde Fermi seviyesinde, E_F , indirek bir aralık ile band yapısını gösterir.

Enerji aralığından sorumlu olan durumlar iki Co atomunun ve Mn atomunun d durumlarıdır. Bu yüzden sadece iki Co atomunun ve Mn atomunun 15 d durumlarının örtüşmesi düşünülür. Gerekli mekanizmanın basit bir resmini elde

etmek için tam yapısal simetriyi gösteren Γ noktasında sadece d durumları düşünülür. Grup teorisine dayanan bu analizin gerekli ayrıntıları Galanakis ve meslekdaşlarının çalışmasında bulunabilir [8]. Co atomları basit kübik bir örgüde oluşur. Mn atomları (birde sp atomları) bu örgünün hacim merkezli sitelerine yerleşir ve en yakın komşu sitelerinde sekiz Co atomuna sahiptir. Meydana gelen örtüşme şekil 5.14' te çizilir. Örtüşmeyi daha iyi anlamak için onu iki kısma ayırabiliriz.

Co-Co durumu

Co atomları arasındaki mesafe ikinci bir komşu mesafesi olmasına rağmen bu atomlar arasındaki örtüşme nitelik bakımından çok önemlidir.



Şekil 5.14. Tam Heusler alaşımlarının azınlık bandında enerji aralığının kaynağının şematik gösterimi [122].

5d orbitalleri şekil 5.14' te iki katlı dejenere d_4, d_5 (z^2, x^2-y^2) ve üç katlı dejenere d_1, d_2, d_3 (xy, yz, zx) durumlarına bölünür. e_g orbitalleri (t_{2g} orbitalleri) bağlı hibritleri oluşturan diğer Co atomunun e_g orbitalleri (t_{2g} orbitalleri) ile sadece çiftleşir. Bağlı (bonding) orbitaller e_g (yada t_{2g}) ile ve bağımsız (antibonding) orbitaller e_u (yada t_{1u}) ile belirtilir. Orbitallerin önündeki katsayılar dejenereliği verir.

Co-Co-Mn durumu

İkinci adımda şekil 5.14' ün sağ tarafında gösterilen Mn' ın d orbitalleri ile Co-Co orbitallerinin örtüşmesini düşünürüz. İki kere dejenere e_g orbitalleri simetri

grubunun aynı indirgenemez gösterimine göre dönüşen Mn' ın d_4 ve d_5 orbitalleri ile örtüşür. Bunlar çok düşük enerjide olan iki katlı dejenere bağlı bir e_g durumu ve Fermi seviyesinin yukarısında dolu olmayan bir bağırsız (antibonding) durumu oluşturur. $3x t_{2g}$ Co orbitalleri Mn' ın d_1 , d_2 ve d_3 orbitalleri ile çiftleşir ve 6 yeni orbital oluşturur. Bu orbitallerin 3' ü dolu ve bağlı diğer 3' ü ise yüksek enerjide ve bağırsızdır. Son olarak $2x e_u$ ve $3x t_{1u}$ Co orbitalleri Mn' ın d orbitallerinin hiçbirisi ile çiftleşmez çünkü Mn' ın d orbitalleri u gösterimleri ile dönüşmez ve Co e_u ve t_{1u} durumlarına ortogonaldır. Mn ve Ge atomlarına göre bu yüzden bu durumlar bağlı değildir. Bağ yapmayan (non-bonding). e_u durumları Fermi seviyesinin yukarısında iken t_{1u} durumları Fermi seviyesinin aşağısındadır ve doludurlar. Bu nedenle toplamda 8 azınlık d bandı dolu ve 7 azınlık d bandı boştur.

Kısaca özetlersek azınlık spin bantları arasında 5 Co-Mn bağırsız bandı (bonding bands) doludur ve 5 Co-Mn bağırsız bandı (antibonding bands) boştur ve Fermi seviyesi 5 bağ oluşturmamayan (non-bonding) Co bantları arasına düşer burada 3 t_{1u} bandı doludur ve 2 e_u bandı boştur. Çoğunluk d durumlarının hepsi dolu olursa tam Heusler alaşımların maksimum momenti bu yüzden birim hücre başına $7 \mu_B$ olur.

Çizelge 5.2. Birim hücrede değerlik elektron sayısına göre Co_2MnZ ($Z=Al, Ga, Si, Ge, Sn$) tipi bazı tam Heusler(X_2YZ) alaşımların birim hücre başına toplam manyetik momenti, M_T , Co, Mn, $Z=Al, Ga, Si, Ge, Sn$ atomların spin manyetik momentleri ($M_{Co,Mn,Z}$) ve teorik örgü sabitleri, a_{teo} , ile belirtilir.

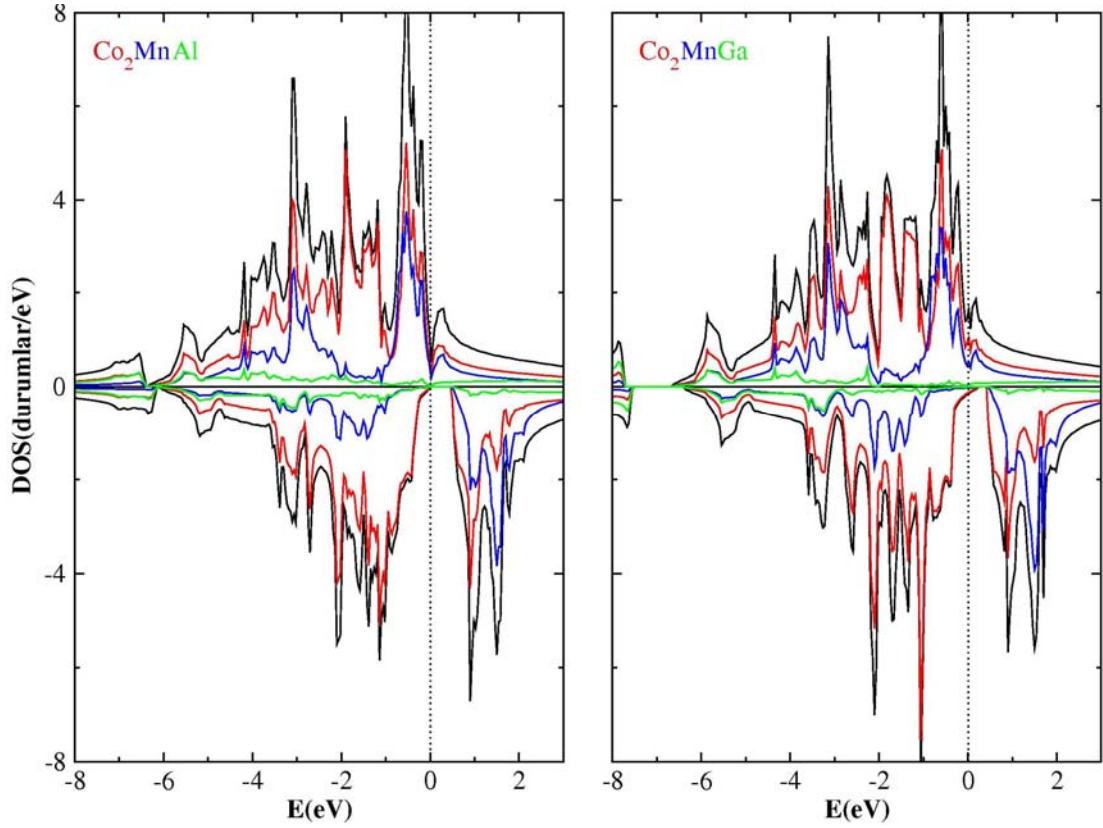
	Alaşıms(X_2YZ)	$a_{teo}(A^0)$	$M_X(\mu_B)$	$M_Y(\mu_B)$	$M_Z(\mu_B)$	$M_T(\mu_B)$
$Z=28$	Co_2MnAl	5.575	0.741	2.647	-0.129	4.000
	Co_2MnGa	5.588	0.714	2.700	-0.088	4.040
$Z=29$	Co_2MnSi	5.521	1.023	3.029	-0.075	5.000
	Co_2MnGe	5.619	0.980	3.091	-0.051	5.000
	Co_2MnSn	5.865	0.932	3.206	-0.067	5.003

Mn' ın yerel durum yoğunluğunun (LDOS) diğer bileşenlerin yerel durum yoğunluğundan Fermi enerjisinde çok daha büyük bir enerji aralığı gösterdiği şekil 5.12 ve 5.15' te açıkça görülür. Gerçek aralık Co-Co etkileşmesi ile yada daha tam olarak t_{1u} - e_u yarılmasıyla belirlenir.

Önceki bölümde yarı metalik yarı Heusler bileşimlerin momentinin 18 kuralına uyduğu gösterildi. Benzer bir kural tam Heusler alaşımlar için belirlenebilir. Co_2MnZ ($Z=\text{Al, Ga, Si, Ge, Sn}$) tipi tam Heusler alaşımların hesaplanan manyetik momenti Tablo 5.2' de verilir. Al ve Ga içeren bileşikler 28 değerlik elektronuna ve Si, Ge ve Sn içeren bileşikler 29 değerlik elektronuna sahiptir. Al içeren alaşım $4 \mu_B$, ve Ga içeren alaşım $4 \mu_B$ a yakın toplam spin momentine Si ve Ge içeren alaşımlar $5 \mu_B$ a ve Sn içeren alaşım $5 \mu_B$ a yakın toplam spin momentine sahiptirler ve bu sonuçlar bu alaşımların deneysel sonuçları ile uyumludur [129]. Toplam spin moment, M_t , basit bir kural ile verilen değerlik elektronlarının toplam sayısı, Z , ile ilgilidir. Bu basit kural 24 kuralı olarak bilinir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$M_t = Z - 24 \quad (5.4)$$

Bu kural birim hücre başına 12 elektron içeren azınlık bandından meydana gelir. 4 elektron sp elementinin en düşüğe bulunan s ve p bandlarına yerleşir ve yukarıda şekil 5.15' te ifade edildiği gibi 8 elektron Co gibi azınlık d bandlarına yerleşir. Bu bantlar $2x e_g$, $3x t_{2g}$ ve $3x t_{1u}$ ' dir. 7 azınlık bandı dolu olmadığı için birim hücre başına mümkün en büyük moment $7 \mu_B$ ' dir ve bütün çoğunluk d durumları dolu olduğu zaman meydana gelir.

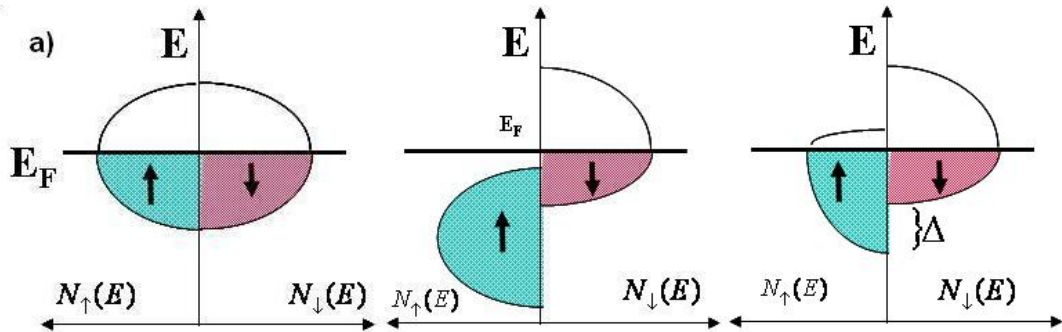


Şekil 5.15. Co_2MnZ formüllü, $Z=\text{Al}$, Ga tam Heusler alaşımların atom çözücülü durum yoğunluğu. Al , Ga 'nın yerel durum yoğunluğunu yeşil çizgi ile, Mn 'in yerel durum yoğunluğunu mavi çizgi ile ve Co 'in yerel durum yoğunluğunu kırmızı çizgi ile gösterilir. Siyah çizgi ise toplam durum yoğunluğunu belirtir.

5.6. Yarı-metalik Heusler Alaşımların Spintronikte Uygulamaları

Son zamanlarda, spintroniğin ümit verici alanlarından birisi olan yarı-metalik ferromagnetik malzemeler mümkün uygulamaları için geniş şekilde çalışılmaktadır [2]. Spintronics veya spin-elektronik, bir elektronun sadece yükünü değil aynı zamanda spinini de etkin şekilde kullanmaktadır [2]. Modern elektroniğin esası, açık (on) veya kapalı (off) durumu temsil eden yük taşıyıcılarının taşınmasına dayanmaktadır. Son yıllarda, elektronik cihazlarda serbestlik derecesine ilave edilen elektronların aşağı ve yukarı spin durumlarından yararlanmak için bir girişim oldu. Elektronların spininin serbestlik derecesine eklenmesi kapasitede ve performansta bir artışa sebep olur [130].

Spintronik cihazlarda temel ilke spin polarize taşıyıcıların taşınmasıdır. Bölüm 5.1’ de ifade edildiği gibi bu taşıyıcıların ortak kaynağı bir ferromagnettir. Fe, Co ve Ni (ve diğer alaşımlar) gibi geleneksel ferromagnetik malzemeler %40-50 arasında bir spin polarizasyonuna sahiptir [131]. Bu olay, Fermi enerjisinde, E_F , girilebilir durumların yoğunluğundaki dengesizlikten dolayıdır. Şekil 16a’ da gösterildiği gibi geleneksel bir metal yada yarıiletkende Fermi enerjisi civarında yukarı-spin durumlarının yoğunluğu aşağı-spin durumlarının yoğunluğuna eşittir. Halbuki Şekil 16c’ de görüldüğü gibi bir ferromagnette bir spin kısmi spin polarizasyona yolaçan daha fazla sayıda durumlara sahiptir. Spin polarizasyonun bu değeri bazı spintronik uygulamalar için yeterliken daha yüksek polarizasyon spintronik cihazlarda daha dramatik etkilere neden olur. Şekil 16b, Fermi enerjisinde %100 spin-polarize olan ideal bir yarı-metalin durum yoğunluklarını gösterir. Spintronik alanında bu çok önemlidir. Şekil 16c’ de gösterilen geleneksel bir ferromagnet Fermi enerjisinde kısmen polarize olduğu için iletim elektronlarının belli bir yüzdesi yük taşıyıcıları olarak kullanılabilir. Bu yüzden spintronik cihazların etkinliği azalır. Şekil 16b’ de gösterilen bir yarı-metal bir spin yöneliminde polarize olmuş iletim elektronlarının hepsine sahiptir ve böylece bütün iletim elektronları cihazın çalışmasına katkıda bulunabilir.

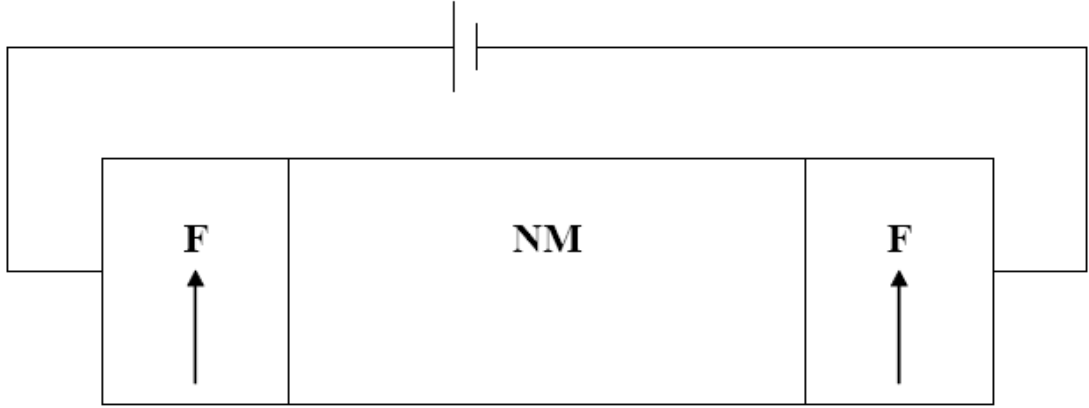


Şekil 5.16. (a) Bir manyetik olmayan metal, (b) bir yarı-metal, (c) bir ferromagnet’ in durum yoğunluklarını gösterir.

Spin-tabanlı taşıyıcıların taşınmasında önemli bir parametre yaşam süreleridir. Taşımada hareketli bir elektronun spini, polarize olmayan taşıyıcılardan dolayı sonunda azalacaktır. Bu azalma iki kısma ayrılır: elektronların spin-örgü relaksasyon zamanı, T_1 , ve elektronun spin-spin etkileşme zamanı, T_2 , [132]. Bu zamanlar

manyetik görüntülemeye önemli bir role sahiptir. Spinin kaybına, malzemedeki fononlar, diğer hareketli elektronlar yada çeşitli safsızlıklar (impurities) ile çarpışan bir elektron tarafından neden olunabilir. Bu yüzden sönüm (decay) süresi sabiti genellikle spin polarizasyon yaşam süresidir ve taşıyıcıların spininin rastgele olduğu saçılmanın bir sonucudur. Oda sıcaklığında en büyük katkı, fonon çarpışmaları vasıtasıyla örgünün bir elektron enerjisini kaybetmesidir. Bir metal yada yarıiletken elektronlar için bu relaksasyon zamanı nanosaniyeler ölçeğindedir fakat belirli malzemelerde mikrosaniyelere kadar büyük olabilir. Spintronikte amaç bir elektronun spinini koruyacağı süreyi maksimum yapmaktır böylece spintronik aletler maksimum süre bilgiyi muhafaza edebileceklerdir.

Bir spintronik cihazın örneği şekil.17' de gösterilen bir ferromagnetik malzemeden bir yarıiletken (yada yalıtkan) malzemenin içine elektronların injeksiyonudur. Bu durumda her iki ferromagnetin Fermi enerjisi civarındaki çoğunluk taşıyıcıları yukarı-spinlerdir. Bu yüzden iletim bandı elektronlarının çoğunlukla yukarı-spin elektronları olduğu varsayılabilir. Ferromagnetik bölgelerin her ikisinin manyetik momentleri paralel olduğu için yukarı-spin elektronları kolayca bir ferromagnetten akabilir, manyetik olmayan malzemenin içinden geçebilir ve üçüncü bölgedeki yukarı spin durumlarına yerleşebilir. Çünkü böyle durumlar sadece Fermi enerjisinde mevcuttur. Paralel manyetik momentlerden spin polarize olmuş elektronların bu akışı zıt manyetik bölgelerden elektronların akışıyla kıyaslandığında nispeten daha düşük bir dirence sahiptir. Bir manyetik alan manyetik momentini ters çeviren 3. bölgeye uygulanırsa ve 1. bölgeye anti paralel olursa, 3. bölgede yerleşecek olan yukarı-spin elektronları için hiçbir yukarı-spin durumu yoktur. Sadece 3. bölgeye bir manyetik alan uygulanmasıyla cihazın direnci fazlasıyla artırılabilir. Bu, bir mıknatıslanma altında kolayca akımın aktığı bir spin-valf' in genel çalışma prensibidir [131].



Şekil.5.17. Bir spin-anahtarının şematik gösterimi.

Spintronik cihazların geçerli bir uygulaması yüksek hızlı disk sürücülerin okuma kafalarında dev magneto direnç (GMR) kullanımıdır. Okuma kafaları, 1988 yılında ilk önce Albert Fert tarafından önerilen alternatif ferromagnetik ve manyetik olmayan ince filmleri içerir [133]. Eğer hard disk üzerinde bir manyetik domain “0” yada “1” mantığında (logic) olursa okuyucu kafalar spin-valflerden yararlanır. Spin-valfin ferromagnetik bölgelerinden birisi zor “hard” tır. Bunun anlamı zor kısım manyetik alanını ters çevirmek için büyük bir manyetik alana ihtiyaç duyar. Diğer bölge kolayca ters döner ve bu bölgeye de yumuşak “soft” denir. Yumuşak bölge manyetik hard diskin yakınına yerleştirilir ve yumuşak bölgenin yönelimi hard disk üzerinden geçen domainlerin polarizasyonuna bağlı olarak değişir. Böylece okuyucu kafanın direnci “resistance” değişir. Sıfır “0” bir akıma karşılık gelir ve “1” başka bir akıma karşılık gelir [131].

Disk sürücüler üzerindeki GMR okuma kafalarından başka, spintronikte birçok başka gelecek vaadeden uygulamalar vardır. Bunlardan birisi de kuantum hesaplama fikridir. Kuantum hesaplaması, kuantum bit (yada qubits) olarak işlenen datanın hesaplamasını ifade etmek için kullanılan genel bir terimdir. Yukarıda bahsedildiği gibi, ana engellerin biri taşıyıcı dinlenmesine neden olmadan bilginin taşınmasıdır. Loss idaalrı, bir olası çözüm belli spinli elektronları yakalamak için kuantum noktalarını (nanokristal) ve her qubit için etiketlendiği gibi kendi noktalarını kullanmasıdır [134]. Böylece komşu noktalardaki elektronlar arasındaki değiş-tokuş etkileşmesi kuantum dolaşıklık anlamına gelir ve bu nedenle elektron taşıma olur.

Huang ve meslekdaşları kuantum hesaplamasında mümkün uygulamalara sahip olan seyreltik (*dilute*) magnetik yarı iletken nanokristalleri başarılı şekilde oluşturdu [135].

Heusler alaşımlarında manyeto-optik etkiler ise, PtMnSb yarı-Heusler alaşımında çok büyük bir Kerr dönmesi ile gözlemlendi [136]. Fermi seviyesinde aşağı-spin yoğunluğunun kaybolması yukarı bandlardan aşağı bandlara meydana gelen optik geçişlerin iptal edilmemesine yol açar. Bir de yarı metalik özellikler Kerr etkisini artıran küçük bir plazma frekansına sebep olur. Rol oynayan diğer nicelikler Mn, Pt ve Sb orbitallerinin kuvvetli hibritleşmesi, Mn üzerinde daha büyük manyetik moment ve Pt' un daha büyük spin-orbit bağlaşım kuvvetidir.

Araştırılan spintronikğin bir diğer olası alanı, manyetik rasgele erişim belleği (MRAM, magnetic random access memory)-dir [130]. Polarize spinli taşıyıcılardan kaynaklanan MRAM, flash belleğin formuna benzeyen *non-volatile* belleğin bir formunu daha hızlı erişim süreleri ve daha büyük bir yoğunluk ile gösterir. Spintronikğin başka bir olası dalı LED' ler ve lazer diyotlardır [2]. Örneğin, Eğer bir ferromagnetik (ya da yarı-metalik) tabaka standart bir LED' in içine yerleştirilirse, iletim elektronları polarize spinli olacaktır. Sonuç, bir tek yönde dairesel polarize olan fotonların salıverilmesidir. Bu olay, bir fotonun spinini kullanarak bilgilerin başka bir tabakaya eklenmesiyle optik veri iletişim cihazları arasında gönderilen veri yoğunluğunu artırma özelliğine sahiptir.

6. Hesaplamalar ve Tartışma

6.1. Co_2MnSi , Co_2MnGe ve Co_2MnSn Tam Heusler Alaşımlarda Yarı Metaliklik Üzerinde Katkı ve Düzensizliğin Etkisi

Co ve Mn içeren Heusler alaşımlar spintronikte ileri uygulamalar için en yoğun şekilde çalışılan yarı metalik ferromanyetler arasındadır. Çalışmamızda elektronik yapı hesaplamalarının kullanılmasıyla ilk önce Co_2MnSi , Co_2MnGe ve Co_2MnSn tam Heusler alaşımlarının elektronik ve manyetik özellikleri üzerinde katkılama ve düzensizliğin etkisi araştırılır.

Yarı iletken ve manyetik malzemelerin birleşimine dayanan elektroniklerin yoğun şekilde çalışılması bilimsel araştırmaların merkezine yeni egzotik malzemeler getirmektedir. 1983 yılında ilk olarak Groot ve meslektaşları tarafından tahmin edilen yarı metalik ferromanyetler, azınlık spin elektronlarının bant yapısı yarı iletken iken çoğunluk spin elektronlarının bant yapısı normal metalik olan ilginç bir özelliğe sahiptir [4]. Böyle malzemeler spintronik cihazların verimliliğini maksimuma çıkarabilir [2]. NiMnSb ve Co_2MnSi gibi birkaç Heusler alaşımın yarı metalik olduğu tahmin edildi [9, 137].

Ishida ve meslektaşları *ab-initio* hesaplamaları vasıtasıyla Co_2MnGe ve Co_2MnSi tipi tam Heusler alaşımları çalıştı ve bu alaşımların yarı metalik olduğunu gösterdi [6]. Sonra bu alaşımlarda yarı metalikliğin orijini geniş şekilde açıklandı [9, 137]. Son yıllarda bir kaç deneysel grup, çoğunlukla ince film olarak bu bileşikler sentezlemeyi, spintronik cihazlara bunları katmayı denedi ve bu bileşikler üzerinde çalıştı. Westerholt ve meslekdaşları kapsamlı olarak Co_2MnGe Heusler filmlerin özelliklerini çalıştılar ve spin valfler ve çok tabakalı yapılar durumunda bu alaşımı birleştirdiler [11]. Reiss ve meslekdaşları Co_2MnSi Heusler alaşımına dayanan manyetik tünel eklemleri oluşturmayı başardılar [12-13]. Sakuraba ve meslekdaşlarının benzer bir çalışması bariyer olarak Al-O ve bir manyetik elektrot olarak Co_2MnSi ($\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ diğer manyetik elektrottur) kullanarak manyetik tünel

eklemler yapmayı başardılar ve onların sonuçları Co_2MnSi için yarı metallikliğin varlığı ile uyumludur [14]. Dong ve meslektaşları bir yarı iletken yapının içine Co_2MnGe Heusler alaşımından spin polarize akımı enjekte etmeyi başardı [15]. Son olarak Kallmayer ve meslektaşları Co_2MnSi filmlerde Mn' nın yerine Fe' in yerleştirilmesinin etkisini çalıştı ve deneysel olarak elde edilen spin manyetik momentlerinin, katkılamanının küçük değerleri için yarı metaliklikle uyumlu olduğunu gösterdiler [16].

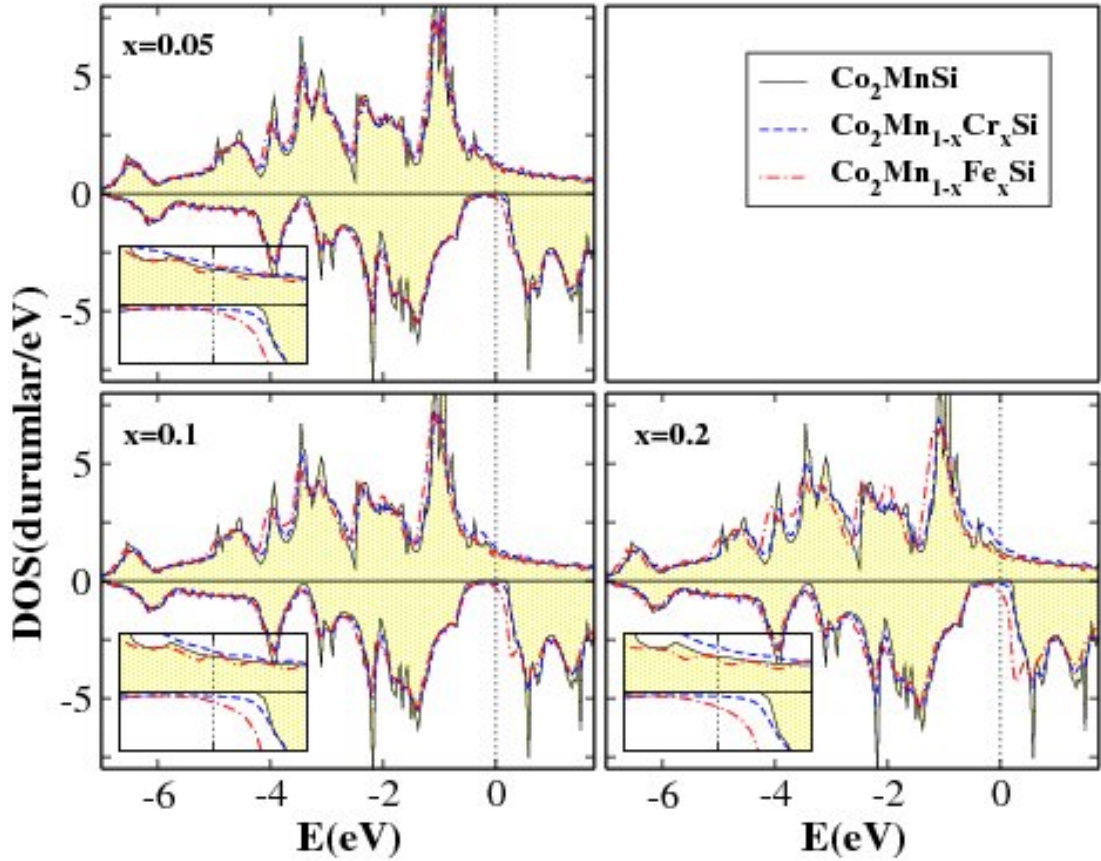
Co ve Mn içeren tam Heusler alaşımlara spintronik için özel ilgi olduğu deneysel sonuçlardan açıktır. Bu alaşımlar (Heusler her biri tek bir kimyasal element tarafından dolu olan dört fcc alt örgüyü içerir.) sadece yarı iletken üzerinde eş zamanlı büyütme ve yüksek Curie sıcaklıkları ile birleşmez aynı zamanda gerçek deneysel durumlarda da Fermi seviyesinde spin polarizasyonunu yüksek değerlerini koruyabilir. Bu alaşımların özelliklerini doğru olarak kontrol etmek için bu alaşımlar üzerinde düzensizlik, katkılama ve kusurların etkilerini araştırmak gereklidir. Son zamanlarda Picozzi ve meslektaşları Co_2MnSi ve Co_2MnGe alaşımlarında kusurların etkisi üzerinde bir çalışma yayınladı [36].

Bu çalışma böyle bileşiklerin elektronik ve manyetik özellikleri üzerinde katkılama ve düzensizliğin etkisinin incelenmesini amaçlar. Katkılama Mn' ın yerine Cr ve Fe yerleştirilmesiyle simülasyon edilir halbuki düzensizlik Mn ve sp atomları arasındadır. Elektronik yapı hesaplamaları tam potansiyel non-ortogonal yerel-orbital minimum temel bant yapısı planı (FPLO) kullanılmasıyla yapılır [72, 75]. Mükemmel alaşımların deneysel toplam spin momentinin davranışı Slater- Pauling davranışı ile uyumlu olduğu için çalışılan bütün bileşikler için ferromanyetik bir düzenlemeyi varsaydık. Son olarak Co_2MnSi , Co_2MnGe ve Co_2MnSn Heusler alaşımları için deneysel örgü sabitini kullandığımı belirtmeliyim.

6.1.1. Co_2MnSi , Co_2MnGe ve Co_2MnSn Heusler Alaşımlarına Cr ve Fe Katkılanması

Araştırmamızın ilk kısmı Co_2MnSi , Co_2MnGe ve Co_2MnSn ' nin katkılanmasıyla ilgilidir. Elektronlarla katkılama simüle etmek için Mn' ın yerine

Fe' i yerleştiririm Halbuki deşiklerle alaşımların katkılanması simülasyon yapmak için Mn' ın yerine Cr yerleştiririm. Mn atomlarının %5, %10 ve %20 sinin yerine geçen yüksek olmayan oranlarda Cr ve Fe katkılı durumları çalıştım. Hesaplamalarımızda koherent potansiyel yaklaşımının kullanımı katkılamanın rasgele bir şekilde yapılmasını sağlar. Çizelge 6.1' de çalışılan tüm durumlar için atom çözünürlüğü spin momentleri ve toplam spin momentini topladım. Şekil 6.1' de enerji aralığının var olduğu Fermi seviyesi etrafındaki bölgenin ayrıntısını küçük grafiğin içinde gösteren $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ve $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ bileşikleri için toplam durum yoğunluğunu çizdim. Şekil 6.1' de gösterilen durum yoğunluğundan tartışmamıza başlayacağım.



Şekil 6.1. Katkı konsantrasyonlarının, x , üç farklı değeri için $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ ve $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ durumlarında (renkli çizgi) spin çözünürlüğü toplam durum yoğunlukları (DOS). DOS' lar katkısız Co_2MnSi alaşımının DOS' u ile karşılaştırılır. İçerideki küçük grafik Fermi level (enerji ekseninin sıfırı olarak belirtilen) etrafındaki bölgeyi ayrıntılı gösterir. DOS' un pozitif değerleri çoğunluk spin elektronlarını ve negatif değerleri azınlık spin elektronlarını belirtir.

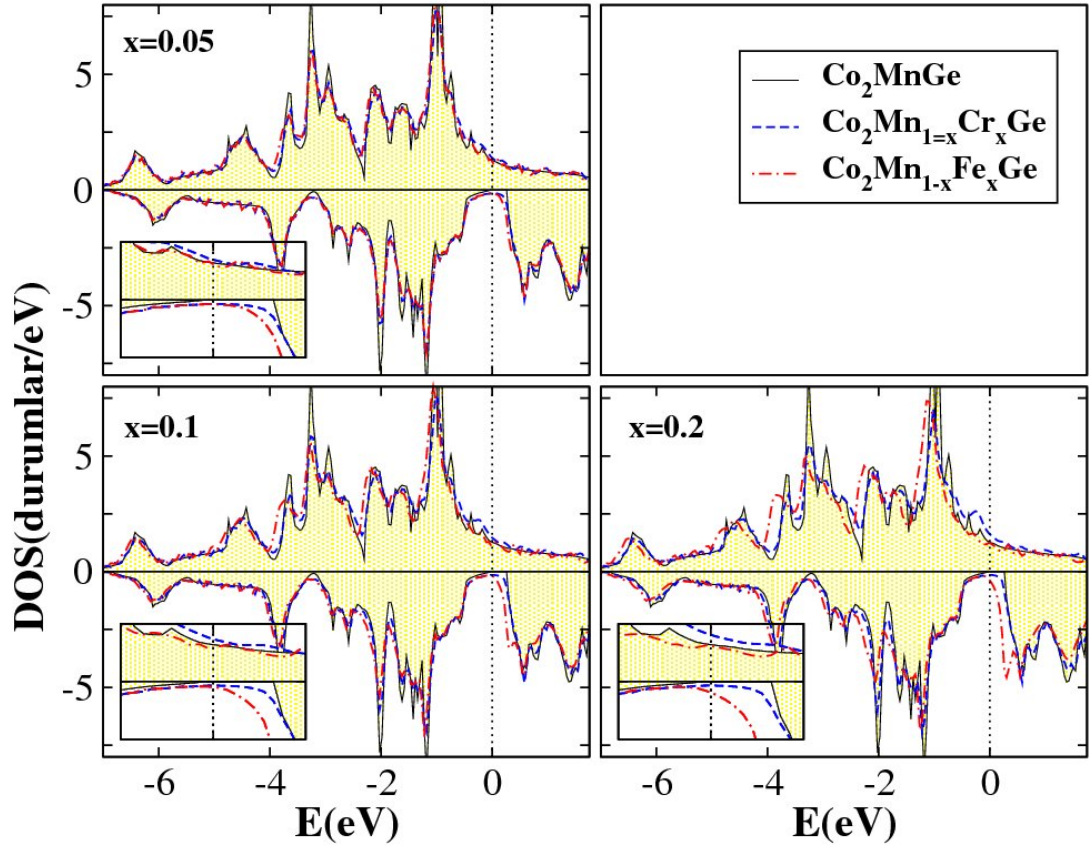
Enerji aralığı sadece Co örgü noktalarında yerleşen durumlar arasında oluşur. Düşük enerjili durumlar (-6 eV civarında) sp atomlarının (birde şekilde gösterilmeyen çok düşük enerjide bir s-tipi durum var) daha düşük enerjide bulunan (low-lying) p durumlarından kaynaklanır.

Çoğunluk dolu spin durumları genel bir Mn-Co bandı oluşturur Halbuki dolu azınlık durumları Co örgü noktalarına ve azınlık boş durumları Mn örgü noktalarına çoğunlukla yerleşir. Fe ve Cr ile mükemmel düzenli alaşımın katkılanması enerji eksenini boyunca pikleri ve vadileri pürüzsüzleştirir. Bu kimyasal düzensizliğin açık bir işaretidir. Fe ve Cr bu pürüzsüzleşmeye yol açan Mn atomlarından biraz farklı yerlerde piklere neden olur ve katkılama arttığı zaman bu olgu daha şiddetli olur. Önemli ayrıntı Fermi seviyesi etrafında ve katkılama ile etkilenen azınlık bandındaki enerji aralığının genişliğinin ne olduğudur. Bu yüzden şimdi sadece Fermi seviyesi etrafında en geniş bölgeye konsantre olacağım.

Şekil 6.1' de mavi kesikli kısa çizgi Cr katkılı alaşımı simgelerken kırmızı kesik noktalı çizgiler Fe katkılı alaşımı belirtir. Cr katkısı enerji aralığını üzerinde sınırlı bir etkiye sahiptir. Enerji aralığının genişliği mükemmel bileşiğe göre daha dardır fakat sonuçta bileşikler yarı metalikliği kaybetmez. Fe katkılı durumda durum daha karışıktır. Mükemmel yarı metalikliği yitirmemek için sisteme eklenen elektronlar yüksek enerjide bulunan bağısız çoğunluk durumlarına yerleşmelidirler. Bu enerjetik olarak çok uygun değildir ve orta derecede katkılamalar için Mn çoğunluk ve azınlık durumları arasındaki çekişmede büyük değişimin ve Coulomb itmesinin işareti enerji aralığının sağ kenarına yakın olan boş durumlarda yeni bir omuz ortaya çıkarır. %20 Fe katkılı durumda bu yeni pik Fermi seviyesini geçer ve Fermi seviyesi enerji aralığının içinde tam olarak artık yoktur fakat Fermi enerji seviyesi enerji aralığının biraz yukarisındadır.

Daha fazla yerine koyma bir Mn-Fe düzensiz örgü noktalı dörtlü Heusler alaşımında yarı metalikliğin tam yıkımına yol açmalıdır [41].

Şekil 6.2' de enerji aralığının var olduğu Fermi seviyesi etrafındaki bölgenin ayrıntısını küçük grafiğin içinde gösteren $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ve $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ge}$ bileşikleri için toplam durum yoğunluğu çizildi.

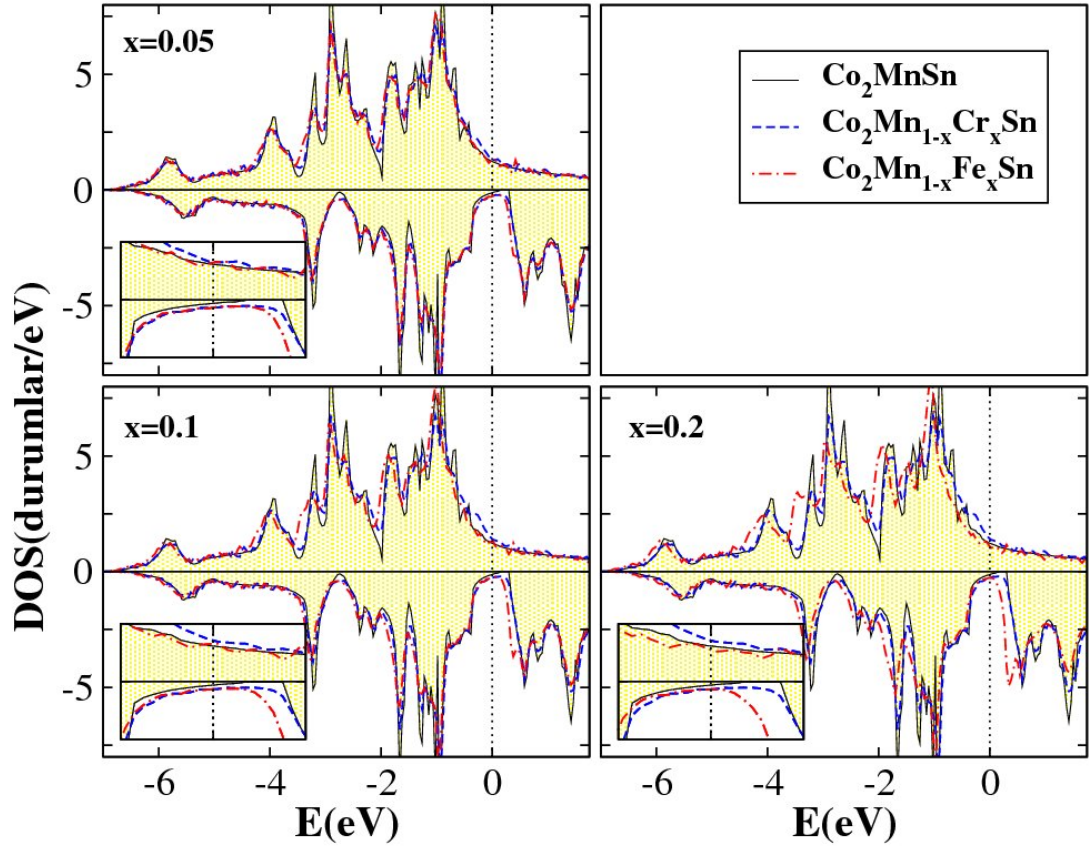


Şekil 6.2. Katkı konsantrasyonlarının, x , üç farklı değeri için $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ge}$ ve $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ durumlarında (renkli çizgi) hesaplanan spin çözünürlü toplam durum yoğunlukları (DOS).

Ge bileşikleri durumunda durum yoğunluğu Si tabanlı bileşiğin durum yoğunluğuna benzerdir ve enerji aralığı yaklaşık olarak aynı genişliğe sahiptir. Fermi enerjisi, Ge alaşımı için enerji aralığının ortasındadır. Yani Fermi seviyesi bu bileşikler için daha derindedir.

Şekil 6.3' de enerji aralığının var olduğu Fermi seviyesi etrafındaki bölgenin ayrıntısını küçük grafiğin içinde gösteren $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ ve $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sn}$ bileşikleri için toplam durum yoğunluğu gösterildi.

Sn bileşikleri durumunda durum yoğunluğu Si ve Ge tabanlı bileşiklerin durum yoğunluğuna benzerdir ve enerji aralığı yaklaşık olarak aynı genişliğe sahiptir. Fermi seviyesi, Sn alaşımı için enerji aralığının sol kenarındadır. Yani Fermi seviyesi Si ve Ge tabanlı bileşiklerden daha derindedir. Katkılı mükemmel bileşik gelecek paragrafta tartışılan toplam spin momentleri üzerinde gösterildiği gibi tamamıyla yarı metalikliği korur.



Şekil 6.3. Katkı konsantrasyonlarının, x , üç farklı değeri için $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sn}$ ve $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ durumlarında (renkli çizgi) hesaplanan spin çözünürlü toplam durum yoğunlukları (DOS).

Çizelge 6.1’ de çalışılan tüm bileşikler için spin manyetik momentleri listelendi. Mükemmel bileşiklerin toplam spin momentleri M_t , birim hücredeki değerlik elektronlarının sayısı eksi 24 olan Slater Pauling davranışına uyar. Kimyasal olarak düzensiz bileşikler durumunda Cr atomlarının %5, %10 yada %20 katkılanması birim hücrede değerlik elektronlarının toplam sayısının ortalama değerini sırasıyla %5, %10 yada %20 elektron azaltır.

Halbuki Fe atomlarının %5, %10 yada %20 katkılanması birim hücrede değerlik elektronlarının toplam sayısının ortalama değerini sırasıyla %5, %10 yada %20 oranında artırır. Çalışılan bileşiklerin çoğu için toplam spin momentleri yarı metalikliğin korunumunu yansıtan Slater-Pauling davranışına uyar. Fakat $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}$ bileşiği durumunda toplam moment $5.20 \mu_B$ ’ un ideal değeri yerine $5.14 \mu_B$ ’ tür.

Çizelge 6.1. μ_B biriminde Mn sitesinin Fe ve Cr katkılı durumu için hesaplanan toplam ve atom çözücülü spin manyetik momentleri. Hücrede toplam moment kimyasal elementin konsantrasyonu ile çarpılan atomik elementlerin toplamıdır. Cr, Fe ve Mn için spin momentleri bir atoma ölçeklendi ve Co için her iki atomun momentlerinin toplamı verildi.

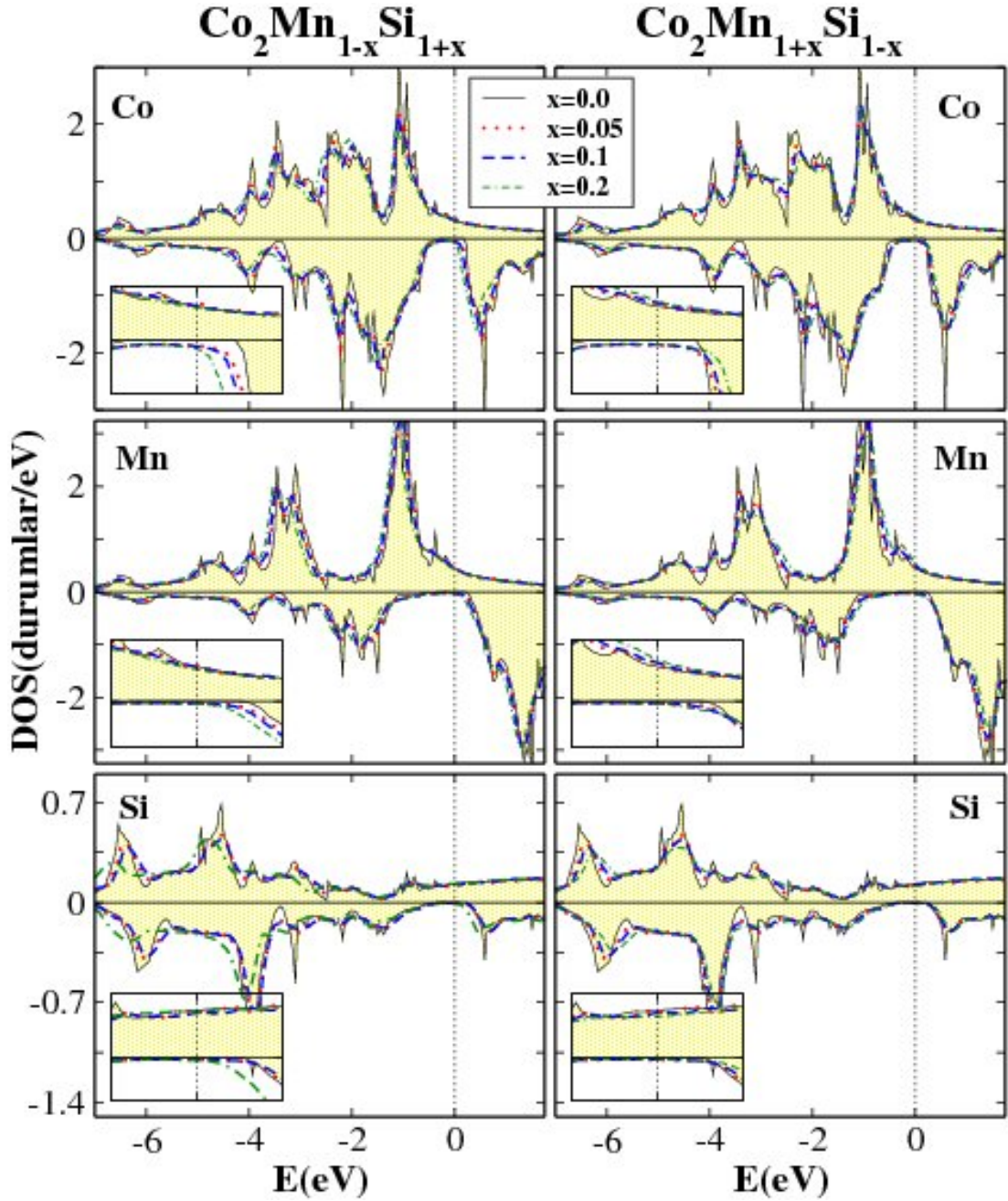
	Co₂Mn_{1-x}Cr_xSi					Co₂Mn_{1-x}Fe_xSi				
x	Toplam	Co	Mn	Cr	sp	Toplam	Co	Mn	Fe	sp
0.00	5.00	1.96	3.13		-0.09	5.00	1.96	3.13		-0.09
0.05	4.95	1.97	3.12	2.06	-0.09	5.05	2.02	3.13	2.87	-0.09
0.10	4.90	1.97	3.12	2.07	-0.09	5.09	2.06	3.17	2.85	-0.08
0.20	4.80	1.97	3.12	2.09	-0.08	5.14	2.13	3.16	2.82	-0.08
	Co₂Mn_{1-x}Cr_xGe					Co₂Mn_{1-x}Fe_xGe				
x	Toplam	Co	Mn	Cr	sp	Toplam	Co	Mn	Fe	sp
0.00	5.00	1.87	3.20		-0.06	5.00	1.87	3.20		-0.06
0.05	4.95	1.86	3.21	2.05	-0.06	5.05	1.91	3.22	2.88	-0.06
0.10	4.90	1.86	3.22	2.07	-0.06	5.10	1.96	3.23	2.88	-0.06
0.20	4.80	1.86	3.22	2.10	-0.06	5.19	2.06	3.26	2.89	-0.05
	Co₂Mn_{1-x}Cr_xSn					Co₂Mn_{1-x}Fe_xSn				
x	Toplam	Co	Mn	Cr	sp	Toplam	Co	Mn	Fe	sp
0.00	5.02	1.78	3.32		-0.08	5.02	1.78	3.32		-0.08
0.05	4.98	1.77	3.34	2.24	-0.08	5.06	1.82	3.35	2.89	-0.08
0.10	4.92	1.77	3.34	2.24	-0.08	5.11	1.87	3.36	2.90	-0.07
0.20	4.82	1.76	3.35	2.25	-0.08	5.20	1.98	3.38	2.91	-0.07

Atomik momentler hiçbir tuhaflık göstermez ve katkılama çok az duyarlıdır. Bizim bulgularımız Fe katkılı Co₂MnSi Heusler filmler için Kallmayer ve meslekdaşları tarafından ifade edilen sonuçlarla uyumludur [16].

6.1.2. Co₂MnSi, Co₂MnGe ve Co₂MnSn Heusler Alaşımlarında Düzensizlik

Çalışmamızın ikinci kısmında Mn ve sp atomları (Si, Ge ve Sn) arasındaki düzensizliğin etkisi çalışıldı. Şekil 6.4' de sol kolon üzerinde sp atomundaki artma ve sağ kolon üzerinde Mn atomundaki artma için atomik durum yoğunlukları gösterilir.

Çizelge 6.4’ de bütün durumlar için toplam ve atomik spin momentleri toplandı. İlk önce enerji aralığının Co atomlarından ziyade sp ve Mn atomları için çok daha geniş olduğu belirtilir. Çünkü enerji aralığının etrafındaki durumlar sadece Co karakterindedir.



Şekil 6.4. Mükemmel alaşımla birlikte Co_2MnSi alaşımında sağ panelde Mn fazlalıklı ve sol panelde Si fazlalıklı durumlar için (renkli çizgi) hesaplanan atom çözünürlü durum yoğunlukları.

Mn ve sp atomlarının karışımı Co örgü noktalarının simetrisini değiştirir, bu şekilde enerji aralığında yeni durumlara neden olabilir ve yarı metalikliği etkiler. Şekil 6.4' de gösterildiği gibi Mn' nin yerine Si yerleştirilmesi enerji aralığının sağ kenarındaki durumlara neden olur. Halbuki Si' nin yerine Mn yerleştirilmesi daha yüksek enerjideki boş azınlık durumlarını bile iter ve enerji aralığı daha geniş olur. Mn ve Si atomları arasındaki düzensizlik tarafından durum yoğunluklarının tamamı pürüzsüzleştirilir fakat ana pik enerji konumunu değiştirmez.

Çizelge 6.2. Bohr magnetonu, μ_B , biriminde Mn-sp atom düzensizliği durumu için Çizelge1' e benzer. Mn, Si, Ge ve Sn spin momentleri bir atoma sitelerinin Cr ve Fe katkılı durumu için birim hücrede toplam spin manyetik momenti ayarlanır. Cobalt için, her iki Co atomunun momentlerinin toplamını verilir.

		Co ₂ Mn _{1+x} Si _{1-x}				Co ₂ Mn _{1+x} Ge _{1-x}				Co ₂ Mn _{1+x} Sn _{1-x}		
x	Toplam	Co	Mn	Si	Toplam	Co	Mn	Ge	Toplam	Co	Mn	Sn
-0.20	4.40	1.92	3.19	-0.06	4.40	1.83	3.29	-0.05	4.41	1.78	3.41	-0.08
0.10	4.70	1.95	3.15	-0.08	4.70	1.84	3.25	-0.06	4.73	1.75	3.41	-0.08
-0.05	4.85	1.96	3.14	-0.08	4.85	1.85	3.23	-0.06	4.88	1.76	3.37	-0.08
0.00	5.00	1.96	3.13	-0.09	5.00	1.87	3.20	-0.06	5.02	1.78	3.32	-0.08
0.05	5.15	1.99	3.10	-0.10	5.15	1.88	3.19	-0.07	5.17	1.80	3.28	-0.08
0.10	5.30	2.00	3.09	-0.10	5.30	1.90	3.16	-0.08	5.32	1.81	3.26	-0.09
0.20	5.60	2.03	3.05	-0.11	5.60	1.95	3.11	-0.10	5.62	1.82	3.24	-0.10

Çizelge 6.2' de çalışılan tüm durumlar için toplam spin momentleri özetlendi. Çizelge 6.2' de x in negatif değerlerine karşılık gelen Mn atomlarının %5, %10 yada %20 oranlarında Si, Ge yada Sn atomları ile yerdeğiştirmesi birim hücrede değerlik elektronlarının toplam sayısının sırasıyla 0.15, 0.30 ve 0.60' lık bir azalmaya yolaçar Halbuki ters prosedür değerlik elektron sayısının ortalama değerinde benzer bir artmaya yolaçar.

Co₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} durumunda Fermi seviyesi enerji aralığının merkezine daha yakın olmasına rağmen Co₂Mn_{1+x}Sn_{1-x}' in toplam spin momentleri ideal durumdan saparken Si ve Ge içeren bileşikler mükemmel Slater Pauling davranışı gösterir. Sn, Si ve Ge' dan çok daha ağır bir elementtir ve Mn ile onun karışımı ilgili alaşımların yarı metalikliği üzerinde daha derin bir etkiye sahip olan sistemlerde Coulomb

itmesini çok değiştirir. Bu yüzden düzensizlik ağır sp elementleri için daha önemlidir.

Bir de Mn'ın spin momentlerine bakmak ilginçtir. Çalışmamızın birinci kısmında sunulan katkılı durumda katkı Mn'ın spin momentini çok az değiştirdi. Mn atomları yakın çevrelerinde ani değişim olmaksızın aynı alt örgüde kaldı. Düzensizlik durumunda Mn atomlarının fazlası sp atomlarının alt örgülerindeki örgü noktalarına Mn atomlarının yerleştiği anlamına gelir. Halbuki sp atomlarının fazlası dolu Mn alt örgüsünde bulunan Cr ve Fe atomları katkılanması durumundan ziyade Mn'nın manyetik özellikleri üzerinde çok daha büyük etkiye sahip olan Mn tarafından doldurulan alt örgülerde sp atomlarının bulunduğu anlamına gelir. Sonuç olarak Mn spin momentleri düzensiz ve mükemmel bileşikler arasında yaklaşık olarak $0.2 \mu_B$ kadar değişebilir. Toplam spin momentindeki değişim hemen hemen Mn konsantrasyonundaki değişimden meydana gelir.

6.2. Co₂MnAl ve Co₂MnGa Yarı Metalik Heusler Alaşımlarında Katkılama ve Düzensizlik

Co₂MnSi, Co₂MnGe ve Co₂MnSn tam Heusler alaşımlarının manyetik özellikleri üzerinde katkılama ve düzensizliğin etkisini çalıştıktan sonra Co₂MnAl ve Co₂MnGa yarı metalik Heusler alaşımlarının manyetik özellikleri üzerinde katkılama ve düzensizliğin etkisinin durumunu inceleyerek tam Heusler alaşımlarında çalışma genişletilebilir. Bu alaşımlar gerçek bir enerji aralığının yerine çok küçük azınlık durum yoğunluklarının bir bölgesini gösterir.

Önceki bölümde, Co₂MnSn, Co₂MnGe ve Co₂MnSi tam Heusler alaşımlarının manyetik özellikleri üzerinde katkılama ve düzensizliğin etkisini çalışıldı. Bu alaşımların tümünde Mn yerine Fe ve Cr eklenmesiyle simüle edilen katkılama yarı metalikliği koruduğu görüldü. Co₂MnSi durumunda Fermi seviyesi azınlık spin enerji aralığının kenarına yakındır. Katkılamamanın etkisi Co₂MnSi durumunda en büyük olan Fermi seviyesinin konumuna açıkça bağlıdır. Diğer taraftan mükemmel bileşiklerde sp atomları ile dolu olan (3/4 3/4 3/4) konumunda ya Mn atomlarının

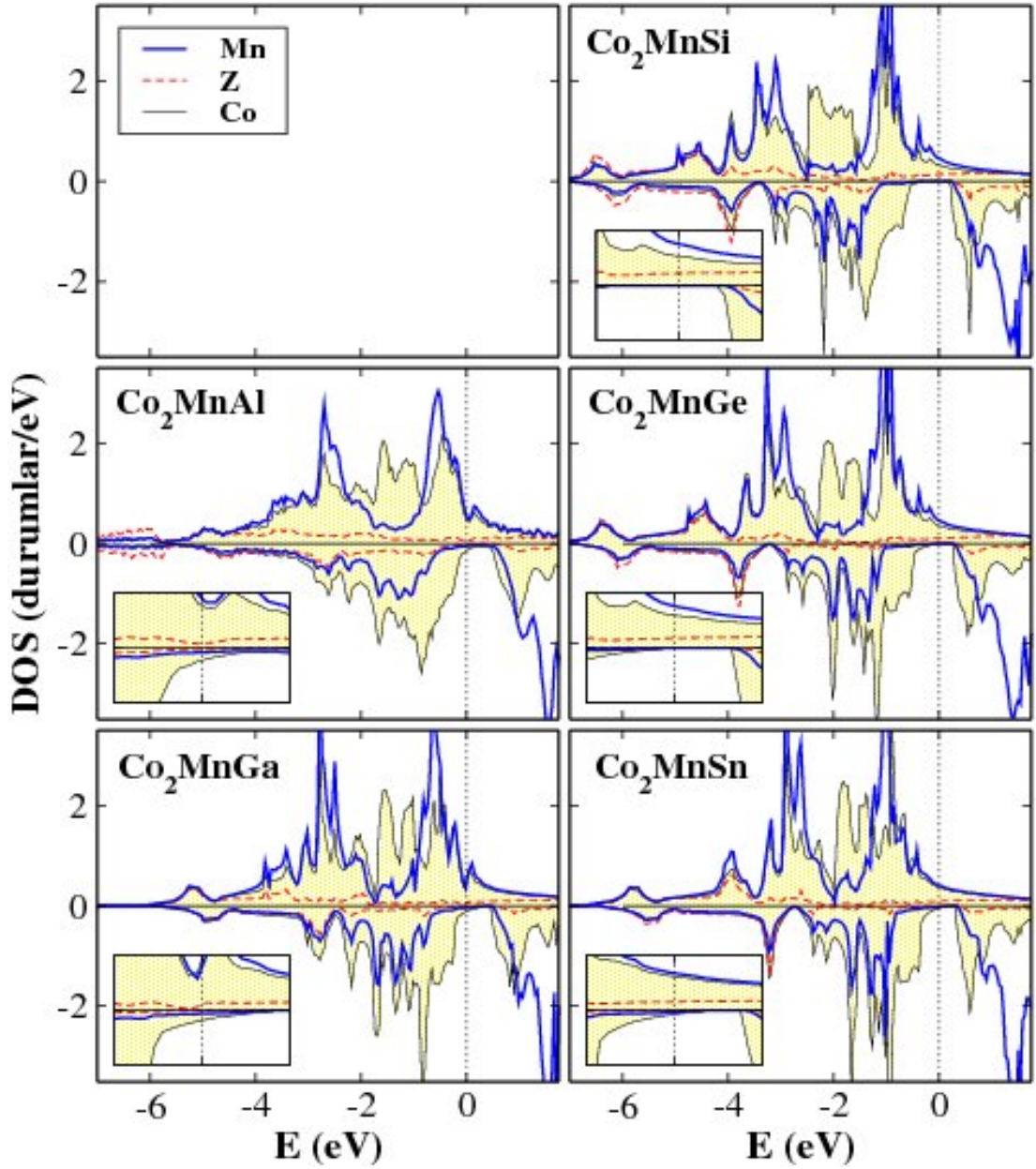
artmasıyla ya da diğer elementlerle simule edilen düzensizlik Sn gibi ağır sp atomları için çok daha önemli olduğu bulundu fakat genelde yarı metaliklik hemen hemen korunur.

6.2.1. Co₂MnSi, Co₂MnGe ve Co₂MnSn Heusler Alaşımlarına Cr ve Fe Katkılanması

Bu çalışmamızda Co₂MnZ (Z=Si, Ge, Sn) alaşımlarından daha az bir valans elektronuna sahip olan Co₂MnAl ve Co₂MnGa bileşikleri durumunu da dahil etmek için teorik çalışmamız genişletildi. Birim hücrede Mn' nın yerine kısmen Fe' in konulması elektronlarla simule edilen katkılama enerji aralığının üzerinde küçük bir etkiye sahiptir Hâlbuki deşik katkılamasına karşılık gelen Cr safsızlıkları çok olağandışı bir davranış gösterir. Fermi seviyesinde spin polarizasyonunun yüksek değeri genelde korunur. Fakat Si, Ge ve Sn bileşikleri için ve Fe katkılı durumun aksine, Cr safsızlıklar konsantrasyonun artmasıyla küçük konsantrasyonlar için çok küçük bir spin momentini gösterir.

Çalışmamızın son kısmında Co₂MnZ (Z=Si, Ge, Sn) alaşımlarının aksine yarı metalikliği şiddetli şekilde etkilediği görülen düzensizlik durumu ele alındı. Son olarak mükemmel yarı metaller Slater Pauling davranışı gösterdiği için toplam spin momentleri bakımından yarı metalikliği tartışmalıyız. Çok daha sağlam olduğu bulunan toplam spin momentinin aksine Fermi seviyesinde spin polarizasyonunu hesaba katmadık. Çünkü spin polarizasyonun değeri katkılama yapıldığı zaman yüzde yüze çok yakın kalır ve onun tam değeri hesaplamanın ayrıntılarına bağlıdır.

Co₂MnZ bileşiği için şekil 6.5' de atomik durum yoğunlukları (DOS) çizildi. Sol kolonda periyodik tablonun IIIB kolonuna ait bir sp elementinin (Al ve Ga) Z' li durumunu ve sağ kolonda IVB elementlerinin (Si, Ge ve Sn) durumudur.

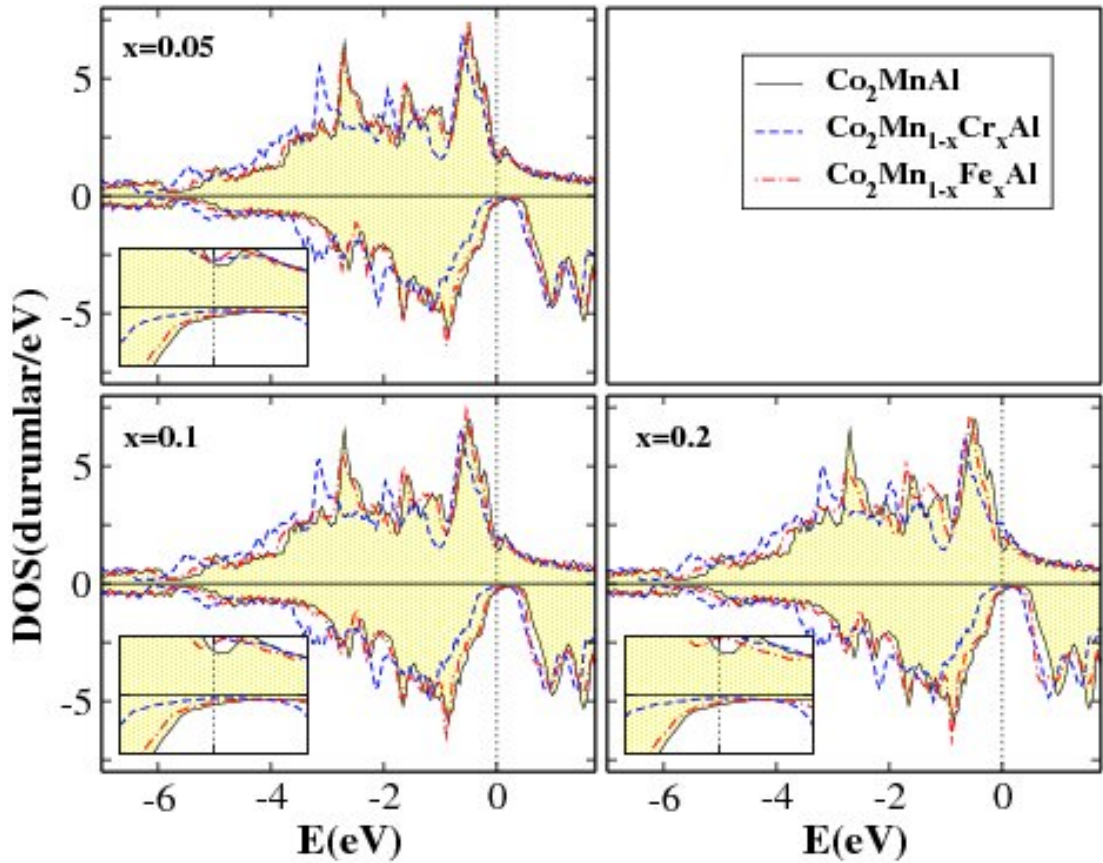


Şekil 6.5. Co_2MnZ bileşikleri için atomik çözünürlük durum yoğunluğu. Burada Z, Al, Ga, Si, Ge ve Sn' yi ifade eder. Fermi seviyesi enerji ekseninin sıfırı olarak belirtilir. Ekli küçük grafikte Fermi seviyesi etrafındaki bölge büyütülür. Durum yoğunluğunun pozitif değerleri çoğunluk spin elektronlarını negatif değerleri azınlık spin elektronlarını belirtir.

Son durumdaki ekstra elektron boş azınlık durumları ile dolu çoğunluk durumları arasındaki değiş-tokuş yarılmasında bir artmaya yol açan çoğunluk durumlarına yerleşir ve bu yüzden Si, Ge ve Sn içerikli bileşikler için bant genişliği daha büyüktür. Al ve Ga içerikli alaşımlar durumunda bağlı ve bağımsız azınlık d hibritleri hemen hemen üst üste biner ve enerji aralığı çok küçük azınlık durum yoğunluğunun bir bölgesine yerleşir. Bütün durumlarda Fermi seviyesi enerji

aralığının yada sanki enerji aralığının (*pseudogap*) içine düşer ve Fermi seviyesinde hemen hemen mükemmel bir spin polarizasyonu korunur.

İlk olarak bu bileşiklerde katkılama incelendi. Sırasıyla elektronlar ve deşiklerle katkılamayı simule etmek için Mn yerine ya Fe yada Cr yerleştirildi. Mn atomlarının %5, %10 ve %20 sinin yerine orta katkılama durumları ele alındı. Hesaplamalarımızda bir koherent potansiyel yaklaşımının kullanımı rastgele bir şekilde katkılamayı sağlar. Şekil 6.6’ de mükemmel Co_2MnAl alaşımı ile karşılaştırmak için $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}(\text{Fe}, \text{Cr})_x\text{Al}$ ’ nin toplam durum yoğunluklarını gösteririz ve çizelge 6.3’ de hem Al hem de Ga içerikli alaşımlar için atom çözücülü spin momentlerini ve toplam momentleri topladık. Enerji aralığının mevcut olduğu Fermi seviyesi etrafındaki bölgeyi ekli küçük resimde büyüttük.



Şekil 6.6. Katkılama konsantrasyonunun, x , üç değeri için $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ve $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}$ durumlarında spin çözücülü durum yoğunluğu. Durum yoğunlukları katkılanmamış Co_2MnAl alaşımının durum yoğunluğu ile karşılaştırılır.

Şekil 6.6, enerji aralığının sadece Co örgü noktalarına yerleşen durumlar arasında meydana geldiğini gösterir ve Galanakis’ in çalışmalarındaki tartışmayı

doğrular [9, 137]. Çalışılan Si, Ge ve Sn elementlerini içeren bileşikler için dolu çoğunluk spin durumları genel bir Mn-Co bantı oluşturur. Halbuki dolu azınlık durumları çoğunlukla Co pozisyonlarına yerleşir ve Mn pozisyonlarına dolu olmayan azınlık durumları yerleşir (enerji aralığına yakın dolu olmayan azınlık durumları Co gibidir fakat genelde Mn ağırlığının baskın olduğunu belirtmeliyiz.). Fe ile mükemmel düzenli alaşımı katkılama, Cr ile katkılanan mükemmel düzenli alaşımın daha önemli etkileri ile kıyaslandığı zaman toplam durum yoğunluğunda sadece sınırlı bir etkiye sahiptir. Son durumdan görülür ki Cr katkılama sanki enerji aralığını (*pseudogap*) biraz açar ve hem çoğunluk hem de azınlık dolu bantları daha düşük enerjilere iter. Cr katkılandığı zaman bu davranış çalışmamızda daha sonra tartışılacağı gibi Cr safsızlık atomlarının spin momentini üzerine yansır ve durum yoğunluğu hemen hemen hiç değişmeyen önceki çalışma da sunulan Co_2MnSi bileşiğinde Cr katkılandığı zaman oluşan durumun aksine bir davranıştır.

Önemli ayrıntı Fermi seviyesi etrafında ne olduğudur ve azınlık bandında enerji aralığının genişliğinin katkılama ile ne kadar etkilendiğidir. Bu yüzden şimdi sadece Fermi seviyesi etrafındaki en geniş bölgeye konsantre olacağız. Mavi kısa çizgi Cr katkılamaı simgelerken kırmızı kısa çizgili noktalar Fe katkılı alaşımları simgeler.

Cr katkısı sanki enerji aralığı üzerinde önemli etkilere sahip olduğundan durum Co_2MnSi bileşiğine göre terstir. Enerji aralığının genişliği mükemmel bileşiğe göre daha büyüktür ve katkılamanın miktarı arttığı zaman biraz daha dar olur. Bu davranışı ayrıntılı olarak daha sonra tartışacağız. Diğer taraftan Fe katkısı Fermi seviyesi etrafında durum yoğunluğunu hemen hemen hiç değiştirmez. Ekstra elektronlar daha yüksek enerjide bulunan bağırsız (antibonding) çoğunluk durumlarına yerleşir fakat Co_2MnAl , Co_2MnSi ' dan daha az bir valans elektronuna sahip olduğu için yarı metaliklik enerjistik olarak uygun kalır ve Fe katkılandığı zaman hiç bir önemli değişim meydana gelmez ve Mn' nın yerine Fe' in daha fazla yerleştirilmesi Co_2FeAl bileşiği için bile yarı metaliklik kalmalıdır. Gerçekte Co_2FeAl Galanakis' in makalesinde tartışıldığı gibi hemen hemen yarı metaliktir [41].

Çizelge 6.3' de çalışılan tüm durumlar için spin manyetik momentleri toplandı. Mükemmel yarı metaller için toplam spin momentleri M_t birim hücrede valans elektron sayısı eksi 24 olan Slater Pauling davranışına uyar [9 ,139].

Çizelge 6.3. μ_B biriminde Mn sitesinin Fe ve Cr katkılı durumu için toplam ve atom çözücülü spin manyetik momentleri. Hücrede toplam moment kimyasal elementin konsantrasyonu ile çarpılan atomik elementlerin toplamıdır. Cr, Fe ve Mn için spin momentlerini bir atoma ayarlandı ve Co için her iki atomun momentlerinin toplamı verildi.

Co₂Mn_{1-x}Cr_xAl						Co₂Mn_{1-x}Fe_xAl				
x	Toplam	Co	Mn	Cr	sp	Toplam	Co	Mn	Fe	sp
0.00	4.04	1.36	2.82		-0.14	4.04	1.36	2.82		-0.14
0.05	3.95	1.49	2.69	0.34	-0.13	4.06	1.44	2.76	2.78	-0.13
0.10	3.90	1.51	2.71	0.62	-0.11	4.11	1.49	2.76	2.78	-0.13
0.20	3.80	1.54	2.74	0.91	-0.11	4.21	1.58	2.76	2.79	-0.13
Co₂Mn_{1-x}Cr_xGa						Co₂Mn_{1-x}Fe_xGa				
x	Toplam	Co	Mn	Cr	sp	Toplam	Co	Mn	Fe	sp
0.00	4.09	1.30	2.88		-0.10	4.09	1.30	2.88		-0.10
0.05	4.05	1.36	2.93	0.20	-0.10	4.15	1.36	2.90	2.76	-0.10
0.10	4.00	1.39	2.94	0.55	-0.10	4.20	1.41	2.90	2.76	-0.10
0.20	3.88	1.42	2.97	0.91	-0.09	4.30	1.52	2.92	2.77	-0.10
Co₂Mn_{1-x}Cr_xSi						Co₂Mn_{1-x}Fe_xSi				
x	Toplam	Co	Mn	Cr	sp	Toplam	Co	Mn	Fe	sp
0.00	5.00	1.96	3.13		-0.09	5.00	1.96	3.13		-0.09
0.05	4.95	1.97	3.12	2.06	-0.09	5.05	2.02	3.13	2.87	-0.09
0.10	4.90	1.97	3.12	2.07	-0.09	5.09	2.06	3.17	2.85	-0.08
0.20	4.80	1.97	3.12	2.09	-0.08	5.14	2.13	3.16	2.82	-0.08
Co₂Mn_{1-x}Cr_xGe						Co₂Mn_{1-x}Fe_xGe				
x	Toplam	Co	Mn	Cr	sp	Toplam	Co	Mn	Fe	sp
0.00	5.00	1.87	3.20		-0.06	5.00	1.87	3.20		-0.06
0.05	4.95	1.86	3.21	2.05	-0.06	5.05	1.91	3.22	2.88	-0.06
0.10	4.90	1.86	3.22	2.07	-0.06	5.10	1.96	3.23	2.88	-0.06
0.20	4.80	1.86	3.22	2.10	-0.06	5.19	2.06	3.26	2.89	-0.05

Mükemmel Co_2MnAl ve Co_2MnGa bileşikleri Slater Pauling kuralı ile tahmin edilen ideal $4 \mu_B$ ' dan biraz daha büyük toplam spin momentine sahiptirler. Halbuki Si ve Ge içerikli alaşımlar Slater Pauling kuralı ile tahmin edildiği gibi tam olarak $5 \mu_B$ ' dur. Kimyasal olarak düzensiz bileşikler durumunda Cr atomlarının %5, %10 yada %20 katkılanması birim hücrede değerlik elektronlarının toplam sayısının ortalama değerini sırasıyla %5, %10 yada %20 elektron azaltırken Fe atomlarının %5, %10 yada %20 katkılanması birim hücrede değerlik elektronlarının toplam sayısının ortalama değerini sırasıyla %5, %10 yada %20 elektron artırır. Co_2MnAl ' a katkılama yaptığımız zaman yarı metaliklik korunur. Diğer taraftan Co_2MnGa bileşiği için Fermi seviyesi Şekil 6.5' de görüldüğü gibi daha düşüktür ve hem mükemmel Co_2MnGa bileşiği hem de düzensiz Co_2MnGa bileşikler yarı metalik değildir.

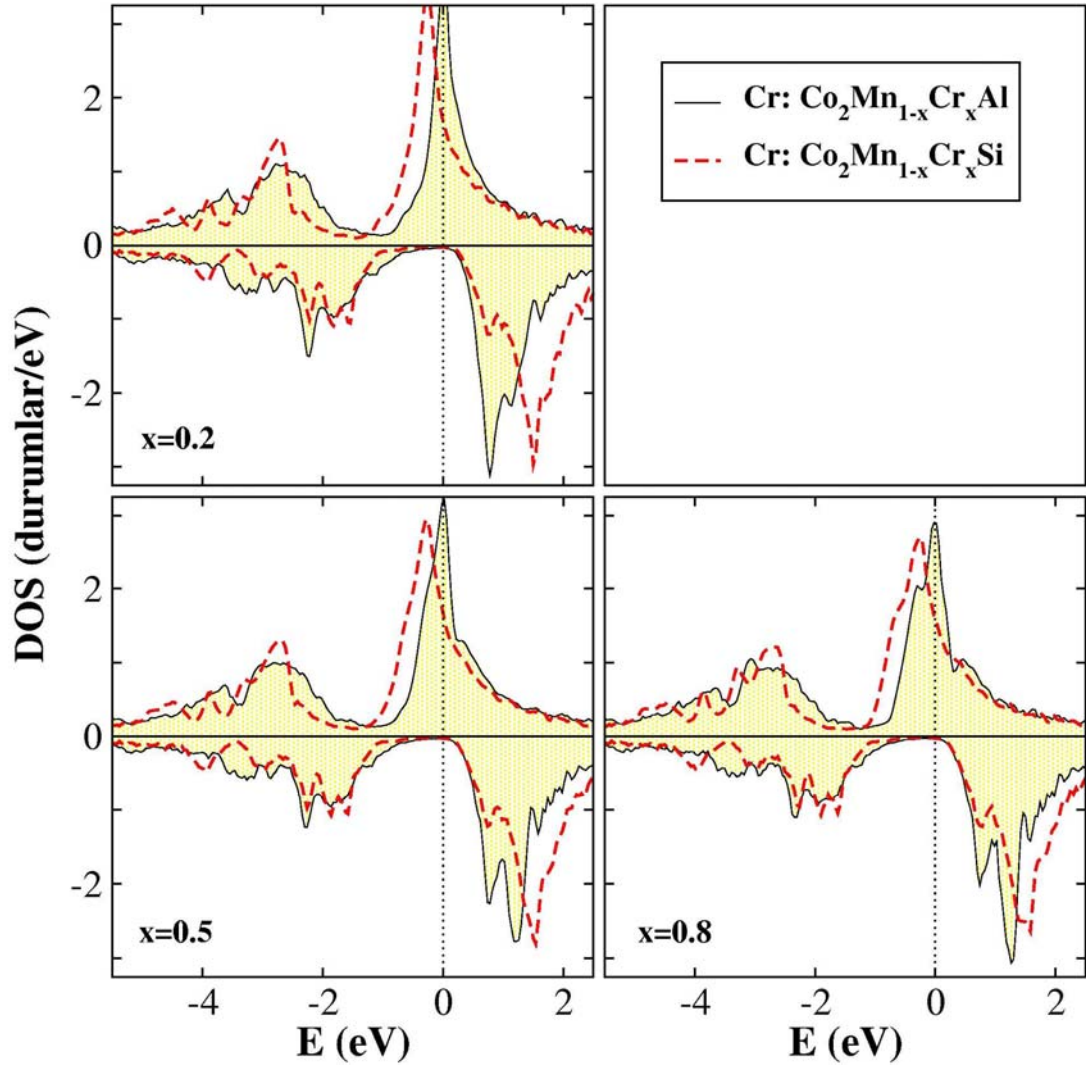
Cr ile katkılama yaptığımız zaman Çizelge 6.3' de atomik spin momentleri dikkat çekici bir özellik gösterir. Co_2MnSi yada Co_2MnGe bileşikler durumunda Cr safsızlıkları katkılamanın miktarından bağımsız olarak $2 \mu_B$ ' dan biraz daha büyük bir momente sahiptir. Benzer şekilde Fe safsızlıkları $2.8 \mu_B$ civarında bir spin momentine sahiptir.

Co_2MnAl ve Co_2MnGa bileşikler durumunda Fe safsızlıkları aynı mertebede daha küçük bir spin momentine sahiptirler. Fakat Cr safsızlıkları %5 katkılama durumu için (Al bileşikler için $0.3 \mu_B$ ve Ga bileşikler için $0.2 \mu_B$) çok küçük bir spin momentine sahiptir. Mn atomlarının yerine %10 yada %20 Cr yerleştirilmesi Cr safsızlık spin momentinin sırasıyla iki misli yada üç misli olmasına yol açar.

Çizelge 6.4. μ_B biriminde hem Al hem de Si tabanlı bileşiklerinde Mn sitesinin Cr katkılı durumu için toplam ve atom çözücülü spin manyetik momentleri.

	Co₂Mn_{1-x}Cr_xAl					Co₂Mn_{1-x}Cr_xSi				
x	Toplam	Co	Mn	Cr	sp	Toplam	Co	Mn	Cr	sp
0.00	4.04	1.36	2.82		-0.14	5.00	1.96	3.13		-0.09
0.20	3.80	1.54	2.74	0.91	-0.11	4.80	1.97	3.12	2.09	-0.08
0.40	3.60	1.55	2.77	1.20	-0.10	4.60	1.95	3.12	2.12	-0.08
0.60	3.40	1.54	2.79	1.37	-0.09	4.40	1.93	3.13	2.15	-0.07
0.80	3.20	1.53	2.83	1.48	-0.08	4.20	1.91	3.13	2.17	-0.07
1.00	3.00	1.46		1.63	-0.09	4.00	1.89		2.17	-0.06

Bu davranışı açıklamak için 0 dan 1' e kadar değişen konsantrasyon, x, değerlerinde hem Co₂[Mn_{1-x}Cr_x]Al hem de Co₂[Mn_{1-x}Cr_x]Si bileşikleri için hesaplamalar yapıldı. Çizelge 6.4' de atom çözücülü spin momentleri toplandı ve şekil 6.7' de konsantrasyonun, x,' in üç değeri için Cr çözücülü durum yoğunluklarını çizildi. Si bileşikleri durumunda, Cr safsızlık spin momentleri konsantrasyona bakmaksızın hemen hemen sabittir. Diğer taraftan Al bileşikleri için Cr safsızlıklarının spin momentleri Cr atomlarının konsantrasyonu ile artar. Şekil 6.7 bu olguyu açıklar. Si bileşikleri durumunda Fermi seviyesi çoğunluk pikinden sonra düşer ve katkılama yapıldığı zaman Fermi seviyesinin ilgili pozisyonu değişmez. Bu pik Cr' un d elektronlarından meydana gelir ve ikili dejenere e_g elektronlarından meydana gelen yüksek şiddetli piktan ve enerjinin çok yerleşmesinden bozulabilir. Bu Cr piki, Al bileşikleri durumunda üçlü dejenere t_{2g} d elektronlarından dolayı daha geniş ve daha düşük şiddetli bir pike bozulabilir. Cr katkılama yaptığımız zaman, değiş tokuş yarılmasını ve Coulomb itmesini hafifçe değiştiririz ve bu t_{2g} elektronları e_g elektronlarına göre daha düşük enerjilere hareket eder ve sonuç olarak x=0.8 için Fermi seviyesinde gösterilen omuz meydana gelir ve Cr' un atomik spin momentleri azalır.



Şekil 6.7. Katkılama konsantrasyonun, x , üç değeri için $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}$ ve $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ bileşikleri durumunda Cr çözücülü durum yoğunluğu

Fakat şekil 6.6’ de açıkça görüldüğü gibi Fermi seviyesinin Cr çözücülü durum yoğunluğunun bir maksimumuna düştüğünü belirtmeliyiz. Bu sadece yerel bir maksimumdur ve bu yüzden örgü yapısının kararlılığını ciddi şekilde etkilemesi beklenmez.

6.2.2. Co_2MnAl ve Co_2MnGa Heusler Alaşımlarında Düzensizlik

Çalışmamızın son kısmında düzensizliğin etkisi çalışıldı. Sistemde düzensizliğin etkisini görmek için ya Mn atomunun ya da sp atomunun artmasını sağlarız. Çizelge 6.5’ de çalışılan tüm durumlar için toplam ve atomik spin momentleri toplandı.

Çizelge 6.5. Mn artma(x in pozitif) ya da sp atomlarının (x in negatif) durumu için toplam ve atom çözücülü spin manyetik momentleri. Bileşikler yarı metalik olursa ikinci kolonda ideal toplam spin moment

x	İdeal	$\text{Co}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$				$\text{Co}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$			
		Toplam	Co	Mn	Al	Toplam	Co	Mn	Ga
-0.20	3.20	3.26	1.09	2.89	-0.12	3.40	1.11	3.00	-0.09
-0.10	3.60	3.64	1.22	2.84	-0.13	3.74	1.21	2.94	-0.10
-0.05	3.80	3.83	1.29	2.83	-0.13	3.92	1.25	2.93	-0.10
0.00	4.00	4.04	1.36	2.82	-0.14	4.09	1.31	2.88	-0.10
0.05	4.20	4.22	1.40	2.81	-0.14	4.29	1.36	2.89	-0.11
0.10	4.40	4.40	1.44	2.81	-0.14	4.48	1.40	2.88	-0.11
0.20	4.80	4.80	1.54	2.81	-0.15	4.85	1.50	2.87	-0.11

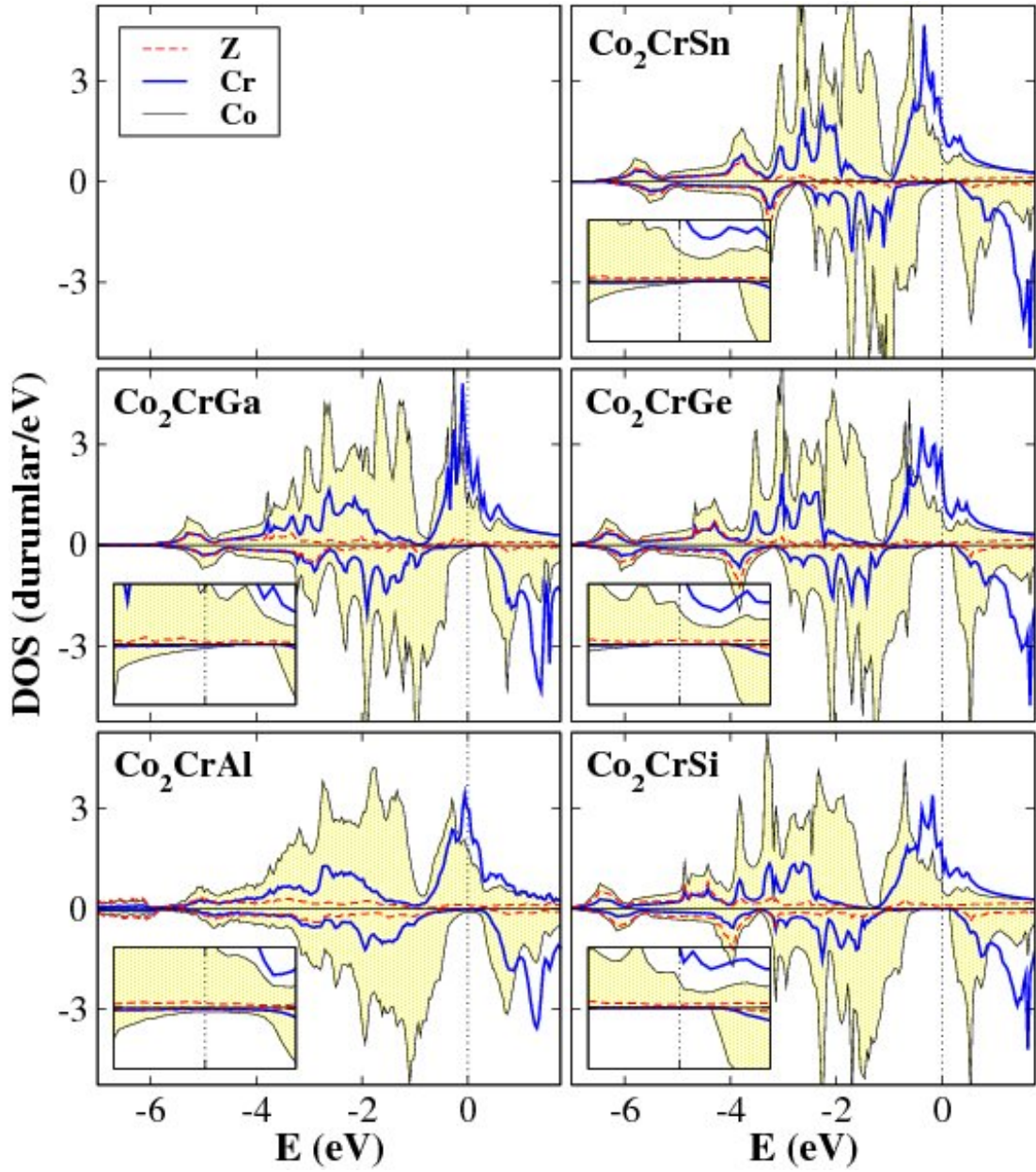
Çizelge 6.5' de x' in negatif değerlerine karşılık gelen Al ve Ga atomlarının %5, %10, %15 yada %20 Mn atomlarıyla yerdeğiştirmesi hücrede valans elektronlarının toplam sayısının 0.20, 0.40, 0.60 ve 0.80 lık bir azalmaya yol açar. Halbuki x' in pozitif değerlerine karşılık gelen durum valans elektronlarının sayısının ortalama değerinde benzer bir artışa yol açar. Mükemmel yarı metalikliğin korunduğu önceki bölümde sunulan Si, Ge ve Sn bileşiklerin aksine hesaplanan konsantrasyon değerlerinde Al ve Ga tabanlı bileşikler artık yarı metalik değildir. Si ve ilgili bileşikler durumunda enerji aralığının kenarındaki düzensiz-indüklenmiş durumlar yarı metalik karakteri korur fakat gerçek enerji aralığının mevcut olmadığı Al ve Ga bileşikleri için bu durum artık yoktur.

Co_2MnAl ve Co_2MnGa tam Heusler alaşımlarının manyetik özellikleri üzerinde katkılama ve düzensizliğin etkisi çalışıldı. Bu bileşikler gerçek enerji aralığının yerine düşük azınlık durum yoğunluğunun bir bölgesini gösterirler. Mn' nın yerine Cr ve Fe eklenmesiyle simule edilen katkılamalar Co_2MnAl için yarı metalikliğı korur. Halbuki Ga bileşiklerinde sapma gösterir. Cr katkıların spin momentleri konsantrasyonla büyük ölçüde değişir ve bu davranış çoğunluk e_g elektronlarına göre çoğunluk t_{2g} d elektronlarının durumundan kaynaklanır. Ya Mn ya da sp atomunun artmasıyla simule edilen düzensizlik mükemmel bileşiklerin hemen hemen mükemmel spin polarizasyonunu tamamıyla bozar. Yapılan teorik simülasyonlar sonucu Co_2MnAl ve Co_2MnGa bileşiklerin realistik spintronik

uygulamalar için Co_2MnSi , Co_2MnGe ve Co_2MnSn alaşımlarından daha az uygun olduğu görüldü.

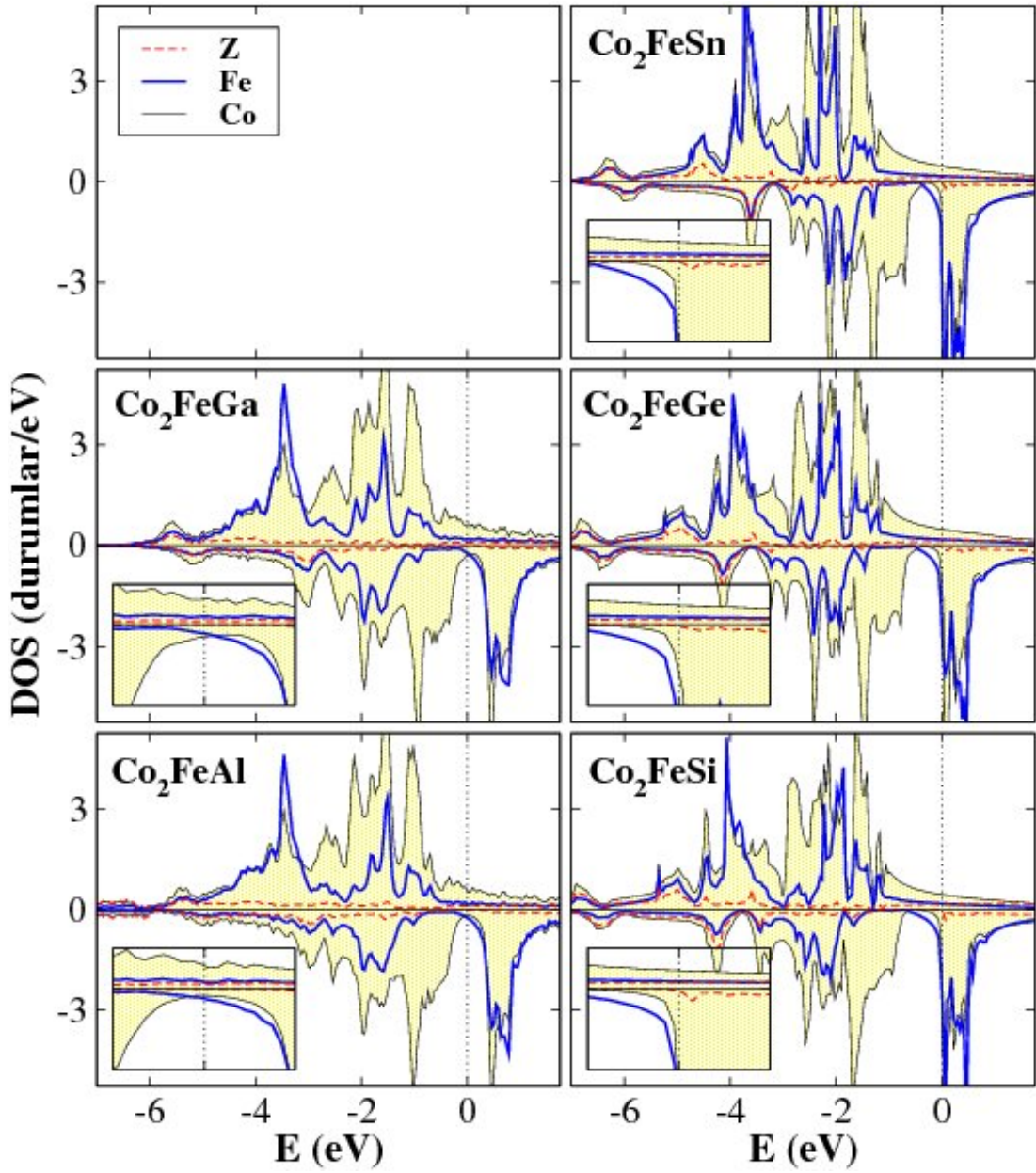
6.3. Dörtlü Heusler Alaşımların $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}\text{Y}_x^*\text{Z}$ ($\text{Z}=\text{Al, Ga, Si, Ge ve Sn}$) Özellikleri Üzerinde Düşük Değerlikli Geçiş Metal Atomlarının ($\text{Y, Y}^*=\text{Cr, Mn ve Fe}$) Karışımının Etkisi

Bu bölümdeki çalışmamız $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{Z}$ ($\text{Z}=\text{Al, Ga, Si, Ge ve Sn}$) ve $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Z}$ ($\text{Z}=\text{Al, Ga, Si, Ge ve Sn}$) dörtlü (quaternary) Heusler alaşımları konusundaki çalışmalara odaklandı. $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Z}$ ailesinde düşük değerlikli geçiş metal atomları ile dolu olan sitede Cr ve Fe atomlarını karıştırdığımız zaman çalışmamızın bütünlüğünü sağlamak için bir de bu durumu hesaplamaya karar verdik. Hem geçiş metal atomlarını hem de sp atomlarını değiştirdiğimiz için bu bileşiklerin manyetik ve elektronik özelliklerinin davranışının genel bir izlenimi elde edilir. Mn içeren mükemmel bileşikler için deneysel örgü sabitini kullandık. Mn, Cr yada Fe ile yer değiştirdiği zaman dörtlü bileşiklerin tam davranışı üzerinde hiçbir delili bilinmediği için onların örgü sabitini sabit tuttuk [89-90]. Bu taktik örgü sabitini konsantrasyonla lineer olarak değiştiğini varsayan Galanakis' in çalışmasında kullanılandan farklıdır [41].



Şekil 6.8. Co_2CrZ alaşımları için atom çözünürlüğü DOS sonuçları. Burada Z, Al, Ga, Si, Ge ve Sn' dir. Enerji ekseninin sıfırı Fermi seviyesine ayarlandı.

Çalışılan durumlar için her iki metotta %1 farktan daha az örgü sabitlerini verir ve bu yüzden her iki metotta pratik olarak özdeş sonuçlar verir. Son olarak toplam spin momentleri bakımından yarı-metalikliği tartışacağımızı belirtmeliyiz çünkü mükemmel yarı-metaller Slater-Pauling davranışı gösterir. Bu davranışta birim hücredeki toplam spin momentleri değerlik elektronların ortalama sayısı eksi 24 tür [9].



Şekil 6.9. Co_2FeZ alaşımları için atom çözünürlüğü DOS sonuçları Burada Z, Al, Ga, Si, Ge ve Sn' dir. Enerji ekseninin sıfırı Fermi seviyesine ayarlandı.

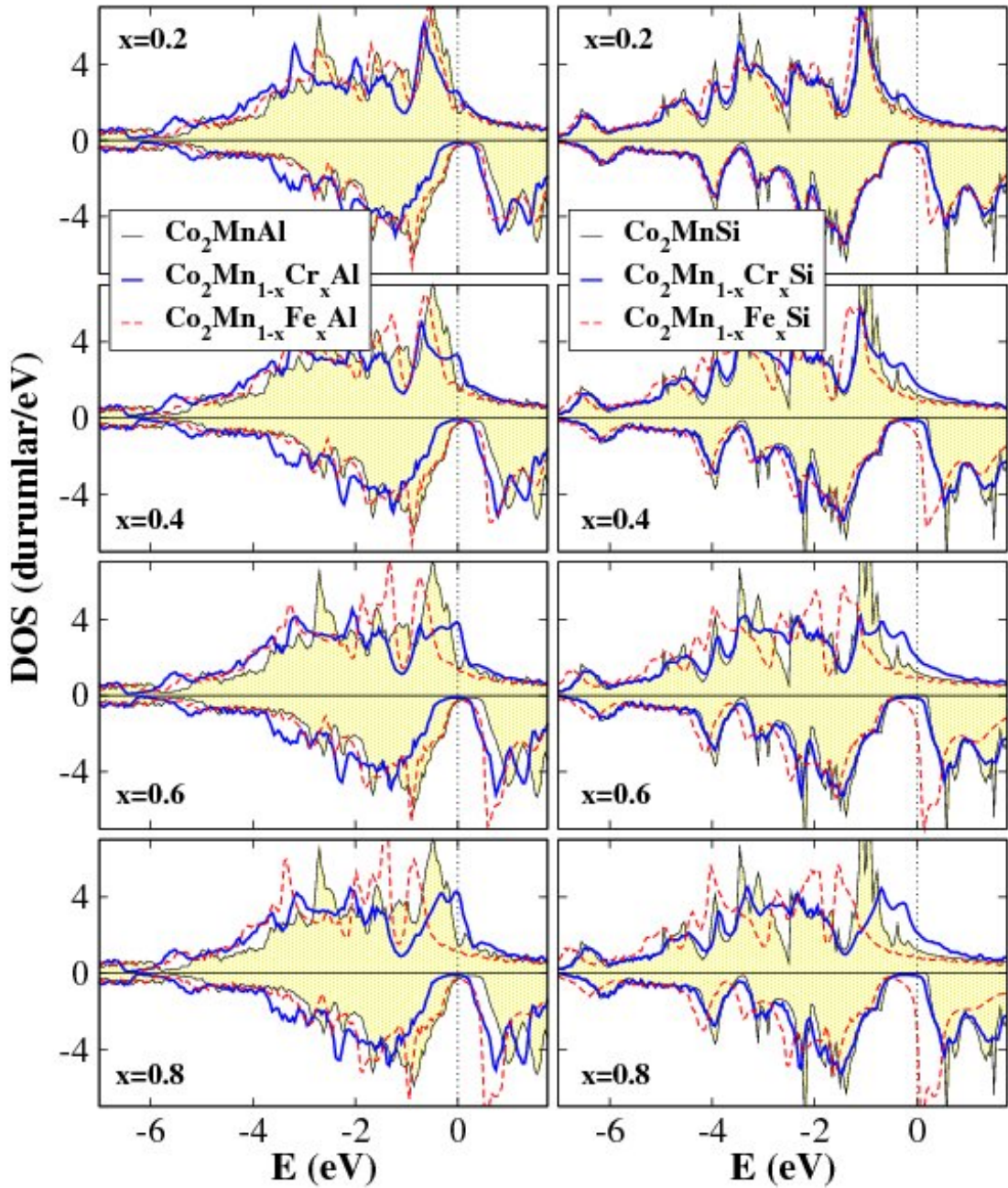
İlk önce Co_2CrZ ve Co_2FeZ bileşiklerinin atom çözünürlüğü durum yoğunluklarını (DOS) Şekil 6.8 ve Şekil 6.9' da çizildi. Herbir şeklin sol sütunun üzerinde periyodik tablonun IIIB sütununa ait olan bir sp elementi (Al ve Ga) Z ile belirtilen durumlar ve sağ sütunun üzerinde periyodik tablonun IVB sütununa ait olan bir sp elementi (Si, Ge, Sn) vardır. Co_2CrZ alaşımları için sp elementinin Si, Ge ve Sn olduğu durumda ekstra elektron dolu çoğunluk ve boş azınlık durumları arasındaki değiş-tokuş yarılmasının artmasına sebep olan çoğunluk durumlarına yerleşir ve bu yüzden Al ve Ga tabanlı alaşımlara göre Si, Ge ve Sn tabanlı bileşikler daha büyük enerji

aralığına sahiptir. Benzer bir davranış Co_2MnZ bileşikleri içinde önceki bölümde gösterildi. Fe içeren alaşımlar durumunda Cr ve Mn alaşımlarına göre ekstra elektronlar Co'ın bağlı ve bağımsız azınlık d hibritlerinin örtüşmesine yol açar ve enerji aralığı Co atomları için zaten bozulur. Ayrıca çoğunluk dolu Fe durumları çok daha derin enerjilerde olduğu için dolu olmayan Fe durumları daha düşük enerjilere hareket eder. Al ve Ga bileşikleri yüksek spin polarizasyonu değerini korur fakat birim hücre başına 30 elektrona sahip olan Si, Ge ve Sn bileşikleri için olay çok şiddetlidir ve yarı metaliklik bozulur. Eğer örgü sabitini %5 genişlettiğimizde aynı durum meydana gelir ve burada Fermi seviyesi daha derin enerjilere itilir [27]. Düzensizlik mevcut olduğu zaman Kandpal'ın çalışmasında kullanılan şema kolayca kullanılamaz ve düzensizlik kolayca belirlenemeyen bir *ad-hoc* parametresinin (Hubbart parametresi olarak bilinen) kullanımı zorlaştırır [45]. Bu yüzden çalışmamızda on-site korelasyon etkileri hesaba katılmadı.

6.3.1. Co_2MnZ alaşımlarında Mn örgü noktalarına Cr ve Fe katkılanması

Bu bölümde Mn'ın yerine Fe ve Cr yerleştirdiğimiz Co ve Mn içeren bileşiklerin iki ailesi ile tartışmaya başlayalım. Mn'nın yerine Cr eklenmesi değerlik elektronlarının toplam sayısında bir azalma gösterirken Mn'nın yerine Fe eklenmesi değerlik elektronlarının toplam sayısında bir artma gösterir. Konsantrasyonun farklı değerleri, x , için mükemmel Co_2MnAl ve Co_2MnSi ile birlikte sağ sütun da $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}(\text{Cr}, \text{Fe})_x]\text{Si}$ ve sol sütunda $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}(\text{Cr}, \text{Fe})_x]\text{Al}$ bileşiklerinin toplam durum yoğunluklarını (DOS) Şekil 6.10' da gösterildi.

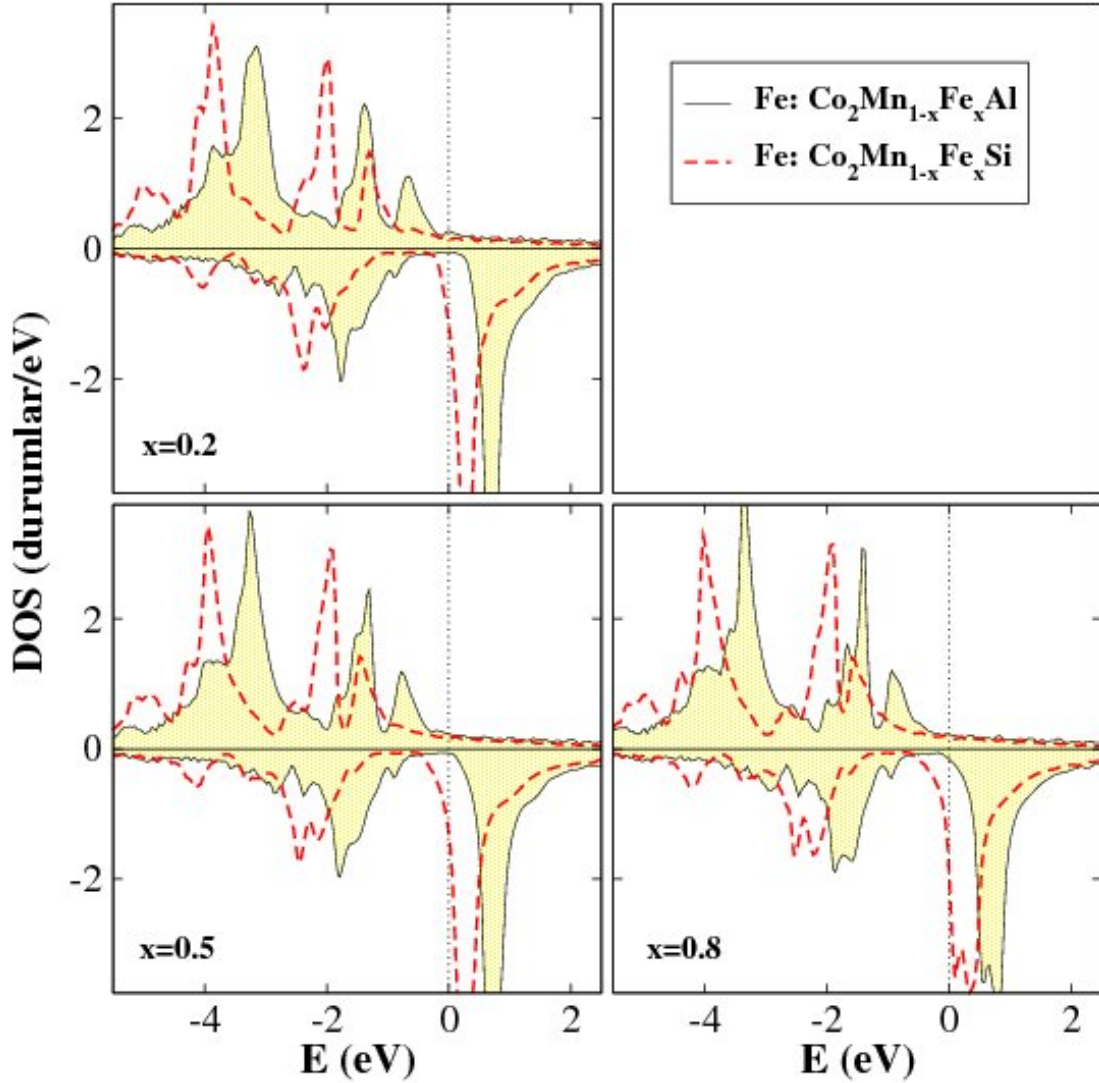
Co_2CrAl ve Co_2CrSi bileşiklerini Co_2MnAl ve Co_2MnSi bileşikleriyle benzer davranışlar gösteren yarı-metallerdir. Bu yüzden bir de orta değerlerdeki dördü bileşikler yarı-metaldir. Z atomu Al yada Ga olursa Mn ile Cr' u yer değiştirdiğimiz zaman değerlik elektronlarının ortalama sayısındaki azalmayı hesaba katmak için Fermi seviyesinin yakınındaki çoğunluk durumlarından dolu olmayan (unoccupied) çoğunluk durumlarına doğru bir yük kaçışı vardır. Aynı zamanda çoğunluk durumlarındaki değişim birde değiş-tokuş yarılmasını etkiler ve azınlık bandları daha düşük enerjideki bir rigid bandın içine hareket eder. Gene de Fermi seviyesi enerji aralığının içinde kalır.



Şekil 6.10. Konsantrasyonun dört farklı değeri, x , için sağ sütun da $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}(\text{Cr}, \text{Fe})_x]\text{Si}$ ve sol sütunda $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}(\text{Cr}, \text{Fe})_x]\text{Al}$ bileşiklerinin toplam durum yoğunlukları (DOS) çizildi. Toplam DOS' lar mükemmel Co_2MnAl ve Co_2MnSi alaşımların DOS' u ile karşılaştırıldı.

Azınlık bandı dörtlü bileşiği belirten mavi çizgi ideal Co_2MnAl alaşımını simgeleyen siyah çizgi ile çevrelenmiş gölgeli bölgeye göre konsantrasyon ile daha düşük enerjilere hareket eder. Si, Ge ve Sn bileşikleri durumunda (şekilde sadece Si durumu gösterilir) alaşımlar fazla bir değerlik elektronuna sahiptirler ve bu yüzden dolu çoğunluk Cr-Mn d durumları ve boş azınlık Cr-Mn d durumları arasındaki değiş-tokuş yarılması daha kuvvetlidir. Mn ile Cr yerdeğiştirdiğimiz zaman azınlık

durumları mükemmel Co_2MnSi alaışımının azınlık durumlarına hemen hemen benzerdir ve sadece Fermi seviyesinin aşağısındaki çoğunluk durumları elektron yükünde azalmayı hesaba katmak için boş durumlara doğru bir kayma gösterir.

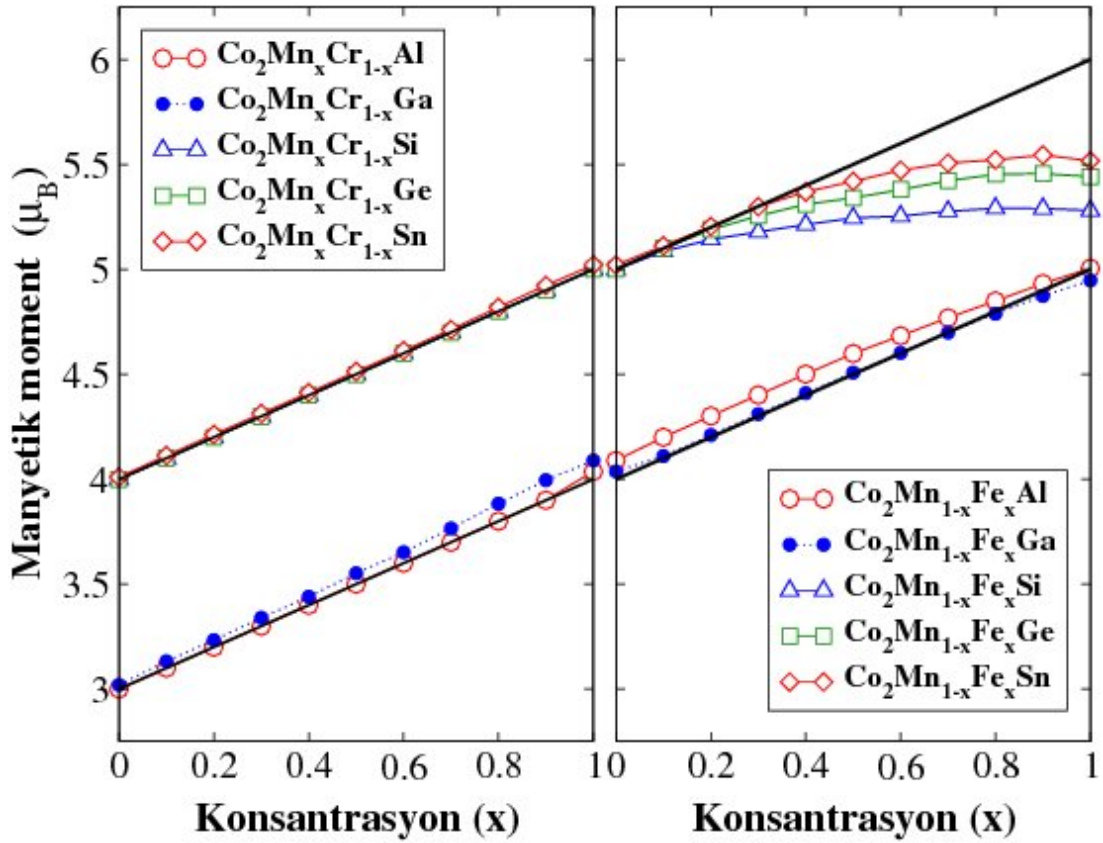


Şekil 6.11. Konsantrasyonun üç farklı değeri, x , için $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Si}$ ve $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Al}$ bileşiklerinin Fe çözücülü durum yoğunlukları.

Mn' nın yerine Fe yerleştirilmesi ile ters olgular ortaya çıkar. $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Al}$ alaşımları durumunda değerlik elektronlarının sayısı $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{Al}$ alaşımlarından daha büyüktür ve azınlık dolu durumlarında küçük değişimler gösteren $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{Si}$ ailesine benzer davranışlar gösterirler. Fe konsantrasyonundaki artmadan dolayı ilave yük Fermi seviyesinin aşağısına bazı çoğunluk durumlarını iter. $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Al}$ bileşiklerin enerji aralığı Cr-Mn karışımli ilgili alaşımlardan daha küçük olmasına rağmen $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Al}$ bileşikleri konsantrasyonun, x , tüm

değerleri için yarı-metaliktir. Si gibi daha ağır sp atomları içeren bileşiklerin durumunda durum daha zordur. Çünkü mükemmel Co_2MnSi 29 değerlik elektronuna sahiptir. Co_2FeSi alaşımında 18 çoğunluk durumunu doldurmak zorundayız çünkü yarı-metalik tam Heusler alaşımlar için 12 dolu azınlık durumu vardır. Daha yüksekte bulunan bağırsız çoğunluk durumlarını doldurmak zorunda olduğumuzdan ve sistem enerji kazanmayı yarı-metalikliğe tercih etmesinden dolayı bu durum enerjistik olarak zordur. Kandpal ve meslekdaşları bu durumda geleneksel LSDA hesaplamalarını hesaba katmaksızın kendi içinde olan (on-site) korelasyon etkilerinin önemli olduğunu gösterdiler [45]. Kendi içinde olan korelasyon etkileri enerji aralığı tekrar açılabilir ve yarı-metalikliği restore edebilir [45]. Bu tartışmayı daha açık bir biçimde yapmak için konsantrasyonun, x , üç farklı değerinde hem $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Al}$ hem de $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Si}$ bileşiklerinde Fe çözücülü DOS' ları şekil 6.11' de gösterildi. Bütün grafikler bir atoma normalize edildi. Al tabanlı alaşımlar için Fe dörtlü alaşımlarda, konsantrasyonuna bakılmaksızın benzer DOS gösterir. Diğer taraftan Si tabanlı bileşiklerde dörtlü alaşımlarda Fe' in konsantrasyonu arttığı zaman ekstra yük Fermi seviyesini kesen enerji aralığının yukarısındaki azınlık durumlarına yerleşir.

Dörtlü bileşiklerde yarı metalikliğin korunumunun sorusu ve toplam DOS üzerindeki önceki tartışma toplam spin momentleri üzerinde ifade edilir. Şekil 6.12' te bu bölümde çalışılan bütün bileşikler için konsantrasyonun, x , fonksiyonu olarak toplam spin momentinin değişimi çizildi. Katı siyah çizgi mükemmel yarı metalik ferromanyetlere uyan Slater-Pauling davranışı gösterir. sp atomu ya Al yada isoelektrik Ga olduğu zaman bileşiklerin Slater-Pauling davranışına çok yakın özellik gösterdiği açıktır. Bu yüzden onlar mükemmel yarı metalik olmamasına rağmen Fermi seviyesinde çok yüksek spin polarizasyonu değerleri gösterirler.



Şekil 6.12. Konsantrasyonun fonksiyonu olarak, x , için $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Z}$ ve $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{Z}$ Heusler alaşımlarında toplam spin manyetik momentini gösterilir. Slater-Pauling davranışını gösterir.

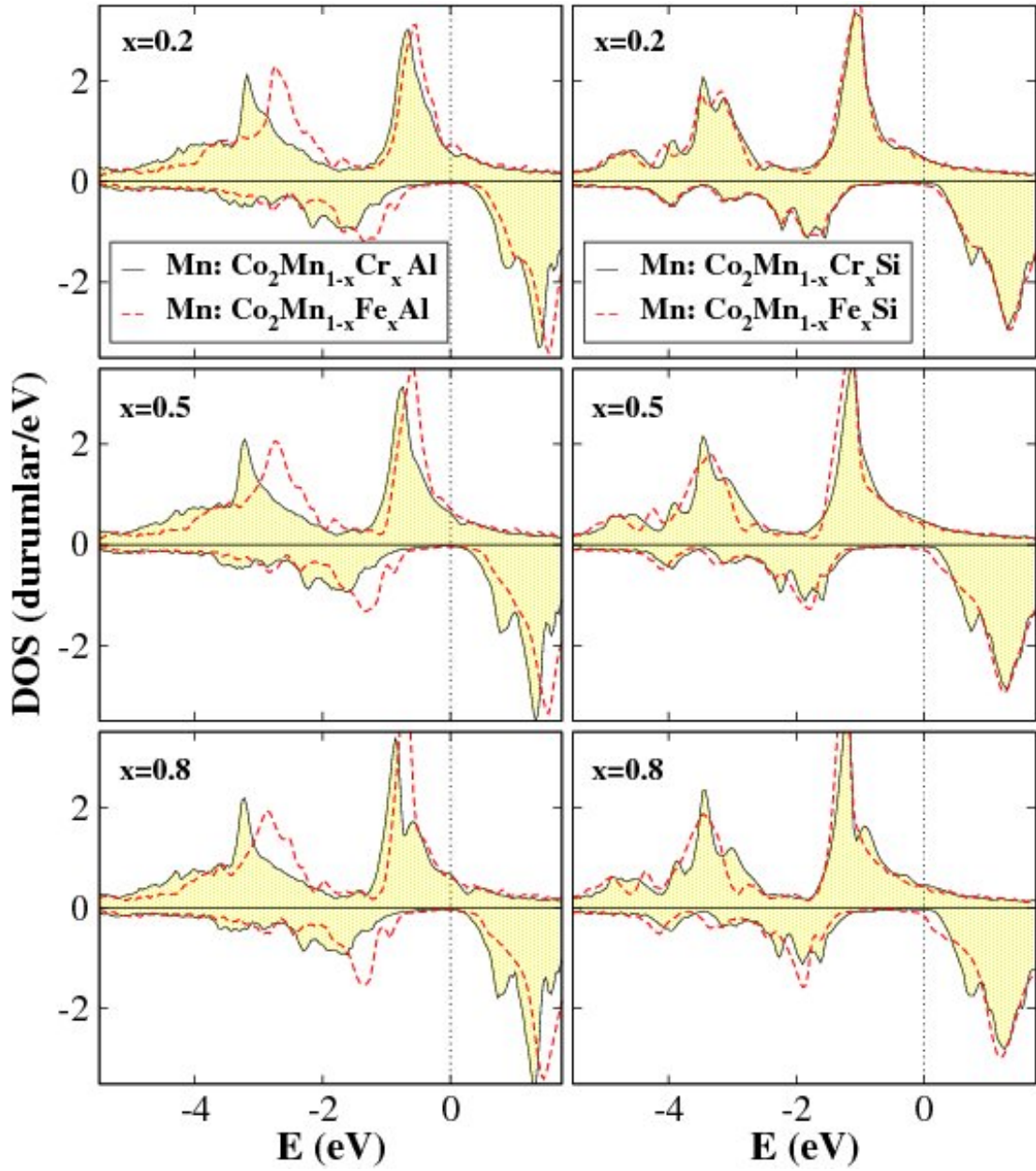
Diğer taraftan Cr ve Mn' ı karıştırdığımız zaman daha ağır Si, Ge ve Sn atomlarını içeren bileşikler mükemmel yarı metalik olur. Fakat Si, Ge ve Sn atomlarını içeren bileşiklerde Mn' nın yerine Fe eklediğimiz zaman Fe' in 0.2 konsantrasyonu için bile yarı metaliklik kaybolur. 0.4 ve 1 arasındaki konsantrasyon değerleri için $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x](\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$ toplam spin momentini hemen hemen sabit olan bir değer gösterir. İleride Si bileşiklerine göre Sn ve Ge bileşikleri için daha küçük sapmaları tartışacağız. Çünkü aynı durum birde $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x](\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$ alaşımlarında meydana gelir. Şimdi şöyle bir soru aklımıza gelir bu durumun mekanizması nedir? $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Z}$ ailesini de içeren çalışılan bütün bileşikler için atom çözücülü spin momentleri çizelge 6.6' de toplandı. $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Si}$ bileşikler durumunda Fe atomik spin momentinin hemen hemen sabit olduğunu görebiliriz. Çünkü ekstra yük eşit olarak çoğunluk ve azınlık durumlarına yerleşir ve dengesiz spinin sayısı hemen hemen sabittir. Fe' in spin momentinde hiçbir artma meydana gelmediği için Fe' in spin momentinden çok daha azdır ve toplam spin moment artmaz.

Çizelge 6.6. Çalışılan Al ve Si bileşimleri için toplam ve atom çözücülü spin manyetik momentleri. Birim hücredeki toplam moment bu kimyasal elementlerin konsantrasyonları ile atomik elementlerin çarpılmasıyla toplamıdır. Cr, Mn ve Fe için bir atoma spin momentleri ayarlandı ve Co için her iki atomun momentinin toplamıdır.

	Co₂Cr_{1-x}Fe_xAl					Co₂Cr_{1-x}Fe_xSi				
x	Toplam	Co	Cr	Fe	sp	Toplam	Co	Cr	Fe	sp
0.00	3.00	1.46	1.63		-0.09	4.00	1.89	2.17		-0.09
0.20	3.40	1.72	1.49	2.89	-0.09	4.31	2.04	2.21	2.78	-0.08
0.40	3.80	1.87	1.47	2.86	-0.10	4.57	2.18	2.24	2.75	-0.08
0.60	4.19	2.02	1.48	2.83	-0.11	4.82	2.31	2.25	2.75	-0.07
0.80	4.58	2.15	1.50	2.80	-0.12	5.05	2.43	2.28	2.75	-0.07
1.00	4.95	2.27		2.79	-0.12	5.28	2.52		2.79	-0.06
	Co₂Mn_{1-x}Cr_xAl					Co₂Mn_{1-x}Cr_xSi				
x	Toplam	Co	Mn	Cr	sp	Toplam	Co	Mn	Cr	sp
0.00	4.04	1.36	2.82		-0.14	5.00	1.96	3.13		-0.09
0.20	3.80	1.54	2.74	0.91	-0.11	4.80	1.97	3.12	2.09	-0.08
0.40	3.60	1.55	2.77	1.20	-0.10	4.60	1.95	3.12	2.12	-0.08
0.60	3.40	1.54	2.79	1.37	-0.09	4.40	1.93	3.13	2.15	-0.07
0.80	3.20	1.53	2.83	1.48	-0.08	4.20	1.91	3.13	2.17	-0.07
1.00	3.00	1.46		1.63	-0.09	4.00	1.89		2.17	-0.06
	Co₂Mn_{1-x}Fe_xAl					Co₂Mn_{1-x}Fe_xSi				
x	Toplam	Co	Mn	Fe	sp	Toplam	Co	Mn	Fe	sp
0.00	4.04	1.36	2.82		-0.14	5.00	1.96	3.13		-0.09
0.20	4.21	1.58	2.76	2.79	-0.13	5.14	2.13	3.15	2.82	-0.08
0.40	4.41	1.76	2.78	2.79	-0.13	5.21	2.25	3.18	2.79	-0.07
0.60	4.60	1.94	2.82	2.79	-0.13	5.25	2.36	3.20	2.78	-0.05
0.80	4.79	2.12	2.86	2.79	-0.13	5.29	2.46	3.23	2.78	-0.04
1.00	4.95	2.27		2.79	-0.12	5.28	2.52		2.79	-0.03

Burada farklı bileşiklerin atomik spin momentlerine bakıldığında daha düşük değerlikli geçiş metal atomu olan tüm Mn, Fe ve Cr atomları konsantrasyona bakmaksızın kararlı sabit spin momentlerine sahip oldukları görülür. Al ve Ga tabanlı bileşikler durumunda Cr daha ağır Si, Ge ve Sn tabanlı bileşikler durumundan daha küçük spin momentine sahiptir ve bu davranış çoğunlukla yukarı spin

durumlarının Fermi seviyesine göre pozisyonlarından kaynaklanmaktadır. Sp atomu Al kolonu yerine Si kolonuna ait olduğu zaman Mn 0.3 μ_B civarında daha büyük spin momentine sahiptir. Mn atomu, bir kaç durum için Mn çözücülü DOS' u çizdiğimiz şekil 6.13' da görüldüğü gibi standart bir davranış gösterir.



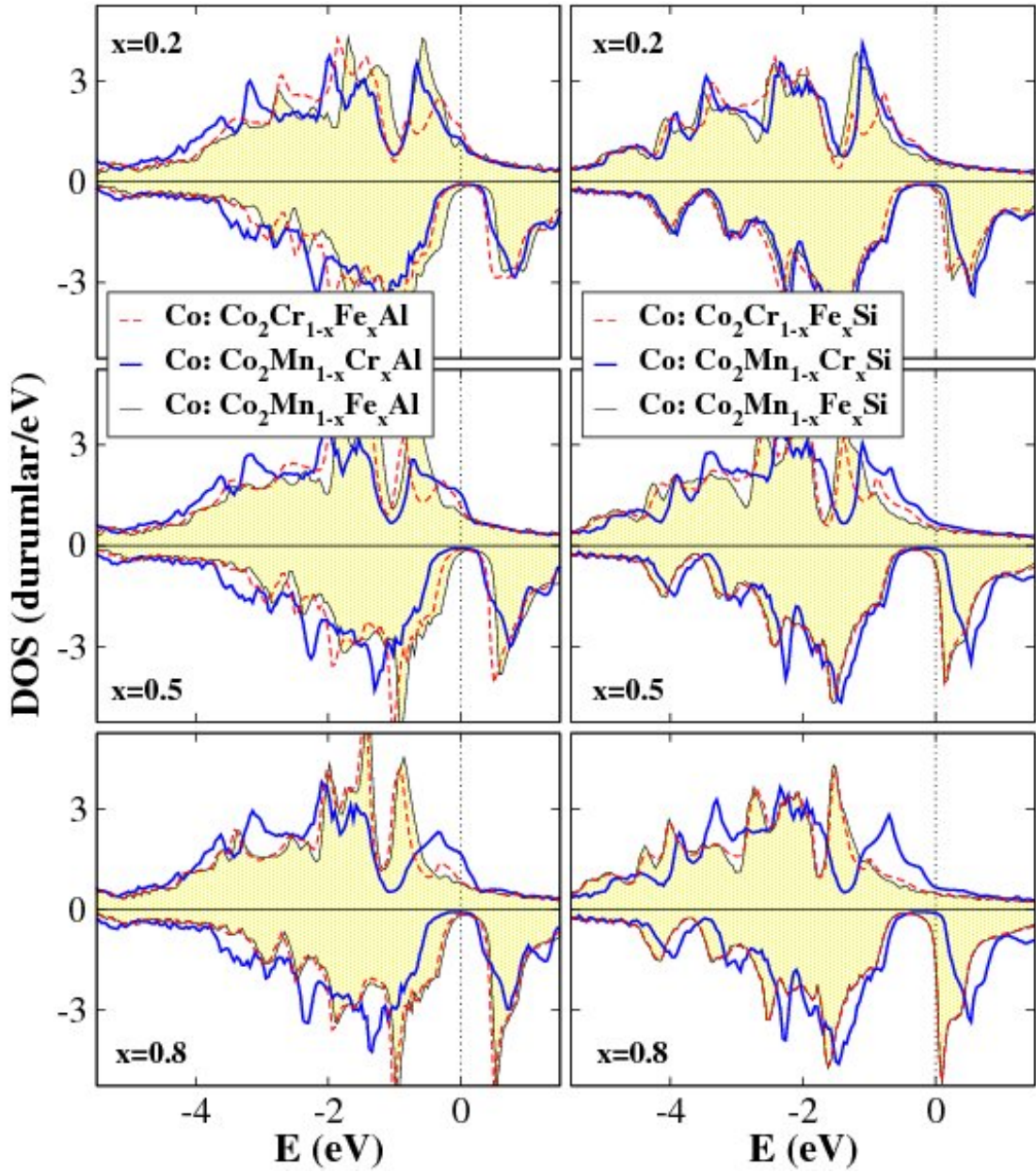
Şekil 6.13. Konsantrasyonun üç farklı değerleri, x , için DOS grafikleri sağ sütun da $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}(\text{Cr}, \text{Fe})_x]\text{Si}$ ve sol sütunda $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}(\text{Cr}, \text{Fe})_x]\text{Al}$ bileşiklerinin Mn çözücülü durum yoğunlukları.

Co atomları tarafından oluşturulan farklı çevreden dolayı çalışılan bütün durumlar için Mn DOS' unun benzer olduğu açıktır. Her bir Mn atomu birinci komşu olarak 8 Co atomuna sahiptir. Co atomları birde diğer örgü noktalarındaki Cr yada Fe atomları ve sp atomları hakkındaki bilgiyi de taşır. Mn DOS' unun çok daha sivri uçlu olduğu durumlar vardır fakat bu durumlar daha yerelleşmemiş t_{2g} durumlarına göre yerelleşmiş e_g durumlarının küçük kaymalarından tamamıyla kaynaklanmaktadır.

Co atomları çok ilginç bir davranış gösterir. Mn' ın yerine Fe yerleştirdiğimiz zaman ekstra yük Co atomlarının spin manyetik momentleri oldukça artırır. Aynı durum Cr' un yerine Fe yerleştirdiğimiz zamanda meydana gelir. Halbuki Cr ile katkılандırdığımız zaman Co atomlarının spin momentleri hemen hemen sabit kalır. Aynı tip çalışılan tüm bileşiklerden beklendiği gibi sp atomu Al kolonuna ait bir atomdan ziyade Si kolonuna ait bir atom olduğu zaman daha büyük değerlik elektron sayısından dolayı Co atomu daha büyük bir momente sahiptir.

Çalışılan tüm durumlar için birkaç konsantrasyon, x , değerinde Co atomunun DOS' u Şekil 6.14' de çizildi. Her bir Co atomu, sp atomunun p durumları yada diğer geçiş metal atomlarının d durumları ile Co' ın d durumlarının örtüşmesi vasıtasıyla farklı sistemler için bilgiyi taşıyan, dört sp atomu ve dört düşük değerlikli geçiş metal atomu (Cr, Mn, Fe) ile çevrilidir. Galanakis' in çalışmasında gösterildiği gibi gerçek bir enerji aralığı var olduğu zaman enerji aralığının etrafındaki aşağı-spin durumları (azınlık durumları) yalnızca Co örgü noktalarında bulunur [9].

Bu yüzden gerçek bir enerji aralığının var olduğu (şekilde mavi çizgili DOS) Cr ile Mn karıştırdığımız zaman enerji aralığı tamamıyla Co azınlık durumları tarafından belirlenir.



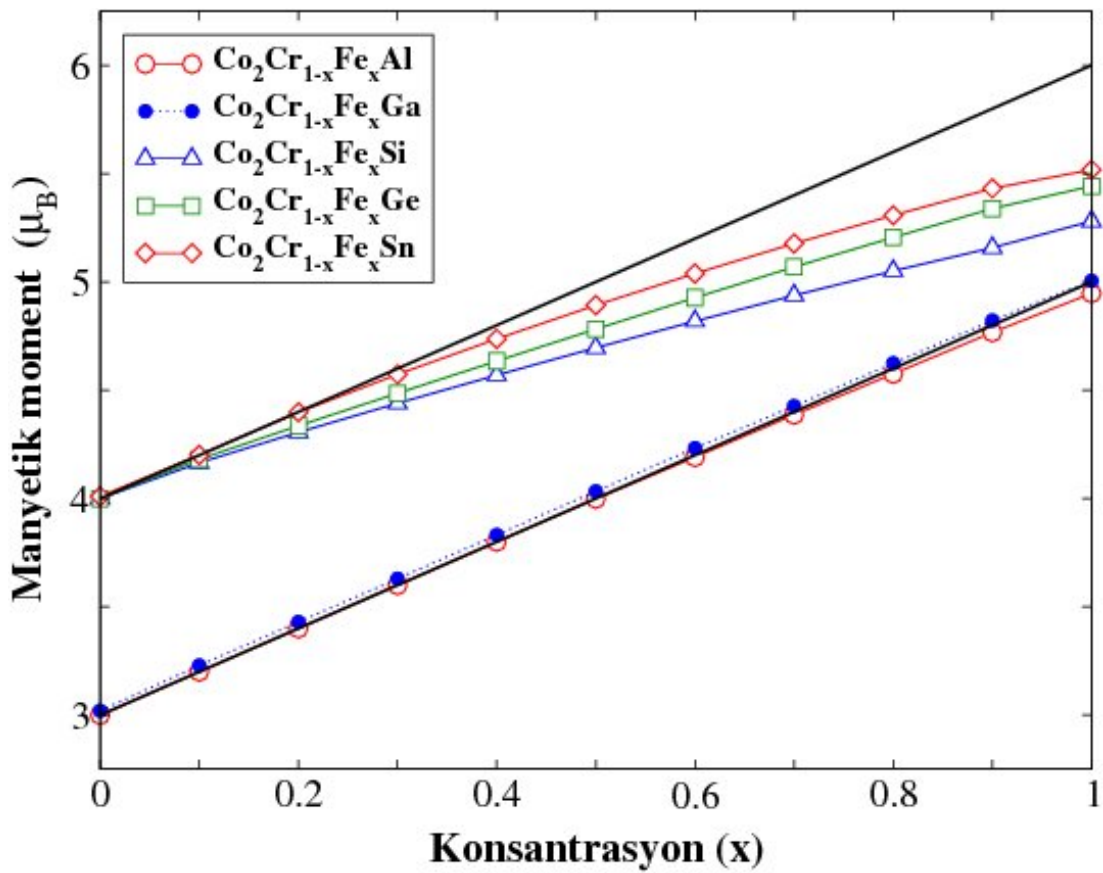
Şekil 6.14. Konsantrasyonun üç farklı değerleri, x , için sağ sütun da Si tabanlı ve sol sütunda Al tabanlı bileşiklerinin Co' ın LDOS' unu.

$\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{Z}'$ de Cr' un yüksek konsantrasyonları için Fermi seviyesindeki Cr çoğunluk durumları tarafından sebep olunan yüksek polarizasyondan dolayı Fermi seviyesinin aşağısında Co atomları büyük bir pik gösterir. Fe' in mevcut olduğu alaşımlarda hem $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Z}$ and $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Z}$ de Fe azınlık durumları Fermi seviyesine yakındır. Bu yüzden Co azınlık durumunun enerji aralığı daha dar olur. Özellikle yüksek Fe konsantrasyonları için bu olay çok sıktır. Fermi seviyesine yakın Co DOS' u her iki bileşik ailesinde özdeştir. Bu durum şekilde $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Z}$ için kırmızı çizgi ile ve $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Z}$ için ise siyah gölgeli çizgi ile gösterilir. Genelde

Co atomlarının spin momentinin değişimi farkı mükemmel şekilde düzenli örneklerde konsantrasyon değişimini karakterize etmek için kullanılabilir.

6.3.2. $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Z}$ Heusler Alaşımlarında Durum

Bu bölümde $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Z}$ alaışımının özelliklerini araştırıldı. Burada Z, Al, Ga, Si, Ge ve Sn elementlerini belirtir. Önceden de bahsedildiği gibi bu bileşikler $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Z}$ ailesine çok benzer özellikler gösterirler.



Şekil 6.15. $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Z}$ Heusler alaşımları için konsantrasyonun, x, fonksiyonu olarak toplam spin manyetik momentini. Siyah çizgi Slater-Pauling davranışını gösterir.

Yarı metalikliği etkileyen nispeten düşük konsantrasyonlarda bile Fe önemli bir rol oynar. Konsantrasyon ile toplam spin momentlerinin davranışını Şekil 6.15’ de çizildi. Katı siyah çizgi ideal yarı metalik ferromanyetlerin mükemmel Slater-Pauling davranışını temsil eder.

Z' nin ya Al ya da Ga olduğu durum için toplam spin momentini sadece Cr ($x=0$) içeren alaşımlarda $3 \mu_B$ ve sadece Fe ($x=1$) içeren alaşımlarda $5 \mu_B$ arasında değişir. Ga tabanlı bileşikler tam olarak katı siyah çizginin üzerine düşer ve bu yüzden bütün konsantrasyonlar için yarı metaliktir. Al tabanlı bileşikler ise sadece Fe' in ($x=0.9$ ve 1.0) çok yüksek konsantrasyonlarında tam değerden hafifçe sapar. Bu durum bir de atomik spin momentlerin ve toplam spin momentinin sunulduğu çizelge 6.6' a da görülür. $\text{Co}_2[\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}]\text{Al}$ için toplam spin moment ideal $4.6 \mu_B$ ' nin yerine $4.58 \mu_B$ ' dır ve Co_2FeAl için mükemmel değer $5 \mu_B$ ' nin yerine $4.95 \mu_B$ ' dır. Şüphesiz örgü sabitinin az artması Fermi seviyesini daha derin enerjiye iter ve yarı metaliklik bu durumlarda bile yeniden sağlanır.

Diğer taraftan $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x](\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$ durumda toplam spin momentini şekil 6.12' de gösterilen $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x](\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$ bileşimler durumuna benzer şekilde Slater Pauling davranışından kuvvetli şekilde sapar. Si' lu bileşikler hem şekil 6.12' de hem de şekil 6.15' de Ge ve Sn' lı bileşiklerden daha küçük toplam spin moment değeri göstermesi ilginçtir. Bu davranışı açıklamak için $\text{Co}_2[(\text{Cr}, \text{Mn})_{1-x}\text{Fe}_x](\text{Si}, \text{Sn})$ bileşimlerinin toplam ve atom çözücülü spin momentlerini çizelge 6.7' ye eklendi. Co_2FeSn alaşımı $5.52 \mu_B$ toplam spin momentine sahip iken Co_2FeSi alaşımı $5.28 \mu_B$ toplam spin momentine sahiptir.

Si ve Sn bileşimleri arasındaki trend karşılaştırılırsa $Z=\text{Sn}$ durumunda Mn ve Fe' in spin momentlerinin Si' lu durumdaki değerlerden daha büyük olduğuna dikkat edilmelidir. Sn elementi Si elementinden daha ağır bir elementtir ve p değerlik elektronları uzayda daha fazla genişlerler fakat bu daha büyük örgü sabitiyle telafi edilir. Daha büyük örgü sabiti Sn örgü noktasında çok daha küçük spin momentine yolaçar çünkü, daha fazla yukarı spin durumu Si' dan daha fazla doludur.

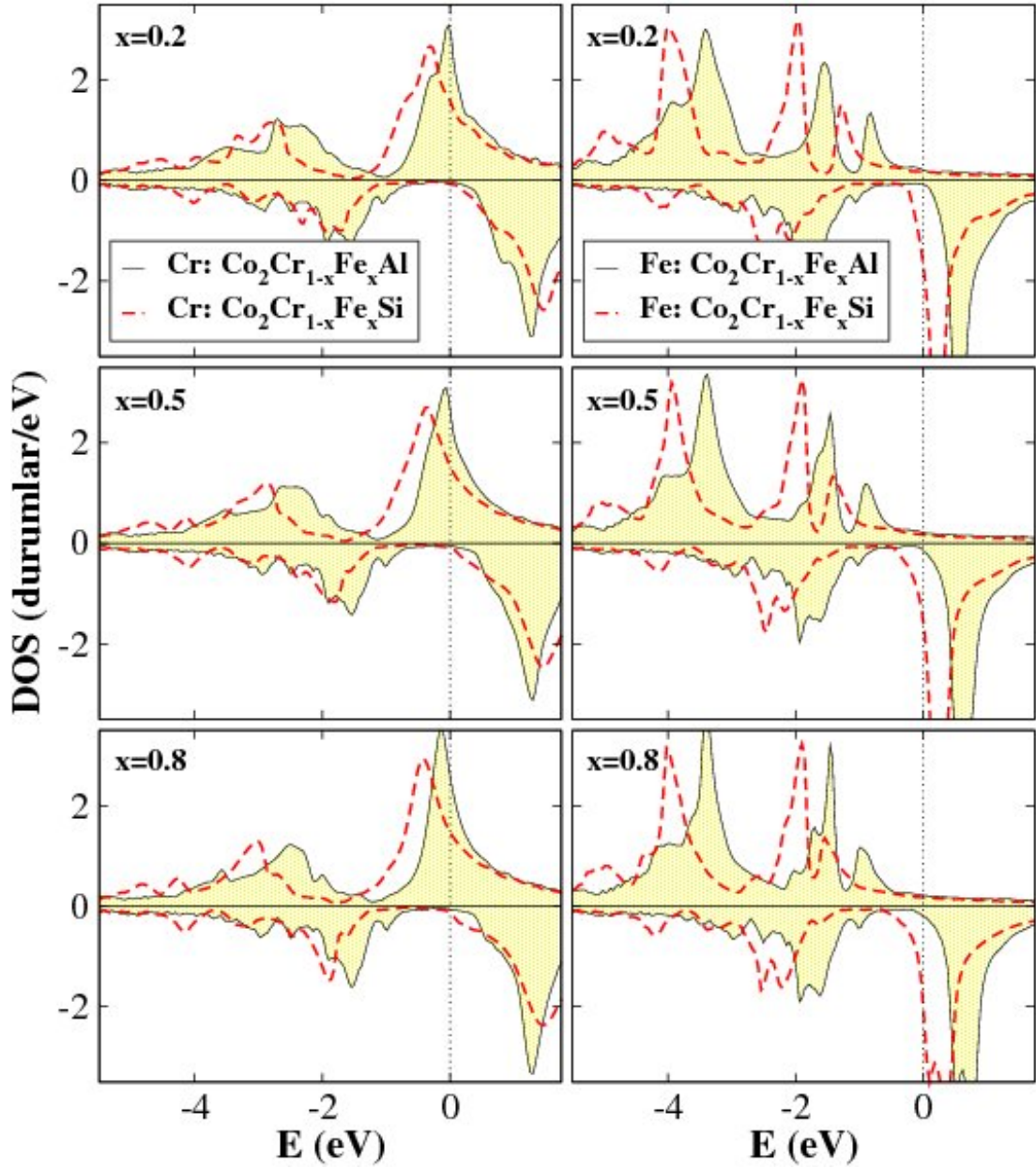
Çizelge 6.7. $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x](\text{Si}, \text{Sn})$ Heusler alaşımlarında atomik spin manyetik momentleri ve toplam spin manyetik moment değerlerinin x ile değişimi.

	$\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$					$\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$				
x	Toplam	Co	Cr	Fe	sp	Toplam	Co	Cr	Fe	sp
0.00	4.00	1.89	2.17		-0.09	4.00	1.66	2.41		-0.06
0.20	4.31	2.04	2.21	2.78	-0.08	4.40	1.89	2.49	2.89	-0.06
0.40	4.57	2.18	2.24	2.75	-0.08	4.74	2.10	2.54	2.89	-0.05
0.60	4.82	2.31	2.25	2.75	-0.07	5.04	2.30	2.60	2.90	-0.04
0.80	5.05	2.43	2.28	2.75	-0.07	5.31	2.47	2.65	2.92	-0.02
1.00	5.28	2.52		2.79	-0.06	5.52	2.61		2.92	-0.01
	$\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$					$\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$				
X	Toplam	Co	Mn	Fe	sp	Toplam	Co	Mn	Fe	sp
0.00	5.00	1.96	3.13		-0.09	5.02	1.78	3.32		-0.08
0.20	5.14	2.13	3.15	2.82	-0.08	5.20	1.98	3.38	2.91	-0.07
0.40	5.21	2.25	3.18	2.79	-0.07	5.37	2.19	3.44	2.93	-0.05
0.60	5.25	2.36	3.20	2.78	-0.05	5.47	2.36	3.45	2.93	-0.04
0.80	5.29	2.46	3.23	2.78	-0.04	5.52	2.49	3.53	2.94	-0.03
1.00	5.28	2.52		2.79	-0.03	5.52	2.61		2.92	-0.01

Örgü sabiti daha büyük olduğu için Mn ve Fe atomları Si ve Sn etrafında daha fazla boşluğa ve bu yüzden daha büyük bir Wigner-Seitz küresine sahiptir. Bu davranış atomik spin momentlerinde bir artışa ve bu yüzden daha büyük bir toplam spin momentine yol açar. Aynı durum Ge içeren bileşikler için de doğrudur.

Çalışmanın son bölümünde farklı bileşiklerdeki atomların davranışları incelenmiştir. $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Al}$ ve $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Si}$ için atomik spin momentlerini çizelge 6.6' ya dahil edildi. Konsantrasyonun 3 farklı değerinde ($x=0.2$, $x=0.5$ ve $x=0.8$) hem Al tabanlı bileşiklerin (katı siyah çizgi ile) hem de Si tabanlı bileşiklerin (kırmızı kesikli çizgi ile) sol panelde Cr çözücülü DOS' unu ve sağ panelde Fe çözücülü DOS' unu şekil 6.16' da gösterildi. Önceki bölümde belirtildiği gibi, Fe katkıladığımız zaman ekstra yüklerin hesaba katılmasıyla Co atomlarının spin momentleri oldukça artar. Diğer taraftan Cr ve Fe atomları bütün konsantrasyon değerlerinde oldukça sabit bir spin momentine sahiptir. Cr atomu Al tabanlı bileşikte

1.5 μ_B civarında bir spin momentine ve daha ağır Si tabanlı bileşikte 2.2 μ_B civarında bir spin momentine sahiptir.



Şekil 6.16. Konsantrasyonun üç farklı değerleri, x , için $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Al}$ ve $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Si}$ bileşimleri durumunda sağ sütun da Cr çözücülü durum yoğunlukları ve sol sütunda Fe çözücülü durum yoğunlukları.

Diğer taraftan Si tabanlı bileşikdeki Fe, Al tabanlı bileşikdeki Fe' e göre artık spin momentini artıramaz ve enerji aralığının yukarısındaki azınlık durumlarının çok az bir kısmı doludur. Bu yüzden Fe' in spin momentini Al bileşiklerden ziyade daha ağır Si' lu bileşiklerde daha küçüktür. Fe' in spin momentinin küçük değerde olması

yarı-metalik kalması için Fe ve Si (yada Ge, Sn) içeren bileşiklerin başarısızlığının ana sebebidir.

Bu bölümde önceki parağraftaki tartışma şekil 6.16' daki atom çözücülü DOS üzerinde direkt olarak belirtilir. $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{Al}$ alaşımında Cr konsantrasyonu arttığı zaman Fermi seviyesi pikin maksimumunun aşağısındadır ve maksimum pike doğru kayar. $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Al}$ alaşımındaki Cr elementi $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{Al}$ alaşımındaki durumun aksine yukarı spin durumlarının pikinin maksimumunda tam olarak Fermi seviyesine çivilenmiş olan DOS' un beklenen bir biçimine sahiptir. Al yerine Si yerleştirilmesi ekstra elektronlar sağlar ve çoğunluk durumları katı (rigid) band modelindeki gibi azınlık durumlarının benzer hareketine eşlik eden daha derin enerjilere itilir. Fakat bu kayma yarı-metalikliğin kaybolmasına yol açmak için yeterince kuvvetli değildir ve Fermi seviyesi enerji aralığının daha yüksek enerjilerinin kenarına yerleşir. Si tabanlı alaşım için bu özellikler son zamanlarda Chen ve meslekdaşları tarafından çalışılan mükemmel Co_2CrSi ' un özelliklerine benzerdir [27]. Diğer taraftan Fe çoğunluk durumları daha derin enerjidedir (Fe elementi Cr' dan daha fazla iki elektrona sahiptir) ve Al tabanlı bileşikler için Fermi seviyesi çok düşük çoğunluk DOS' unun bir bölgesine karşılık gelen azınlık enerji aralığının daha yüksek enerji kenarına düşer. Al' dan bir değerlik elektronu daha fazla olan Si' a geçtiğimiz zaman Fermi seviyesinin yukarısındaki dolu olmayan durumlar ekstra yükü soğuramaz ve ekstra elektron Fermi seviyesinin daha yukarısındaki durumlara yerleşmek için daha çok enerjiye ihtiyaç olur. Bu yüzden sistem azınlık durumlarına yerleşmeyi ve yarı-metalikliğini kaybetmeyi tercih eder.

7. Sonuçlar

Bu tezde yarı-metalik ferromanyetik Heusler alaşımların manyetik özellikleri üzerinde katkılama ve düzensizliğin bir *ab initio* çalışması sunuldu. Hesaplamalar FPLO koduna eklenen CPA kullanılmasıyla yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde yapıldı.

Azınlık spin bandında yarı iletken davranış ve çoğunluk spin bandında metalik davranış gösteren yarı-metalik ferromanyetler spintronik (magneto-elektronik) alanındaki uygulamalar için çok ilginçtir. Yarı-metalik ferromanyetler Fermi seviyesinde %100 spin polarizasyonu gösterdikleri için spintronik cihazların verimliliğini maksimum yapabilirler. Bu sebepten dolayı yarı-metalik ferromanyetler yarı-metalik enerji aralığı meydana getiren mekanizmayı anlamak için ve bir de mekanizmanın yarı-metalik enerji aralığını yıkabileceğini geniş şekilde açıklamaya çalışır.

L_{21} yapısında kristalleşen tam Heusler alaşımlar X_2YZ formülü ile belirtilir. Burada X ve Y geçiş elementleridir ve Z ise bir sp elementidir. İki X-atomundan birinin yeri boş kalırsa XYZ formülü ile belirtilen yarı Heusler alaşımları karakterize eden $C1_b$ yapısını elde edilir. Yarı ve tam Heusler alaşımlarındaki enerji aralığı bağlı ve bağımsız hibritleri veren iki geçiş metalinin d-orbitallerinin hibritleşmesinin sonucu olarak oluşur. Azınlık bandında bağlı ve bağımsız hibritler arasında bir enerji aralığı mevcuttur. Yarı-metalik Heusler alaşımların temel karakteristliği 5. bölümde türetilen kurala göre tam bir manyetik moment değerine sahip olmasıdır.

Co ve Mn içeren Heusler alaşımlar spintronikte ileri uygulamalar için en yoğun şekilde çalışılan yarı metalik ferromanyetler arasında olmasından dolayı bu tezde ilk olarak Co_2MnSi , Co_2MnGe ve Co_2MnSn tam Heusler alaşımlarının manyetik özellikleri üzerinde katkılama ve düzensizliğin etkisi incelendi. Mn' nın yerine Cr ve Fe yerleştirilmesiyle simüle edilen katkılamanın tamamı yarı metalikliği korur. Katkılamanın etkisi Co_2MnSi durumunda en büyük etkiye sahip olan Fermi seviyesinin pozisyonuna açıkça bağlıdır. Co_2MnSi durumunda Fermi seviyesi azınlık spin aralığının kenarına yakındır.

Diğer taraftan Mn ve sp atomları arasındaki düzensizlik Sn gibi ağır sp atomları için çok daha önemlidir. Çalışılan bileşiklerin yarı metalik özellikleri üzerinde hem katkılama hem de düzensizlik oldukça az etkiye sahiptir. Çalışılan bileşikler yüksek spin polarizasyonunu korur. Bu yüzden yarı metaliklik bu alaşımların sağlam bir özelliğidir. Co_2MnGe da yarı metaliklik diğer iki bileşikten daha kararlı olduğu görülür.

Co_2MnAl ve Co_2MnGa yarı metalik Heusler alaşımlarında katkılama ve düzensizlik durumunu kapsamayı için tam Heusler alaşımlarında çalışmamızı genişletiriz. Bu alaşımlar gerçek bir aralığın yerine çok küçük azınlık durum yoğunluklarının bir bölgesini gösterir. Mn' nin yerine Cr ve Fe eklenmesiyle simule edilen katkılama Co_2MnAl için yarı metalikliği koruduğunu gösterirken, Co_2MnGa bileşiklerinde sapma gösterir. Cr katkıları olağandışı bir davranış gösterir. Cr katkıların spin momentleri Co_2MnZ ($Z=\text{Si, Ge, Sn}$)' nin aksine (Co_2MnZ ($Z=\text{Si, Ge, Sn}$) durumunda Cr katkıların spin momentleri hemen hemen sabit), Cr atomlarının konsantrasyonu ile hemen hemen doğrusal olarak artar. Bu davranış çoğunluk e_g elektronlarına göre çoğunluk t_{2g} d elektronlarının durumuna atfedilir.

Düzensizlik meydana geldiği zaman hem Co_2MnAl hem de Co_2MnGa alaşımlarında artık yarı metaliklik korunmaz. Başka şekilde ifade edersek ya Mn ya da sp atomunun artmasıyla verilen konsantrasyon değerleri için simule edilen düzensizlik mükemmel bileşiklerin hemen hemen mükemmel spin polarizasyonunu tamamıyla ortadan kaldırır.

Yapılan çalışmalar sonucunda Co_2MnAl ve Co_2MnGa bileşiklerin pratik spintronik uygulamalar için Co_2MnSi , Co_2MnGe ve Co_2MnSn alaşımlarından daha az uygun olduğu görüldü.

Al, Ga, Si, Ge yada Sn elementlerinden birisi olan, Z, sp atomu ve Cr, Mn ya da Fe olan Y, Y^* daha düşük değerlikli geçiş metalleri ile $\text{Co}_2[Y_{1-x}Y_x^*]Z$ dörtlü bileşimlerini çalışılarak Co_2MnZ bileşimlerindeki katkılama ve düzensizlik üzerindeki çalışmamızla bu tezi tamamladık. Hem Y hem de Z elemanları değiştiği için bu tez bu bileşimlerin manyetik ve elektronik özelliklerine evrensel bir bakış

açısı verir. Bu bileşimlerin en önemli özelliği Fermi seviyesinde yukarı-spin durum yoğunluklarının yüksek değeri ile birleşen yarı-metalikliğidir. Kusurların, arayüzeylerin oluşumu yada sıcaklığa bağlı meydana gelen elektronik uyarılmalardan (temperature-driven phenomena) dolayı yarı-metalik karakter kaybolduğu zaman bile bu özellik cihazların iyi işlemesine yol açabilir. Fermi seviyesinde çoğunluk dolu durumlarının yüksek değerleri yüksek konsantrasyonlarda Cr' un varlığıyla sağlanır. Halbuki yarı metalikliğin yıkılmasının en hassas faktörü bileşiklerdeki Si (Ge yada Sn) ve Fe' in eş zamanlı varlığıdır. Bizim çalışmalarımız gösteriyor ki Fermi enerjisindeki çoğunluk durum yoğunluğunun yüksek değerleri yüksek konsantrasyonlarda Cr atomları ile sağlanır. Buna karşın yarı-metalikliği yok etmenin tek yolu Fe ve Si (Ge yada Sn) atomlarının eş zamanlı olarak bileşik içerisinde bulunmasıyla sağlanır. Ayrıca, Fe' in yokluğunda Cr yada Mn'ın varlığı daha büyük azınlık band aralıklarından ve böylece enerji aralığının içindeki durumları etkileyen olguya göre daha kararlı yarı-metaliklikten sorumludur.

Kısaca özetlersek bizim sonuçlarımız gerçeğe uygun uygulamalar için en uygun bileşimin sp atomunun türüne bakılmaksızın $x > 0.5$ ' lı $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{Z}$ ailelerine ait olanlardan birisi olduğunu ortaya koydu. Çünkü bu alaşımlar büyük yarı-metalik band aralıkları ve Fermi seviyesinde yüksek çoğunluk DOS değerlerini birleştirirler. Diğer taraftan Fe' in varlığında Fermi seviyesindeki çoğunluk durum yoğunlukları oldukça düşer ve Fe Si kolonuna ait bir element ile birleştiği zaman yarı-metalikliği yıkabilir.

KAYNAKLAR

- [1] F. Heusler. Verh. Dtsch. Phys. Ges., 5:219, (1903).
- [2] I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma. Rev. Mod. Phys., 76:323, (2004)
- [3] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. Von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, and D.M. Treger. Science, 294:1488, (2001).
- [4] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, and K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett., 50:2024, (1983).
- [5] P. J. Webster, J. Phys. Chem. Solids 32, 1221, (1971)
- [6] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 2152, (1995)
- [7] S. Fujii, S. Sugimura, S. Ishida, and S. Asano, J. Phys.: Condens. Matter 2, 8583, (1990).
- [8] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B66, 094421, (2002).
- [9] I. Galanakis, N. Papanikolaou, and P.H. Dederichs. Phys. Rev. B, 66, 174429, (2002).
- [10] M. P. Raphael et al., Appl. Phys. Lett. 79, 4396, (2001)
- [11] A. Bergmann, J. Grabis, B. P. Toperverg, V. Leiner, M. Wolff, H. Zabel, and K. Westerholt, Phys. Rev. B, 72,214403, (2005).
- [12] S. Kammerer, A. Thomas, A. Hütten, and G. Reiss, Appl. Phys. Lett. 85, 79, (2004)
- [13] J. Schmalhorst, S. Kammerer, M. Sacher, G. Reiss, A. Hütten, and A. Scholl, Phys. Rev. B 70, 024426, (2004).
- [14] Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 44, L1100, (2005)
- [15] X. Y. Dong, C. Adelman, J. Q. Xie, C. J. Palmström, X. Lou, J. Strand, P. A. Crowell, J. P. Barnes, and A. K. Petford-Long, Appl. Phys. Lett., 86, 102107 (2005)
- [16] M. Kallmayer, H. J. Elmers, B. Balke, S. Wurmehl, F. Emmerling, G. H. Fecher, and C. Felser, J. Phys. D 39, 786 (2006)
- [17] F.Y. Yang et al., Phys. Rev. B 65, 174410 (2002)
- [18] B. Ravel, M. P. Raphael, V. G. Harris, and Q. Huang, Phys. Rev. B 65, 184431 (2002);
- [19] T. Ambrose, J. J. Krebs, and G. A. Prinz, Appl. Phys. Lett., 76, 3280 (2000)

- [20] W. H. Wang et al., Phys. Rev. B 71, 144416 (2005);
- [21] R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, R. Kainuma, A. Fujita, K. Fukamichi, K. Ishida, and A. Sakuma, , Appl. Phys. Lett., 85, 2011 (2004);
- [22] L. Ritchie et al., Phys. Rev. B 68, 104430 (2003)
- [23] M. P. Raphael et al., Phys. Rev. **66**, 104429 (2002).
- [24] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y. K. Takahashi, and K. Hono, Appl. Phys. Lett., 88, 222504 (2006)
- [25] D. Ebke, J. Schmalhorst, N. -N. Liu, A. Thomas, G. Reiss, and A. Hütten, Appl. Phys. Lett., 89, 162506 (2006)
- [26] N. Tezuka, N. Ikeda, A. Miyazaki, S. Sugimoto, M. Kikuchi, and K. Inomata, Appl. Phys. Lett., 89, 112514 (2006)
- [27] X. -Q. Chen, R. Podloucky, and P. Rogl, J. Appl. Phys. 100, 113901 (2006)
- [28] I. Galanakis. J. Phys.: Condens. Matter, 14:6329 (2002).
- [29] K. Nagao, Y. Miura, and M. Shirai., Phys. Rev. 73, 104447 (2006)
- [30] I. Galanakis. J. Phys.: Condens. Matter, 16, 8007 (2004).
- [31] S. J. Hashemifar, P. Kratzer, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 94, 096402 (2005)
- [32] L. Chioncel, E. Arrigoni, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. Lett. 96, 137203 (2006)
- [33] L. Chioncel, M. I. Katsnelson, R. A. de Groot, and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. Lett. 68, 144425 (2003)
- [34] M. Lezaic, Ph. Mavropoulos, J. Enkovaara, G. Bihlmayer, and S. Blügel, Phys. Rev. Lett. 97, 026404 (2006)
- [35] R. Skomski and P. A. Dowben, Europhys. Lett. 58, 544 (2002)
- [36] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett. 69, 094423 (2004)
- [37] I. Galanakis, Phys. Rev. B. 71, 012413 (2005)
- [38] T. Block, M. J. Carey, B. A. Gurney, and O. Jepsen, Phys. Rev. B. 70, 205114 (2004)

- [39] E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, P. Bruno, and I. Galanakis, Phys. Rev. B. 72, 184415 (2005)
- [40] Y. Kurtulus, R. Dronskowski, G. D. Samolyuk, and V. P. Antropov, Phys. Rev. B. 71 014425 (2005)
- [41] I. Galanakis. J. Phys.: Condens. Matter, 16, 3089 (2004).
- [42] V. N. Antonov, H. A. Dürr, Yu. Kucherenko, L. V. Bekenov, and A. N. Yaresko, Phys. Rev. B. 72 054441 (2005)
- [43] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, Phys. Rev. B. 69, 144413 (2004)
- [44] B. Balke, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, C. Felser, K. Kobayashi, E. Ikenaga, J. -J. Kim, and S. Ueda, Phys. Rev. B. 74 104405 (2006)
- [45] H. M. Kandpal, G. H. Fecher, C. Felser, and G. Schönhense, Phys. Rev. B. 73 094422 (2006)
- [46] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, and H. -J. Lin, Appl. Phys. Lett. 88, 032503 (2006)
- [47] A. D. Rata, H. Braak, D. E. Bürgler, S. Cramm, and C. M. Schneider, Eur. Phys. J. B. 52, 445 (2006)
- [48] M. Kallmayer, H. Schneider, G. Jakob, H. J. Elmers, K. Kroth, H. C. Kandpal, U. Stumm, and S. Cramm, Appl. Phys. Lett. 88, 072506 (2006)
- [49] K. Kobayashi, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Ishida, T. Oyamada, A. Fujita, and K. Fukamichi, Appl. Phys. Lett. 85, 4684 (2004)
- [50] R. Y. Umetsu et al., Phys. Rev. B. 72, 214412 (2005)
- [51] T. Marukame, T. Ishikawa, K. -I. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. 88, 262503 (2006)
- [52] T. Marukame, T. Kasahara, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 44, L521 (2005)
- [53] R. Kelekar and B. M. Klemens, Appl. Phys. Lett. 86, 232501 (2005)
- [54] S. Datta and B. Das. Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990)
- [55] K.A. Killian and R.H. Victoria. J. Appl. Phys. 87, 7064 (2000)
- [56] C.T. Tanaka, J. Nowak, and J.S. Moodera. J. Appl. Phys. 86, 6239 (1999)
- [57] J.A. Caballero, Y.D. Park, J.R. Childress, J. Bass, W.-C. Chiang, A.C. Reilly, W.P. Pratt Jr., and F. Petro_. J. Vac. Sci. Technol. A, 16, 1801 (1998).

- [58] J. R. Oppenheimer, M. Born, "Zur Quantentheorie der Molekeln", Ann Phys.,84: 457 (1927)
- [59] 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)
- [60] V. Fock, Z. Phys, 61:126-148 (1930)
- [61] J. C. Slater, Phys. Rev., 35:210-211 (1930)
- [62] E. Fermi, "A statistical method for determining some properties of the atom", Rend. Accad., 6: 602-607 (1927)
- [63] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields", Proc. Cam. Phil. Soc., 23:542-550 (1927)
- [64] 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)
- [65] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press (1989)
- [66] R. G. Jones and O. Gunnarson, The Density-Functional Formalism, its Applications and Prospects. Rev. Mod. Phys., 61: 689-746, (1989)
- [67] E. H. Lieb, Thomas-Fermi and Related Theories of Atoms and Molecules Rev. Mod. Phys., 53: 603-641, (1981)
- [68] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136 , B864 (1964)
- [69] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [70] P. Ziesche and H. Eschrig, Elektronik Structures of Solids, Akademie Verlag, Berlin (1991)
- [71] P. Fulde, Electron Correlations in Molecules and Solids, Springer (1995)
- [72] K. Koepernik and H. Eschrig, Phys Rev. B, 59: 1743 (1999)
- [73] R. Richter, H. Eschrig and B. Velicky, J.Phys F, 17: 351 (1987)
- [74] K. Koepernik, B. Velicky, R. Hayn and H. Eschrig, Phys Rev. B, 55: 5717 (1997)
- [75] K. Koepernik, B. Velicky, R. Hayn and H. Eschrig, Phys Rev. B, 58: 6944 (1998)
- [76] E. H. Lieb. Density Functionals for Coulomb Systems. *Int. J. of Quant. Chem.*, 24 (3):243, Mar. (1983).

- [77] H. Eschrig, M. Richter and I. Opahle, Chapter 12 in the *Relativistic Electronic Structure Theory-Part II: Applications*, ed by P. Schwerdtfeger (Elsevier Amsterdam 2004), pp. 723-776
- [78] P. Soven, *Phys Rev.*, 156: 809 (1967)
- [79] D. W. Taylor, *Phys Rev.*, 156: 1017 (1967)
- [80] B. Velicky, S. Kirkpatrick and H. Ehrenreich, *Phys Rev.*, 175: 747 (1968)
- [81] G. M. Stocks, W. M. Temmerman and B. L. Gyorffy, *Phys Rev. Lett.*, 41: 339 (1978)
- [82] M. Schröter et al. , *Phys Rev. B*, 52: 188 (1995)
- [83] H. H. Potter, *Proc. Phys. Soc.*, 41 135 (1929)
- [84] A. J. Bradley and J. W. Rodgers, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 144 340 (1934)
- [85] O. Heusler, *AnnIn Physik.* 19 155 (1934)
- [86] H. Itoh, T. Nakamichi, Y. Yamaguchi, and N. Kazama, *Trans. Jpn. Inst. Met.* 24 265 (1983).
- [87] K. H. J. Buschow and P. G. van Engen, *J. Mag. Magn. Mater.* 25 90 (1981).
- [88] G. B. Johnston and E. O. Hall, *J. Phys. Chem. Solids* 29 193 (1968).
- [89] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements, Part 2*, edited by H. P. J. Wijn, *Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 19/c* (Springer, Berlin, 1988), pp. 75-184.
- [90] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, and K.-U. Neumann in *Magnetic Properties of Metals*, *Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 32/c*, ed by H. P. J. Wijn, (Springer, Berlin 2001) pp 64-414
- [91] J. Pierre, R. V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M. A. Kouacou, I. Karla, R. Currat and E. Lelièvre-Berna, *J. Alloys Comp.* 262-263 101 (1997).
- [92] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R.V. Skolozdra, and M.A. Kouacou, *J. Phys.: Con-dens. Matter* 10 1013 (1998)
- [93] J. Tobola and J. Pierre, *J. of Alloys and Comp.* 296 243 (2000);
- [94] J. Tobola, S. Kaprzyk and P. Pecher, *Phys. Stat. Sol. (b)*: 236 531 (2002).
- [95] R. Weht and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* 60, 13006(1999).

- [96] S. Ishida, Y. Kubo, J. Ishida, and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. 48 814 (1980).
- [97] S. Ishida, J. Ishida, S. Asano, and J. Yamashita, J. Phys. Soc. Jpn. 45 1239 (1978).
- [98] J. Kübler, A. R. Williams, and C. B. Sommers, Phys. Rev. B 28, 1745(1983).
- [99] P. J. Webster and M. R. I. Ramadan, J. Mag. Magn. Mater. 13 301 (1979).
- [100] P. J. Webster and M. R. I. Ramadan, J. Mag. Magn. Mater. 20 271 (1980).
- [101] Y. Noda and Y. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn. 40 690 (1976).
- [102] P. Webster, J. Appl. Phys. 52 2040 (1981).
- [103] C. Zener, Phys. Rev. B. 81 440 (1953).
- [104] C. C. M. Campbell, J. Phys. F, 5 1931 (1975).
- [105] Le D. Khoi, P. Veillet and I. A. Campbell, J. Phys. F, 8 1811 (1978).
- [106] E. Zukowski, A. Andrejczuk, L. Dobrzyński, M. J. Cooper, M. A. G. Dixon, S. Gardelis, P. K. Lawson, T. Buslaps, S. Kaprzyk, K-U. Neumann and K. R. A. Ziebeck, J. Phys.: Condens. Matter 9 10993 (1997).
- [107] A. Deb, N. Hiraoka, M. Itou, Y. Sakurai, M. Onodera and N. Sakai, Phys. Rev. B 63, 205115 (2001).
- [108] E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii and P. Bruno, Phys. Rev. B 77, 064417 (2008).
- [109] A. Morris, The Physical Properties of Magnetism (IEEE Press: Newyork, 2001) pp.46-75, pp 259-321, pp. 432-482.
- [110] A. Ahoroni, Introduction to the Theory of Ferromagnetism (Oxford University Press: Newyork, 2000) pp.1-60.
- [111] D.Jiles, Introduction to Magnetism and Magnetic Materials (Chapman and Hall: Newyork, 1991) pp.107-144.
- [112] E. H. Kim, H. S. Lee, B. K. Kwak and B-K. Kim, J. Mag. Magn. Mater. 289, 328 (2005).
- [113] J. de Boeck, W. van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessein, and G. Borghs. Semicond. Sci. Tech., 17:342, (2002)
- [114] S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo and J. Ishida, J. Phys. F: Met. Phys 12, 1111 (1982)

- [115] R. J. Soulen Jr., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry and J. M. D. Coey, *Science* 282, 85 (1998)
- [116] A. Stroppa, S. Picozzi, A. Continenza, and A.J. Freeman. *Phys. Rev. B*. 68, 155203 (2003).
- [117] H. Akai. *Phys. Rev. Lett.* 81, 3002 (1998).
- [118] H Akinaga, T. Manago, and M. Shiria, *Jpn. J. Appl Phys.* 39, L1118 (2000).
- [119] C. Fang, G. A. Wings, and R. A. Groot, *Journal of Applied Physics.* 91, 8340 (2002).
- [120] S. Myers, Ch. 10 *The Solid State: A Molecular View of Gems and Minerals: The Science in Context*. Retrieved 14:28, April 20, 2006 from <http://www.wwnorton.com/chemistry/overview/ch10.htm>.
- [121] K. Ono, J. Okabayashi, M. Mizuguchi, M. Oshima, A. Fujimori, and H. Akinaga, *Journal of Applied Physics.* 91, 8088 (2002).
- [122] I. Galanakis, N. Papanikolaou, and P.H. Dederichs. *Phys. Rev. B*, 66:134428, (2002).
- [123] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. S. Claydon, Y. B. Xu, and G. van der Laan, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 10, 93 (2006)
- [124] J. Kübler *Physica B.* 127, 257 (1984).
- [125] I. Galanakis, *Phys. Rev. B*, 66:012406 (2002).
- [126] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, (1996)
- [127] M.M. Kirillova, A.A. Makhnev, E.I. Shreder, V.P. Dyakina, and N.B. Gorina. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 187:231, 1995.
- [128] D. Brown, M.D. Crapper, K.H. Bedwell, M.T. Butterfield, S.J. Guilfoyle, A.E.R. Malins, , and M. Petty. *Phys. Rev. B*, 57:1563, 1998
- [129] R.A. Dunlap and D.F. Jones. *Phys. Rev. B*, 26:6013, 1982
- [130] S.A. Wolf and D.M. Treger. *IEEE Transactions on Magnetism*, 36(5), 2748, (2000).
- [131] G. Prinz, *Science*, 282:1660, (1998).
- [132] M. N. Baibich et al, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1998).
- [133] S. Das Sarma , J. Fabian, X. Hu and I. Zutic *IEEE Transactions on Magnetism*, 36(5), 2821, (2000).

- [134] D. Loss and D. P. DiVincenzo, Physical Review A 57, 120 (1998).
- [135] X. Huang, A. Makmal, J. Chelikowsky and L. Kronik, Phys. Rev. Lett. 94, 236801 (2005).
- [136] P. G. Van Engen et al., Appl. Phys. Lett. 42, 202 (1983).
- [137] I. Galanakis, Ph. Mavrapoulus, and P. H. Dederichs, J. Phys.D, 39:765 (2006).

ÖZGEÇMİŞ

Kemal ÖZDOĞAN 05.03.1977 yılında Trabzon ilinin Araklı ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul’ da tamamladı. 1996 yılında girdiği Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünden 2000 yılında lisans derecesi ile bölüm birincisi olarak mezun oldu. 2000–2001 Eğitim- Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi yabancı diller bölümünü ingilizce hazırlık sınıfını başarı ile bitirdi. 2001-2002 Eğitim-Öğretim yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisans programına başladı ve araştırma görevlisi olarak atandı. 2003-2004 Eğitim-Öğretim yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisans programını tamamladı. Daha sonra 2004-2005 Eğitim-Öğretim yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında doktora programına başladı.