

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**YENİ MANYETİK ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLARIN
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİNE DAYALI
ab-initio METODU İLE TASARLANMASI: Ni-Fe-Ga**

DOKTORA TEZİ

CENGİZ SOYKAN

DENİZLİ, NİSAN - 2014

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**



**YENİ MANYETİK ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLARIN
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİNE DAYALI
ab-initio METODU İLE TASARLANMASI: Ni-Fe-Ga**

DOKTORA TEZİ

CENGİZ SOYKAN

DENİZLİ, NİSAN - 2014

KABUL VE ONAY SAYFASI

Cengiz SOYKAN tarafından hazırlanan “Yeni Manyetik Şekil Hafızalı Alaşımların Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine Dayalı *ab-initio* Metodu ile Tasarlanması: Ni-Fe-Ga” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 25.04.2014 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART (PAÜ)



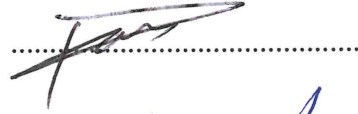
Üye
Prof. Dr. Muzaffer TOPÇU (PAÜ)



Üye
Prof. Dr. Orhan KARABULUT (PAÜ)



Üye
Doç. Dr. Cem SEVİK (ANADOLUÜ)



Üye
Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART (PAÜ)



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04/06/2014 tarih ve .24/20..... sayılı kararıyla onaylanmıştır..



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez alışması Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2011FBE077 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.


Cengiz SOYKAN

ÖZET

YENİ MANYETİK ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLARIN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİNE DAYALI *ab-initio* METODU İLE

TASARLANMASI: Ni-Fe-Ga

DOKTORA TEZİ

CENGİZ SOYKAN

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: Doç. Dr. SEVGİ ÖZDEMİR KART)

DENİZLİ, NİSAN - 2014

Manyetik şekil hafızalı alaşımlar (MSMA) manyetik alan uygulandığında, tersinir yapısal faz dönüşümü gerçekleştiren akıllı malzemelerdir. Deneysel olarak en çok çalışılmış prototip bir malzeme olan Ni₂MnGa yüksek sıcaklık kübik fazından düşük sıcaklık tetragonal ve/veya ortorombik fazına dönüşmesi, martensit faz geçişi ile olur. Ni-Mn-Ga alaşımlarının çok kırılğan olması uygulamada kullanışsız hale getirir. Son zamanlarda, pratikte kırılğanlığı iyileştiren ferromanyetik SMA'nın geliştirilmesi için Ni-Fe-Ga alaşımları aday olarak önerilmiştir. Martensit faz dönüşümlerini kontrol eden fiziksel özellikleri anlamayı amaç edinen birçok deneysel çalışma yapılmış olmasına rağmen, Ni-Fe-Ga alaşımlarının *ab-initio* hesapları çok fazla ilgi görmemiştir. Bu tezde, austenitik ve martensit fazlarındaki Ni₂FeGa MSMA'ların yapısal, manyetik, elektronik ve mekanik özelliklerini araştırmak için yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı spin yönelimli enerji hesapları serisi gerçekleştirilmiştir. İlave olarak, stokiyometrik olmayan Ni-Fe-Ga MSMA'ları tasarlandı ve bunların durum denklem (EoS) parametreleri tahmin edildi. L2₁ austenitik fazı $a = 5.76 \text{ \AA}$ 'da yarı kararlı, tetragonal NM ve monoklinik 5M martensit yapıları ise sırasıyla $c/a = 1.33$ ve $c/a = 0.99$ 'da kararlı olduğu belirlenmiştir. Martensit yapıya faz geçişi esnasında, Ni'den Fe'e elektron transfer olması, Ni'nin manyetik momentinde artış, Fe'kinde azalma ile doğrulanmıştır. Martensit faz dönüşümleri sırasında son yapıyı kararlı duruma getiren ayırte diledilir farklılıkların azınlık spin durumlarından oluştuğunu parçalı durumlar yoğunluğu analizleri göstermiştir. Austenitik fazın tetragonal kesme sabiti C' yumuşaması, martensit yapıya faz dönüşümünü kolaylaştırdığının bir işaretidir. Bu çalışmada elde edilen bulguların diğer hesaplar ve deney sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

ANAHTAR KELİMELEER: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Manyetik Şekil Hafıza Alaşımları, Manyetik Faz Geçişi, Elastik Sabitleri, Manyetik Momentler, Durum Yoğunluğu, Stokiyometrik ve Stokiyometrik Olmayan Alaşımlar.

ABSTRACT

DESINGING NEW MAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOYS BY USING *ab-initio* METHOD BASED ON DENSITY FUNCTIONAL

THEORY: Ni-Fe-Ga

Ph.D THESIS

CENGİZ SOYKAN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: Assoc. Prof. Dr. SEVGİ ÖZDEMİR KART)

DENİZLİ, APRIL 2014

Magnetic shape memory alloys (MSMA's) are the smart materials which can undergo a reversible structural phase transition when a magnetic field is applied. The experimentally most studied MSMA, Ni₂MnGa being a prototypical material, undergoes a martensitic phase transition from a high temperature cubic phase to a low temperature tetragonal and/or orthorhombic phase. However, the high brittleness of Ni-Mn-Ga alloys make them practically unuseful. Recently, Ni-Fe-Ga alloys have been suggested to be developed as a candidate for ferromagnetic SMA's which show practically attractive characteristic improving the ductility. Although many experimental studies aiming to understand the physical properties governing the martensitic phase transition have been performed the *ab-initio* calculations have taken little interest in Ni-Fe-Ga alloys. In this thesis, a series of spin polarized energy calculations based on density functional theory (DFT) have been carried out to investigate the structural, magnetic, electronic and mechanical properties of Ni₂FeGa MSMA's in the austenitic and martensitic phases. Moreover, nonstoichiometric Ni-Fe-Ga MSMA's have been designed and their equation of state (EoS) parameters have been predicted. We report that L2₁ austenitic phase is metastable at $a = 5.76 \text{ \AA}$, the NM tetragonal and 5M monoclinic martensitic structures are stable at $c/a = 1.33$ and $c/a = 0.99$, respectively. That the electron shifting from Ni to Fe site during phase transformation to martensite is confirmed by the increment in the magnetic moment of Ni, while decrement in that of Fe. The analysis of the partial density of states show that some distinguishable differences in the minority spin states occur upon martensitic phase transformation, leading to stabilize the final structure. The soft tetragonal shear constant C' of the austenitic phase designate the ease of the phase transition into martensitic structure. It is shown that the results calculated in this study are in good agreement with the previous calculations and the available experiments.

KEYWORDS: Density Functional Theory, Magnetic Shape Memory Alloys, Magnetic Phase Transition, Elastic Stiffness Coefficient, Magnetic Moment, Density of State, Stoichiometric and Non-stoichiometric Alloys.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	8
2.1 Şekil Hafızalı Alaşımlar	8
2.1.1 Şekil Hafıza Etkisi	11
2.1.2 Bain Dönüşümü	15
2.1.3 Manyetik Şekil Hafıza Etkisi	17
2.1.4 Ni ₂ FeGa Heusler Alaşımlarının Deneysel Özellikleri	22
2.2 Simülasyon ve Hesaplama Yöntemleri	25
2.2.1 Çok Cisim Problemi	31
2.2.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	33
2.2.3 Hartree-Fock Yaklaşımı	34
2.2.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	39
2.2.4.1 Hohenberg–Kohn Teoremleri	40
2.2.4.1.1 Teorem 1	40
2.2.4.1.2 Teorem 2	40
2.2.4.2 Kohn–Sham Yaklaşımı	42
2.2.4.3 Değiş–Tokuş Korelasyon Yaklaşımı	44
2.2.4.3.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı	45
2.2.4.3.2 Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı	48
2.2.4.3.2.1 Meta-GGA Fonksiyonelleri	49
2.2.4.3.2.2 Hibrit-GGA Fonksiyonelleri	50
2.2.4.4 Düzlem Dalgalar ve Brillouin Bölgesi	52
2.2.4.5 Pseudopotansiyel Yöntemi	57
2.2.4.6 İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga Yöntemi	60
2.2.5 Spin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	61
3. YÖNTEM	70
3.1 Stokiyometrik Kristal Yapılar	70
3.1.1 Austenitik Kübik L2 ₁ Yapısı	71
3.1.2 Modüle Olmayan Tetragonal NM Yapı	72
3.1.3 5M Modülasyonlu Ortorombik Kristal Yapı	73
3.2 Durum Denklemleri	76
3.2.1 Birch–Murnaghan Durum Denklemi	76
3.2.2 Rose–Vinet Üstel Durum Denklemi	77
3.2.3 Poirier–Tarantola Durum Denklemi	78
3.3 Elastik Sabitleri	79
3.4 Stokiyometrik Olmayan Kristal Yapılar	85
3.5 Hesaplama Yöntemi	88

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	93
4.1 Stokiyometrik Kristal Yapılar	93
4.1.1 Ni ₂ FeGa MSMA'nın Yapısal Özellikleri	93
4.1.2 Ni ₂ FeGa MSMA'nın Manyetik Özellikleri	99
4.1.3 Ni ₂ FeGa MSMA'nın Elektronik Özellikleri.....	100
4.1.4 Ni ₂ FeGa MSMA'nın Mekanik Özellikleri	108
4.2 Stokiyometrik Olmayan Kristal Yapılar	113
5. SONUÇ	119
6. KAYNAKLAR.....	122
7. ÖZGEÇMİŞ.....	131

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Austenitik ve martensit faz serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi (Nishiyama 1978).....	10
Şekil 2.2: Martensitik faz dönüşümü histerisiz eğrisi.....	11
Şekil 2.3: Zor (σ), zorlanma (ϵ) ve sıcaklığa (T) bağlı olarak şekil hafıza etkisinin (SME) şematik gösterimi	13
Şekil 2.4: Şekil hafızalı alaşımlarda termomekanik yükleme ile meydana gelen pseudoelastik davranışın temsili gösterimi.....	14
Şekil 2.5: Şekil hafızalı alaşımlarda iki yönlü şekil hafıza etkisinin (Two-way Shape Memory Effect, TWSME) temsili gösterimi	15
Şekil 2.6: Austenitik fcc yapıdan martensit bct yapıya Bain dönüşümü, a) İki fcc örgü içerisindeki bct birim hücre, b) $c/a = \sqrt{2}$ durumunda oluşan bct birim hücre, c) $c/a < \sqrt{2}$ durumunda iken oluşan bct birim hücre (Sharma 2003).	16
Şekil 2.7: (a) Austenitik (Ana Faz), (b) Bain zorlanması sonucunda oluşan yanlış şekillenmeli martensit yapı, (c) ikizlenme ve (d) kayma mekanizmalarıyla meydana gelen martensit yapılar	17
Şekil 2.8: (a) İkizlenmiş bir martensit yapıdaki malzemenin, bir ikiz sınır hareketiyle mekanik kesme zoruna verdiği tepki ve meydana gelen deformasyon. (b) Yeterince güçlü bir anizotropik yapıya sahip martensit faz üzerine dış manyetik alan uygulandığında ikiz sınırı boyunca meydana gelen Zeeman basıncı ile sınır boyunca manyetik momentlerin yöneliminin değişimi (O'Handley, 1999, 259-264p.).	20
Şekil 2.9: Bir dış manyetik alan uygulandığında ikiz sınırı hareketinin temsili gösterimi.....	20
Şekil 2.10: Etki türlerine göre bazı fonksiyonel alaşımların sınıflandırılması. 21	
Şekil 2.11: Boyut ve zamana göre simülasyon ölçeği	26
Şekil 2.12: Kohn ve Sham denklemlerinin iteratif çözüm döngüsü	45
Şekil 2.13: Çekirdeğin Coulomb potansiyeli ($V \sim Z/r$) ve tüm elektron dalga fonksiyonu ($\Psi_{\sim Z/r}$) (mavi) ile Pseudopotansiyel (V_{pseudo}) ve Pseudo dalga fonksiyonunun Ψ_{pseudo} (kırmızı) r yarıçapına göre değişimlerinin temsili gösterimi.....	60
Şekil 3.1: Austenitik kübik $L2_1$ kristal yapısı (Ni:gri; Fe: siyah; Ga: beyaz) ...	72
Şekil 3.2: a) $L2_1$ yapısında $[110]$ ve $[\bar{1}\bar{1}0]$ doğrultusundaki bct yapı, b) Martensit modüle olmayan (NM) cisim merkezli tetragonal (bct) kristal yapısı (Ni: gri; Fe: siyah; Ga: beyaz).	73
Şekil 3.3: 5M modülasyon yapısının şematik gösterimi (Martynov ve Kokorin 1992)..	74
Şekil 3.4: (a) Ni_2FeGa alaşımının cisim merkezli tetragonal (bct) birim hücresi (Ni: gri; Fe: siyah; Ga: beyaz). (b) 5M modülasyon yapısının oluşturulmasında öteleme için baz alınan atom pozisyonlarının gösterildiği bct yapı. (c) Kübik austenitik $L2_1$ yapı ve 5M modülasyon yapısının başlangıç tetragonal birim hücresinin $[001]$ doğrultusunda temsili gösterimi.	

(d) Beş tetragonal bct birim hücreden oluşan modüle olmayan süper hücre kristal yapısının görünümü (Zayak 2003 ^a)	75
Şekil 3.5: (a) Beş tane bct yapıdan oluşan modüle olmayan süper hücrenin üstten görünümü. (b) Tüm atomları aynı akustik fazda yer değiştirmiş 5M modülasyon yapısı (Zayak 2003 ^a).	75
Şekil 3.6: Ni ₈ Fe ₄ Ga ₄ alaşımının Ni _{8+x} Fe _{4-x} Ga ₄ (x = 0) formundaki birim hücresi ve atomlardan birim hücreye gelen katkılar	87
Şekil 3.7: L2 ₁ yapısı için toplam enerjinin enerji kesme (E _{kes}) değerine göre değişimi (k-nokta: 12 × 12 × 12).	90
Şekil 3.8: L1 ₀ yapısı için toplam enerjinin enerji kesme (E _{kes}) değerine göre değişimi (k-nokta: 12 × 12 × 12)	90
Şekil 3.9: 5M modülasyon yapısı için toplam enerjinin enerji kesme (E _{kes}) değerine göre değişimi (k-nokta: 10 × 2 × 8).....	91
Şekil 3.10: L2 ₁ yapısı için toplam enerjinin k-nokta değerine göre değişimi (E _{kes} : 600 eV).....	91
Şekil 3.11: L1 ₀ yapısı için toplam enerjinin k-nokta değerine göre değişimi (E _{kes} :400 eV).....	92
Şekil 3.12: 5M yapısı için toplam enerjinin k-nokta değerine göre değişimi (E _{kes} : 600 eV).....	92
Şekil 4.1: Kübik austenitik L2 ₁ yapısının toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi	94
Şekil 4.2: Modüle olmayan NM yapının denge hacminde (V = 189.30 Å ³) toplam enerjinin c/a'nın bir fonksiyonu olarak değişim grafiği. Minimum enerjiye karşılık gelen c/a = 1.33 olarak belirlenmiştir	96
Şekil 4.3: 5M Modülasyonlu yapının denge hacminde (V = 191.32 Å ³) toplam enerjinin c/a'nın bir fonksiyonu olarak değişim grafiği. İç grafikte, farklı hacimlerde c/a'nın bir fonksiyonu olarak enerji değişimi verilmiştir. Vol-1: 191.66 Å ³ , Vol-2: 191.86 Å ³ , Vol-3: 193.73 Å ³ , Vol-4: 195.70 Å ³ , Vol-5: 197.62 Å ³ , Vol-6: 199.54 Å ³ , Vol-7: 201.46 Å ³ ve Vol-8: 203.38 Å ³ . Minimum enerjiye karşılık gelen c/a = 0.99 olarak belirlenmiştir.	98
Şekil 4.4: Kübik Austenitik L2 ₁ yapı için spinyönelimli toplam DOS ve parçalı DOS grafiği. Dikey noktalı doğru ile Fermi seviyesi 0 eV'e çekilmiştir.....	101
Şekil 4.5: Modüle olmayan NM yapı için spin katkılı toplam DOS ve parçalı DOS grafiği. Dikey noktalı doğru ile Fermi seviyesi 0 eV'e çekilmiştir.....	102
Şekil 4.6: 5M modülasyonlu yapı için spin katkılı toplam DOS ve parçalı DOS grafiği. Dikey noktalı doğru ile Fermi seviyesi 0 eV'e çekilmiştir.....	103
Şekil 4.7: Kübik austenitik L2 ₁ için spin yukarı (spin up) ve spin aşağı (spin down) toplam DOS ve Ni-3d ile Fe-3d parçalı DOS grafiği. Kesik çizgi e _g durumlarını, düz çizgi ise t _{2g} durumlarını vermektedir. Dikey noktalı doğru ile Fermi seviyesi 0 eV'e çekilmiştir.....	105
Şekil 4.8: Modüle olmayan NM yapı için spin yukarı (spin up) ve spin aşağı (spin down) toplam DOS ve Ni-3d ile Fe-3d parçalı pDOS grafiği. Kesik çizgi e _g durumlarını, düz çizgi ise t _{2g} durumlarını	

	vermektedir. Dikey noktalı doğru ile Fermi seviyesi 0 eV'e çekilerek temsil edilmiştir	106
Şekil 4.9:	5M modülasyonlu yapı için spin yukarı (spin up) ve spin aşağı (spin down) toplam DOS ve Ni-3d ile Fe-3d parçalı DOS grafiği. Kesik çizgi e_g durumlarını, düz çizgi ise t_{2g} durumlarını vermektedir. Dikey noktalı doğru ile Fermi seviyesi 0 eV'e çekilmiştir.....	107
Şekil 4.10:	a) Kübik austenitik $L2_1$, b) tetragonal NM ve c) ortorombik 5M modülasyon yapıları için deformasyon parametresi (δ)'nın bir foksiyonu olarak toplam enerji grafikleri.....	110
Şekil 4.11:	$Ni_{8+x}Fe_{4-x}Ga_4$ ($-7 \leq x \leq 3$) formundaki stokiyometrik olmayan yapılarının birim hücreleri (Ni:gri; Fe: turuncu; Ga: yeşil)	114
Şekil 4.12:	$Ni_8Fe_4Ga_4$ ($x = 0$) stokiyometrik olmayan yapıların oluşturulmasında başlangıç birim hücresi (Ni:gri; Fe: turuncu; Ga: yeşil).....	115
Şekil 4.13:	$Ni_{8+x}Fe_{4-x}Ga_4$ ($-7 \leq x \leq 3$) formundaki stokiyometrik olmayan yapılarının toplam enerji – hacim değişim grafikleri.....	117

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Şekil hafızalı alaşımların histerisiz özellikleri (Miyazaki ve Otsuka 1989).	12
Tablo 2.2: Kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri (Allen ve Tildesley 1987; Frenkel ve Smit 2002; Santiso ve Gubbins 2004; Leach 2001; Szabo ve Ostlund 1996; Panagiotopoulos, 2000).....	28
Tablo 2.3: Klasik mekaniksel hesaplama yöntemleri (Allen ve Tildesley 1987; Frenkel ve Smit 2002; Santiso ve Gubbins 2004; Leach 2001; Szabo ve Ostlund 1996; Panagiotopoulos, 2000).....	29
Tablo 2.4: DFT fonksiyonellerinin sınıflandırılması (Harrison 2007)	51
Tablo 3.1: Deformasyon matrisleri ve enerji yoğunlukları (Verilmeyen zor tensörünün matris elemanları sıfırdır).....	85
Tablo 4.1: Ni ₂ FeGa alaşımının L2 ₁ , NM ve 5M yapılarının, örgü sabitleri $a(A^0)$, $b(A^0)$ ve $c(A^0)$, yapısal parametre c/a , bulk modülü B (GPa), bulk modülün basınca göre türevi B' , toplam ve her bir atom için ayrı ayrı manyetik momentler (μ_B) gibi yapısal ve manyetik özellikler	95
Tablo 4.2: Ni ₂ FeGa alaşımının L2 ₁ , NM ve 5M yapılarının, elastik sabitleri C_{ij} (GPa), bulk modülü B (GPa) ve tetragonal elastik sabitinin C' (GPa) uygun deneysel ve diğer teorik çalışmalar ile karşılaştırılması. * ile işaretlenmiş elastik sabiti literatürdeki rapor edilmiş değerlerden hesaplanmıştır	111
Tablo 4.3: Stokiyometrik olmayan yapılarının, örgü sabitleri $a(A^0)$, $b(A^0)$ ve $c(A^0)$, hacim V (Å ³), bulk modülü B (GPa), bulk modülün basınca göre türevi B' , toplam ve bireysel manyetik momentler (μ_B) gibi yapısal ve manyetik özellikler	116

SEMBOL LİSTESİ

$\mathbf{a,b,c}$:	Örgü Sabitleri
γ	:	Monoklinik Açı
σ	:	Zor Tensörü
δ	:	Deformasyon parametresi
ϵ	:	Zorlanma Tensörü
ξ	:	Dalga vektörü
B	:	Bulk Modülü
B'	:	Bulk Modülün Basınca göre Türevi
$C_{n,k,G}$:	Fourier Katsayıları
C_{ij}	:	Elastik Sabitleri
E	:	Enerji Terimi
E_{XC}	:	Değiş-tokuş Korelasyon Enerjisi
\vec{G}	:	Ters Uzayda Örgü Öteleme Vektörü
\hat{H}	:	Hamiltonyen Operatörü
k	:	Ters Uzay Dalga Vektörü
m_e	:	Elektron kütlesi
M_I	:	Çekirdek Kütlesi
e	:	Elektron Yüğü
Ψ	:	Dalga Fonksiyonu
h	:	Planck Sabiti
ρ	:	Elektron Yoğunluğu
$\phi_{n,k}$:	Periyodik Fonksiyon
Ω	:	Birim Hücre Hacmi
μ_B	:	Bohr Magnetonu
r_i	:	Elektron Koordinatı
T_0	:	Denge Sıcaklığı
R_I	:	Çekirdek Koordinatı
V_H	:	Hartree Potansiyeli
V_{XC}	:	Değiş-tokuş Korelasyon Potansiyeli
Z_I	:	Çekirdek Yüğü

ÖNSÖZ

Doktora eğitim ve öğretimim boyunca, bilgi ve deneyimini benden esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART'a sevgi ve şükranlarımı sunarım. Tez İzleme Komitesi hocalarım Prof. Dr. Muzaffer TOPÇU, Prof. Dr. Orhan KARABULUT ve Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART'a yönlendirmeleri ve desteklerinden dolayı teşekkürü borç bilirim. Ayrıca, her türlü bilimsel desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Tahir ÇAĞIN ve Doç. Dr. Cem SEVİK'e teşekkür ederim.

Bu güne kadar benden desteğini esirgemeyen sevgili Fatma KAYA'ya ve aileme çok teşekkür ederim.

Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP, 2011FBE077), Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TUBİTAK - ULAKBİM) ve Texas A&M Üniversitesi Kimya Mühendisliği (TAMU) sağladıkları maddi ve küme bilgisayar sistemleri için teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Akıllı malzemeler olarak tanımlanan şekil hafızalı alaşımlar (Shape Memory Alloys, SMA) elektriksel, kimyasal, mekanik, manyetik ve optik çevresel uyarılara karşı dinamik olarak yanıt verebilen fonksiyonel malzemelerdir. Bu malzemeler ısıl değişimlere duyarlı olup gerçek şekillerine ve boyutlarına geri dönebilme yeteneğine sahiptirler. Kritik dönüşüm sıcaklıklarının üzerinde ve altında iki farklı kristal yapıya sahip olabilirler: yüksek sıcaklık fazı ve düşük sıcaklık fazı. En çok kullanılan Nikel-Titanyum (Nikel-Titanyum-Naval Ordnance Laboratory, Nitinol) alaşımları ilk prototip şekil hafızalı alaşımdır. Nikel bazlı alaşımların yanında Bakır bazlı alaşımlar da yaygındır. Bu alaşımlar şekil değişimi esnasında önemli büyüklükte kuvvet üretebilmektedir. SMA'lar martensit durumda iken deforme edildiğinde serbest enerjiye sahip olur ve ısıtıldığı zaman deformasyon esnasında kazandığı bu serbest enerjiyi kullanarak minimum iş yaptığı önceki şekline geri döner. Bu fonksiyonel davranıştan yararlanılarak biyomedikal uygulamalarda kullanılan filtreler geliştirilmiştir. Kırılmayan gözlük çerçeveleri, yaylar ve aktüatörlerde geliştirilmiştir. Bununla birlikte, havacılık sektöründe rotor titreşimi, gürültü, aerodinamik ve verim kaybı gibi problemlerin çözümünde kullanılmaktadır.

Günümüzde erime, donma, süperiletkenlik, süperakışkanlık, ferroelektriklik, ferro-manyetiklik gibi birçok faz dönüşümü tek bir cümle ile tanımlanır ve bir ya da en fazla iki farklı deneyle kesin olarak belirlenebilmektedir. Fakat, daha çok metal ve alaşımlarda görülen difüzyonsuz faz dönüşümlerinin mekanizması tam olarak açıklanamamakta ve deneysel tespitinde çeşitli problemlerle karşılaşmaktadır. Bununla beraber, difüzyonsuz faz dönüşümleri en genel şekilde, yüksek sıcaklık fazında belirli bir kristal yapıda bulunan numunenin sıcaklık, zor, manyetik alan etkisi veya bunların farklı kombinasyonlarının etkisiyle, daha küçük serbest enerjili düşük sıcaklık fazındaki farklı bir kristal yapıyı tercih etmesi şeklinde bilinir. Difüzyon olmadığı için dönüşüm öncesi atomik komşuluklar dönüşümden sonra da aynı kalır. Bu dönüşümlerde yüksek

sıcaklık fazına austenitik, düşük sıcaklık fazına ise martensit ve bu dönüşüme de martensitik faz dönüşümü adı verilmektedir. Bugüne kadar martensit dönüşümleri üzerine yapılan çalışmalar içinde en büyük ilgiyi, ilk defa 1951 yılında Chang ve Read (Chang ve Read 1951) tarafından AuCd (Altın-Kadmiyum) alaşımında ve sonra 1953 de Burkart ve Read (Burkart ve Read 1953) tarafından InTl (İndiyum-Talyum) alaşımında gözlenen Klasik Şekil Hatırlama Olayı (Shape Memory Effect - SME) çekmiştir. Bu etki, austenitik fazda belirli bir şekle sahip malzemenin martensit faza soğutulup deformasyonla şekli değiştirildikten sonra, tekrar ısıtıldığında ilk şeklini kazanması olarak tarif edilir. SME etkisi sıcaklığa bağlı olduğu için oluşması yavaş ve verimsizdir. Daha hızlı mekanizmalarda kullanılabilecek kadar hızlı faz dönüşümü gerçekleştirebilen malzemelere duyulan ihtiyaç, ısıl değişime gereksinim duymadan şekil değiştirebilen malzemelerin varlığının araştırılmasına neden olmuştur.

Manyetik Şekil Hafızalı Alaşımlar (Magnetic Shape Memory Alloys, MSMA) uygulanan bir dış manyetik alanın etkisiyle martensit fazda iken şekil değişikliğini sağlayabilmekte olup, klasik SMA'lara göre çok daha hızlı çalışmaktadırlar (O'Handley 1999). Manyetik ve klasik şekil hafıza etkisi gösteren MSMA ve SMA'ların kullanım alanları sağlık sektörü, sensör ve aktüatörler, tekstil sektörü, robot kontrol sistemleri, otomotiv sanayi, estetik tasarım sektörü, ağır sanayi vb. şeklinde sıralanabilir (AdaptaMat Ltd. 1995). Sağlık sektöründe kullanılan biyomedikal cihazlar, MSMA ve SMA'lardan üretildiğinde, beden dışında şekli çok küçük olup, küçük bir delikten insan bedenine yerleştirilmekte ve bedenin ısı ile genişleyerek görevini, şeklini hiç bozmadan yapabilmektedir. Isı ve manyetik alan değişimi öncesinde ve sonrasında şekilleri belirlenebildiğinden bedenin herhangi bir bölgesi için yapılmış haritalandırma ışığında istenilen yere zararsız ulaşılabilen ve tıbbi uygulama yapılabilmektedir. MSMA'lar aktüatörlerde de kullanılmakta olup kararlı, hassas ve hızlı (Ortalama hız: 70 mm/s, hassasiyet: $<1 \mu\text{m}$) çalışma ortamları için çok verimlidirler (AdaptaMat Ltd. 1995). Hızlı yazıcılarda, otomatik dolun ve kontrol sistemlerinde, elektronik ve mekanik kontrol sistemlerinde, sürücü ve tetikleyici mekanizmalarda kullanılmakta olup elektronik ve robot sanayisinin gelişimine büyük katkı sağlayacağı muhtemeldir. Tekstil sektöründe de ilginç ve başarılı uygulamaları mevcut olup, SMA'ların ısıya göre değişik şekillenimler alabilmesi ilkesinden

yararlanarak kolları uzayıp kısalabilen, dinamik farklı tasarım ve şekillenimler verilebilen, ışığı yansıtma mekanizması kontrol edilerek renk değiştirebilen, fonksiyonlu tekstil ürünleri üretilebilecektir. Bununla birlikte, manyetik alana duyarlı sıvı MSMA'lar otomotiv sanayisinde oldukça büyük gelişmelere yol açacaktır. Bu MSMA'lar, manyetik alan uygulandığında katılaşıp, kaldırıldığında sıvılaşıp malzemeler olup özellikle fren ve kontrol mekanizmalarını manyetik alanla yönetebilmenin yolunu açmaktadır. Böylece, daha hassas kontrol mekanizmaları geliştirilecektir. Son olarak, MSMA ve SMA'lardan üretilen yeni nesil soğutma sistemleri düşük enerji kullanımı, verimlilikleri ve dayanıklılıkları sayesinde teknolojiye olumlu yönde katkı sağlayacaktır.

Manyetik şekil hafıza etkisi gösteren ve günümüzde halen fiziksel özelliklerinin belirlenmesine çalışılan malzemelere örnek olarak: Fe-Pd-X (X=Cu, Rh) (Lin ve Lee 2010; Hamann ve diğ. 2010), Ni₂XGa (X=Mn, Fe, Co) (Li ve diğ. 2003; Özdemir Kart ve diğ. 2008; Özdemir Kart ve Çağın 2010; Bai, 2010; Bai 2011), Ni-Fe-X (X=Ga, Ga-Co, Si, Ga-Si) (Martynov ve Kokorin 1992; Perez ve diğ. 2009; Recarte ve diğ. 2010), Co-Ni-X (X= Al, Ga) (Saito ve diğ. 2008; Rajini ve diğ. 2010; Morito ve diğ. 2010) verilebilir. Bununla birlikte, günümüze kadar prototip malzeme olan Ni-Mn-Ga MSMA'larının yapısal, mekanik, elektronik ve manyetik özellikleri bir çok deneysel ve teorik çalışma tarafından incelenmiştir (Webster 1972; Webster ve Zeibeck 1973; Murray ve diğ. 2000; Sozinov ve diğ. 2002; Chernenko ve diğ., 2002; Özdemir Kart ve diğ. 2008; Özdemir Kart ve Çağın 2010; Zayak 2003^a; Entel ve diğ. 2006). Bu alaşımın, 5M modülasyon yapısında % 6 yapısal değişiklik gözlenirken (Murray ve diğ. 2000; Heczko ve diğ. 2000), 7M modülasyon yapısında bu değişiklik %10'dur (Sozinov ve diğ. 2002). Murray ve arkadaşları, Ni-Mn-Ga alaşımlarının manyetik değişkenli zorlanmalarını (Murray ve diğ. 2000), Sozinov ve diğerleri martensit fazın kristal yapılarını ve manyetik anizotropik özelliklerini (Sozinov ve diğ. 2002) araştırmışlardır. Mekaniksel ve elektron difraksiyon özellikleri (Chernenko, 2002), ve martensit faz dönüşümü altında manyetik ve titreşim özelliklerinin değişimi Chernenko ve diğerleri tarafından gözlemlenmiştir (Chernenko ve diğ. 2008). Ni-Mn-Ga MSMA'larının faz diyagramları (Entel ve diğ. 2006; Zayak ve diğ. 2003^{b,c}), yapısal, termal ve manyetik özelliklerinin (Enkovaara 2002; Uijtewaal ve diğ. 2009; Özdemir Kart ve diğ 2008; Özdemir Kart ve Çağın 2010)

belirlenmesi için, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'ne (Density Functional Theory, DFT) dayalı *ab-initio* simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Fakat, Ni₂MnGa alaşımının üretimi pahalı, dayanıklılığı düşük olup kırılgan bir yapısı olduğu için malzemeden teknolojik uygulamalarda istenilen verim alınamamaktadır. Dahası, oda sıcaklığı civarında çalışabilecek pek çok uygulama için, düşük Curie ve martensitik dönüşüm (MT) sıcaklığına sahip alaşımlara ihtiyaç vardır. Bu nedenle, Ni₂MnGa alaşımının dezavantajlarını aşmak için bir çok yeni Heusler alaşımı önerilmektedir. Son yıllarda, Ni-Fe-Ga alaşımlarının bu kırılganlığı onaran karakteristik özelliğe sahip olduğu rapor edilmiştir: uygun alaşım bileşimleri ve ısıtma koşulları seçilerek, γ fazının (A1: düzensiz fcc), β fazında (CsCl tipinde B2 yapısı veya düzenli L₂₁ yapısı) presipitasyon yöntemi ile kırılganlık iyileştirilebilmektedir (Oikawa 2002^a; Oikawa 2005; Ducher 2008; Santamarta 2006).

Literatür incelendiğinde, Ni-Mn-Ga alaşımına alternatif olarak, Ni-Fe-Ga alaşımlarının deneysel çalışmaları mevcuttur (Liu ve diğ. 2003; Liu ve diğ. 2004; Sutou ve diğ. 2004; Perez ve diğ. 2009). Bu nedenle bu tezde, DFT'e dayalı *ab-initio* hesaplama yöntemi kullanılarak, Ni₂FeGa alaşımının yapısal ve mekanik özellikleri belirlenip, manyetik ve elektronik özellikleri irdelenmiştir.

Stokiyometrik yapıya yakın Ni-Fe-Ga ferromanyetik şekil hafızalı alaşımlarının soğutulduğunda termoelastik faz dönüşümü geçirerek B2 veya L₂₁ yapısından ferromanyetik martensit 5M veya 7M yapısına (Oikawa ve diğ. 2002^a; Oikawa ve diğ. 2002^b; Sutou ve diğ. 2004; Zhang ve diğ. 2008; Du ve diğ. 2011) 2-3 MPa kadar küçük bir sıkıştırma zorlanmasıyla geçiş yaptığı gözlenmiştir (Sutou ve diğ. 2004). Daha sonra, 7M yapısına zor uygulandığında modüle olmayan NM yapıya faz geçişinin gerçekleştiği rapor edilmiştir (Sutou ve diğ. 2004). Bu alaşım % 0.3'lük zorlanma oranı ve 0.6 T manyetik doyum değerinde tam olarak geri kazanılabilen çift yönlü bir şekil hafıza özelliğine sahiptir (Oikawa, 2002^a; Liu ve diğ. 2003). Buna ilave olarak, endüstriyel alanda gerekli olan oda sıcaklığı civarında MT etkileşim alanı gösterebilen uygun Ni-Fe-Ga alaşımlarının oluşturulabileceği bazı çalışmalar tarafından desteklenmektedir (Oikawa 2002^a; Ducher 2008; Zhang 2008).

Önemli teknolojik özelliklerinden dolayı MT'leri kontrol eden fiziksel özellikleri anlamayı amaç edinen birçok deneysel çalışma gerçekleştirilmesine rağmen, Ni-Fe-Ga alaşımlarının *ab-initio* hesapları pek ilgi görmektedir. Li ve diğerleri önceki deneysel çalışmalarında gözlemledikleri kübik $L2_1$ yapıdan ortorombik yapıya bir martensitik faz dönüşümünün olduğunu kabul ederek, Tüm Potansiyel Lineer İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga (Full Potential-Linear Augmented Plane Wave, FP-LAPW) yöntemini kullanarak toplam ve her bir atom için manyetik momentleri, ve durum yoğunluklarını austenitik ve martensit yapılar için hesaplamışlardır (Liu ve diğ. 2003). Çalışmalarda, yapısal faz dönüşümü, ortorombik yapının Fermi seviyesi civarındaki durum yoğunluğu (DOS)'da Ni atomuna ait pikde oluşan yarılmadan kaynaklandığı ve bu olayın Jahn-Teller etkisine karşılık geldiğini rapor etmişlerdir. Bai ve diğerleri kübik stokiometrik Ni_2XGa serisi ($X=Mn, Fe, Co$) alaşımların manyetik ve elektronik özellikleri üzerine odaklanmışlardır (Bai 2010). Çalışmalarında, stokiometrik olmayan Ni_2XGa ($X=Mn, Fe, Co$) serisi alaşımların birkaç farklı kusurlara göre atomik manyetik momentlerindeki değişimleri analiz ederek oluşum enerjilerini hesaplamışlardır (Bai, 2010). Qawasmeh ve Hamad tarafından Ni_2MnZ ($Z=B, Al, Ga, In$) ve Ni_2FeZ ($Z=Al, Ga$) tipi alaşımların kübik $L2_1$ fazına tetragonal bozulma uygulanarak yapısal, elektronik, manyetik ve elastik özellikleri DFT'e dayalı FP-LAPW yöntemi kullanılarak araştırılmıştır (Qawasmeh ve Hamad 2012). 5M modülasyonlu monoklinik martensit faz, Şehitoğlu ve diğerleri tarafından tasarlanmış ve austenitik $L2_1$ ve 5M modülasyonlu martensit yapıların örgü sabitleri başlangıç yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (Şehitoğlu ve diğ. 2012). Son zamanlarda, Sahariah ve çalışma arkadaşları tarafından Ni_2MnGa ve Ni_2FeGa alaşımlarının kübik $L2_1$ ve modüle olmayan $L1_0$ yapılarında örgü sabitleri, manyetik momentleri, durum yoğunlukları ile birlikte, sadece kübik austenitik $L2_1$ yapısının elastik sabitleri hesaplanmıştır (Sahariah ve diğ. 2013). DFT bazlı *ab-initio* çalışmalarında, Ni_2FeGa alaşımının hesaplama sonuçları prototip malzeme olarak ele alınan Ni_2MnGa ile karşılaştırılmıştır.

Ni_2FeGa alaşımı için yapılan teorik çalışmaların çoğu yapısal (Bai ve diğ. 2011 Qawasmeh ve Hamad 2012; Şehitoğlu ve diğ. 2012; Sahariah ve diğ. 2013), manyetik ve elektronik özelliklerin hesaplanması üzerine odaklanmıştır (Liu ve diğ. 2004; Bai, 2011; Qawasmeh ve Hamad 2012; Sahariah ve diğ. 2013). Birkaç

çalışmada Ni₂FeGa alaşımının sadece kübik L₂₁ fazı için elastik özellikler araştırılmıştır (Qawasmeh ve Hamad 2012; Sahariah ve diğ. 2013). Dahası, martensit yapıların fiziksel özellikleri tam olarak aydınlatılmamıştır. Buna ilave, 5M modülasyonlu ve tetragonal NM yapıların mekanik ve elektronik özellikleri ile ilgili hem deneysel hem de teorik çalışmalar yetersizdir. Bu çalışmada Ni₂FeGa alaşımının, L₂₁ yapısı ile birlikte ilk kez NM ve 5M yapılarının tüm elastik sabitleri belirlenmiştir. Elastik sabitlerinin belirlenmesi manyeto-mekanik davranış ile malzemenin mekanik kararlılığı ve faz geçişlerinin anlaşılması için gereklidir. Elastik sabitler kübik austenitik, tetragonal martensit ve yakın ortorombik (monoklinik, $\gamma = 89.7^\circ$) yapılar üzerine zor uygulanarak elde edilmiştir.

Bu tezin amacı, DFT'e dayalı *ab-initio* hesaplama teknikleri kullanılarak, Ni₂FeGa alaşımının stokiometrik L₂₁ austenitik ve L₁₀ ve 5M modülasyonlu martensit fazlarının yapısal, manyetik, mekanik ve elektronik özellikleri ile birlikte, stokiometrik olmayan austenitik fazın yapısal özelliklerini araştırmaktır. DFT bazlı *ab-initio* simülasyon hesapları, Kohn-Sham denklemlerini çözmek için İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga (PAW) potansiyeli (Blöchl, 1994) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Spin katkıları dikkate alınarak, spin yönelimli toplam enerji hesapları Vienna *ab-initio* simülasyon paketi (VASP) (Kresse ve Hafner 1993; Kresse ve Hafner 1994) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektronik değiş-tokuş ve korelasyon etkileri Burke, Perdew ve Ernzerhof tarafından geliştirilen Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) (Perdew ve diğ. 1996) ile düşünülmüştür. Bu tez çalışmasında, Ni₂FeGa alaşımının stokiometrik L₂₁, NM ve 5M yapılarının, toplam enerji değişimlerinin analizleri yapılarak, durum denklemleri parametreleri, manyetik momentleri, elastik sabitleri ve elektronik durumlar yoğunluğu (Density of States, DOS) özellikleri araştırılmıştır. Bununla birlikte, stokiometrik olmayan yapıların birim hücreleri Ni_{8+x}Fe_{4-x}Ga₄ ($x = -7, -6, -5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$) formunda tasarlanarak örgü sabitleri, bulk modülü, bulk modülün basınca göre türevi, toplam manyetik moment ve her bir atomun bireysel manyetik momentleri hesaplanmıştır.

Bu tez çalışmasının, ikinci bölümünde, şekil hafızalı alaşımların özellikleri, simülasyon ve hesaplama yöntemleri hakkında genel bilgi verilmektedir. Üçüncü bölüm olan Yöntem başlığında, bu tezde çalışılan Ni-Fe-Ga alaşımının kristal

yapıları, çalışmamızda kullanılan hesaplama yöntemi ve bazı analiz özellikleri açıklanmıştır. Elde edilen bulgular ve yorumları Bölüm 4’de sunulmuştur. Son bölümde sonuçlar özetlenmiştir.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1 Şekil Hafızalı Alaşımalar

Şekil hafızalı alaşımlar uygun bir ısı ve/veya deformasyon işlemlerine maruz bırakıldıklarında, ilk şekline veya büyüklüğüne geri dönebilme yeteneğine sahip olan metalik fonksiyonel malzemelerdir. Tüm SMA'ların başlıca karakteristiği martensitik faz dönüşümlerinin oluşmasıdır. Martensitik dönüşüm, kesmenin hakim olduğu (shear dominant), örgüyü bozucu (distortive), çekirdeklenme ve ana fazdan ürün faza büyüme ile oluşan difüzyonsuz bir katı-hal faz geçişidir. SMA'lar iki kararlı faza sahiptirler: yüksek sıcaklık fazı olarak bilinen austenitik fazda malzeme kübik bir kristal yapıda bulunur. Bu yüksek simetrik kristal yapı anafaz olarak da tanımlanmaktadır. Malzeme düşük sıcaklıkta, ürün fazı olarak bilinen martensit yapıda bulunur. Bu faz daha düşük simetrik tetragonal, ortorombik veya monoklinik kristal yapıya sahiptir. Martensit dönüşümlerinin, diğer katı durum dönüşümlerinden ayıran başlıca özellikler aşağıda verilmiştir (Zayak 2003^a):

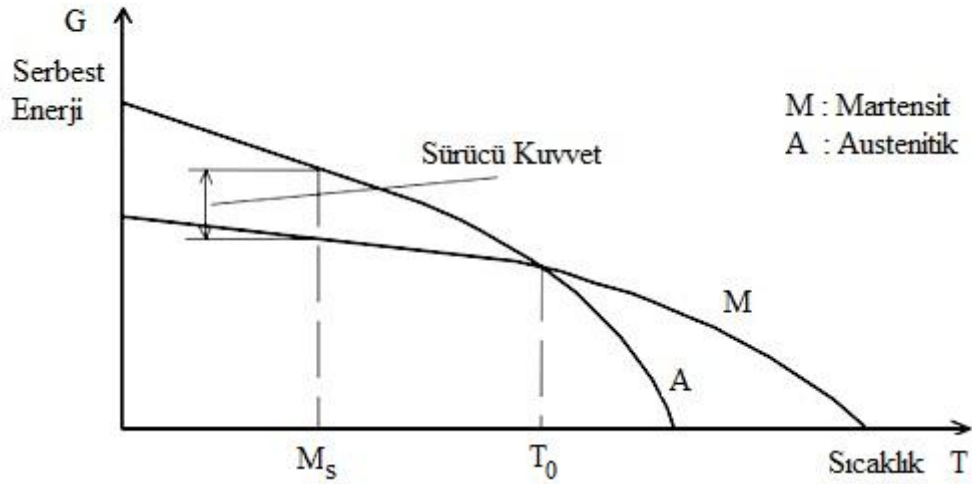
- Herhangi bir difüzyon olayı gerçekleşmeden kristal yapı elastik olmayan deformasyona uğrar. Atomlar genelde örgü parametresinden daha az mesafede müşterek (cooperative) ve toplu (collective) bir şekilde komşu atomlara göre organize olarak hareket ederler. Kısaca bu harekete 'askeri dönüşüm' denir. Hareketin difüzyonsuz olması, martensitik dönüşümü ilginç kılar. Böylece, kristal yapı değişimi esnasında atomik komşuluklar korunur. Sonuçta, kompozisyonda bir değişim görülmez, fakat doğal olarak kristal simetrisi değişir.
- Birinci derece geçiş olduğu için, ana ve ürün fazları dönüşüm esnasında bir arada bulunurlar. Böylece, ana ve ürün fazları birbirinden ayıran arayüzey (invariant plane), diğer adıyla yerleşme düzlemi oluşur. Bu iki fazın birim hücreleri arasında bir örgü uygunluğu vardır. Her iki fazdaki

temel doğrultu ve düzlemler arasında ortak bir yönelim bağıntısı (Bain dönüşümü) bulunur.

- Atomların yerdeğiştirmesi, ‘Bain bozulması’ ve ‘ayak sürüme’ şeklinde ortaya çıkan homojen örgü bozulması olarak tanımlanır. Bu deformasyonda, bir Bravais örgüsü atomların uyumlu kaymasıyla diğerine dönüşür. Bu kayma kristal örgüyü bozabilir. Fakat, homojen bozucu zorlanmayı oluşturmaz.
- Dönüşümden sonra, ana ve ürün yapılar da örgüyü bozmayan kayma veya ikizlenme gibi örgü kusurları gözlenir. Örgüyü değiştirmeyen, yüzeyler doğrultusunda oluşan volümetrik ve kesme zorlanmasıdır. Bu kesme zorlanması, birim hücrenin elastik bozulmasından oldukça büyüktür.
- Martensit fazın kristal örgüsü austenitik fazınkinden daha düşük simetriye sahip olduğu için, martensitin çeşitli varyantları (variants) aynı ana fazdan oluşur.
- Martensit dönüşümün kinetiği ve morfolojisi, kesme yerdeğiştirmelerinden kaynaklanan zorlanma enerjisi tarafından belirlenir.
- Martensit dönüşüm, iki fazı birbirinden ayıran arayüzey boyunca bir grup atomun ortak hareketini ve bir sesi içerir. Ayrıca, faz dönüşümü, yüzey kabartıları, heterojen yapı, gizli ısı ve histerisiz gibi gözlemler yoluyla teşhis edilebilir (Clapp 1995).

İleri yönlü martensit dönüşüm, (austenitik fazdan martensit yapıya geçiş) martensit fazın serbest enerjisi austenitik fazınkinden daha düşük olduğundan T_0 kritik sıcaklığın altında oluşur (Şekil 2.1). Her iki fazın serbest enerjisi farkı yanında, yüzey enerjileri ve dönüşüm zorlanma enerjileri gibi ek enerjiler de martensit geçişe neden olur. Bu sebeple her iki fazın serbest enerjilerinin eşit olduğ u T_0 sıcaklığında dönüşüm başlamaz. Başlangıçta T_0 üzerindeki sıcaklıklarda dengede bulunan austenitik numunenin sıcaklığının hızlıca düşürülmesi ile M_s (martensit başlangıç) ile temsil edilen bir karakteristik sıcaklıkta martensit yapı oluşmaya başlar. M_f (martensit bitiş) sıcaklığına kadar

sıcaklık azaltıldığında, faz dönüşümü devam eder. $M_s - M_f$ sıcaklık farkı şekil hatırlama olayını karakterize etmekte önemli bir faktördür. Ayrıca, $T_0 - M_s$ sıcaklık farklı nedeniyle açığa çıkan enerji ise kimyasal serbest enerji veya kimyasal sürücü enerjisi tanımlanmaktadır (Soner 1997). Bu enerji, faz dönüşümü için gerekli sürücü kuvveti oluşturur (Şekil 2.1). Bununla birlikte, sürücü kuvvete ek olarak dışarıdan uygulanan mekanik zor ile faz dönüşümü oranı artar.

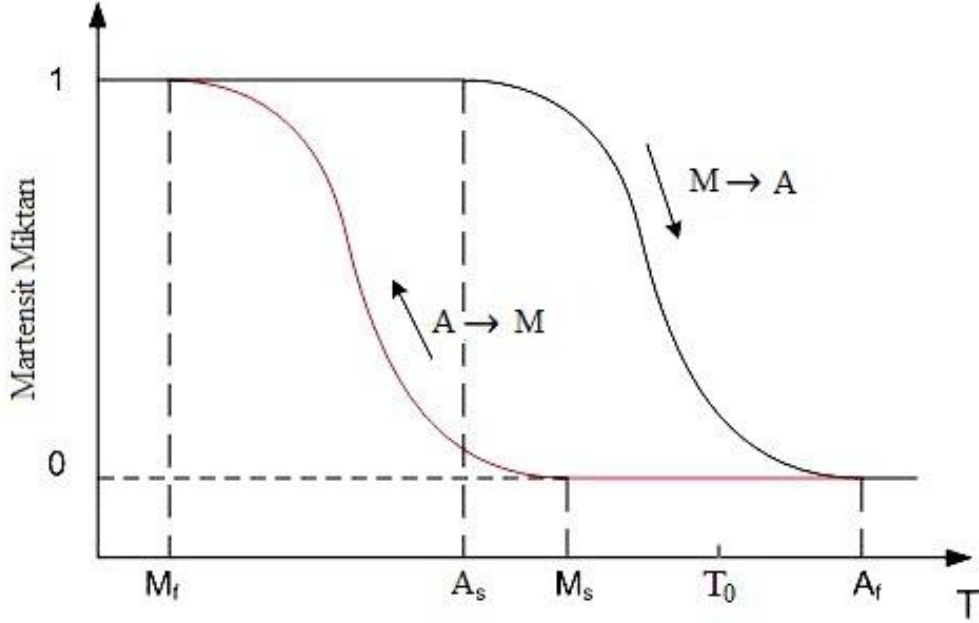


Şekil 2.1: Austenitik ve martensit faz serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi (Nishiyama 1978).

Şekil 2.2’de gözlendiği gibi, martensit fazdaki SMA numunesi ısıtıldığında, A_s karakteristik sıcaklığında (austenitik başlangıç) ters yönlü geçiş (martensitten austenite geçiş) başlar ve A_f (austenitik bitiş) sıcaklığında bu geçiş tamamlanarak numune bütünüyle austenitik yapıya dönüşür. Şekil 2.2’deki denge T_0 sıcaklığı $(M_s + A_f)/2$ değerinin yakını civarındadır. $(A_f - A_s)$ çevrimi depolanmış elastik enerjiden, $(A_s - M_f)$ histerisizi ise dönüşüm esnasındaki enerji kaybından kaynaklanır.

Bu ters yönlü dönüşümde, kristal yapı austenitik faza doğru giderken farklı bir yol izleyerek bir histerisiz oluşturmaktadır. Bu histerisiz, ileri yönlü ($A \rightarrow M$) dönüşüm için gerekli enerjinin, ters yönlü dönüşüm ($M \rightarrow A$) için gerekli enerji ile aynı olmadığını gösterir. Bu durum, martensit yapısında ikizlenmeler, yığılım

kusurları ve dislokasyonlar gibi örgü kusurlarının oluşmasına neden olmaktadır (Otsuka ve Shimizu 1986; Malarría ve Sade 1994). İleri ve ters dönüşüm histerisizi alaşımın cinsine ve kompozisyonuna bağlı olarak değişir. Bazı SMA'ların histerisiz özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.2: Martensitik faz dönüşümü histerisiz eğrisi.

2.1.1 Şekil Hafıza Etkisi

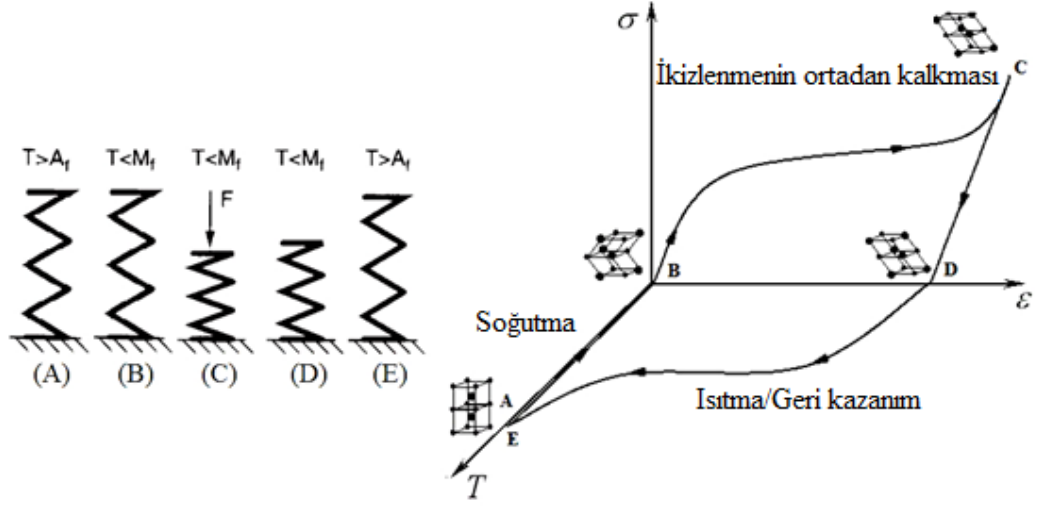
SMA'ların yükleme ve termomekaniksel çevrim yoluyla oluşan martensit dönüşümlerinin temel etkileri pseudoelastisite ve SME olarak ortaya çıkar. SME olayı, martensit fazda SMA malzemesine yükleme uygulandığında ve sonra M_f sıcaklığının altında bu yükleme geri alındığında gözlenir. SME süreci zor-zorlanma sıcaklık faz diyagramında şematik olarak Şekil 2.3'da gösterilmektedir. Şekil 2.3'da (A) ile gösterilen austenitik fazındaki SMA soğutulduğunda, (B) ile gösterilen rastgele yönelmiş ve ikizlenmiş çoklu martensit varyant yapısına dönüşür. Çoklu varyant martensit yapı deforme edildiğinde, (C) ile gösterilen ikizlenmenin yok olma (detwinned) sürecini ihtiva eder. Sonuçta, elastik olmayan büyük bir zorlanma elde edilir. Deformasyonun sonucunda yükleme kaldırıldıktan sonra, (D) ile gösterilen tek martensit varyant yapısı oluşur. Malzemenin

ısıtılmasıyla, sıcaklık A_s sıcaklığına ulaştığında ters yönlü dönüşüm oluşmaya başlar, A_f sıcaklığında tamamlanır ve elastik olmayan zorlanma korunur. Yüksek simetrikli austenitik fazı (genellikle kübik simetri) tek varyanttan oluşur ve böylece orijinal şeklini (bozulmadan önceki) tekrar kazanır (E ile gösterilen). Bundan sonra, tekrar bir soğutma süreci ile çoklu martensit varyantların tekrar oluşmasına neden olur.

Tablo 2.1 : Şekil hafızalı alaşımların histerisiz özellikleri (Miyazaki ve Otsuka 1989).

<i>Alaşım</i>	<i>Kompozisyon (atomik %)</i>	<i>Yapı değişimi</i>	<i>Sıcaklık histerisizi (K)</i>	<i>Düzen</i>
Ag-Cd	44 ~ 49 Cd	B2 → 2H	~ 15	Düzenli
Au-Cd	46,5 ~ 50 Cd	B2 → 2H	~ 15	Düzenli
Cu-Zn	38,5 ~ 41,5 Zn	B2 → 9R Rombohedral → M9R	~ 10	Düzenli
Cu-Zn-X (X = Si, Sn, Al, Ga)	% Birkaç X	B2(DO ₃) → 9R, M9R (18R, M18R)	~ 10	Düzenli
Cu-Al-Ni	28 ~ 29 Al 3 ~ 4,5 Ni	DO ₃ → 2H	~ 35	Düzenli
Cu-Sn	~ 15 Sn	DO ₃ → 2H, 18R	---	Düzenli
Cu-Au-Zn	23 ~ 28 Au 45 ~ 47 Zn	Heusler → 18R	~ 6	Düzenli
Ni-Al	36 ~ 38 Al	B2 → 3R	~ 10	Düzenli
Ti-Ni	49 ~ 51 Ni	B2 → Monoklinik B2 → Rombohedral	20 ~ 100 1 ~ 2	Düzenli
In-Tl	18 ~ 23 Tl	fcc → fct	~ 4	Düzensiz
In-Cd	4 ~ 5 Cd	fcc → fct	~ 3	Düzensiz
Mn-Cu	5 ~ 35 Cu	fcc → fct	---	Düzensiz
Fe-Pt	~ 25 Pt	L1 ₁ → düzenli bct	Küçük	Düzenli
Fe-Pd	~ 30 Pd	fcc → fct	Küçük	Düzensiz

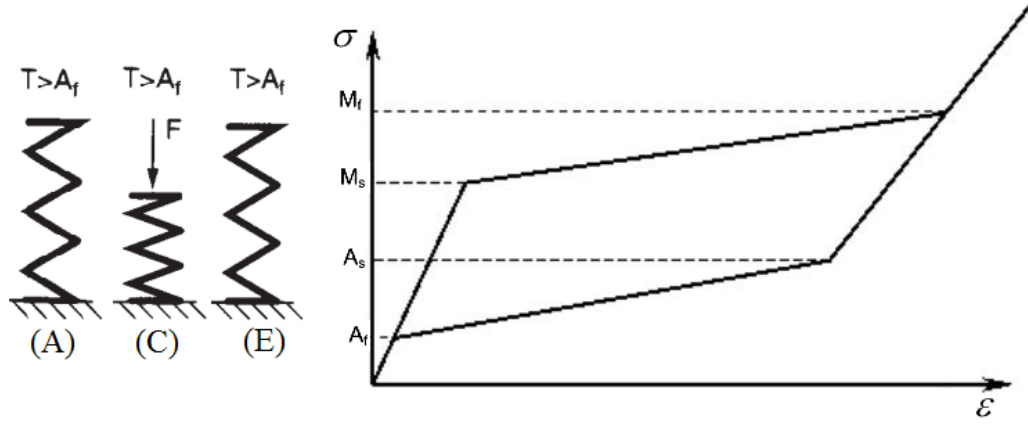
Bu faz dönüşümü sonucunda, herhangi bir makroskobik boyutta şekil değişimi gözlenmez. Termo-mekaniksel etkili martensit dönüşüm olan bu mekanizma sadece ısıtılma esnasında hatırlama olayı yaşandığı için, bu sürece tek yönlü hatırlama etkisi denir.



Şekil 2.3: Zor (σ), zorlanma (ϵ) ve sıcaklığa (T) bağlı olarak şekil hafıza etkisinin (SME) şematik gösterimi.

Zor uygulamadan austenitik fazı soğutmak, martensit fazda çeşitli varyantların kompleks bir şekilde dizilişine neden olur. Bu varyantların büyümesi ortalama makroskobik dönüşüm zorlanması sıfır olacak şekilde olur. Fakat oluşan çoklu arayüzler (martensit varyantlarla ikizlenme arayüzleri arasındaki sınırlar) oldukça hareketlidir. Bu oluşan yüksek mobilite SME'nin oluşmasının başlıca sebebidir. İkizlenme mekanizmasının eşlik ettiği bu arayüzlerin hareketlenmesi martensitin plastik limitinden oldukça düşük bir zor uygulaması ile oluşur. Varyantların tekrar yönelimi (reorientation) diye adlandırılan bu tür deformasyon M_f sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda hakimdir.

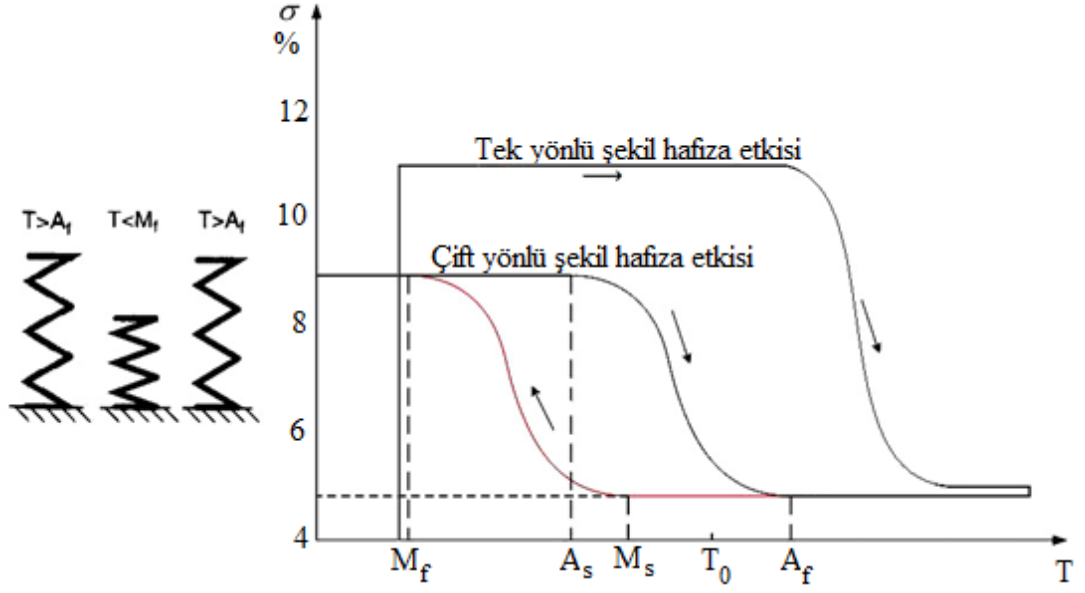
Benzer şekilde, malzemeye sadece mekaniksel yükleme uygulanarak da martensit faz dönüşümü sağlanabilir. Bu tür mekanizmaların zor-sıcaklık ilişkisi Şekil 2.4'de şematik olarak gösterilmektedir. A_f austenitik bitiş sıcaklığının üzerinde (A) malzemenin zora maruz kalması halinde, ikizlenmenin kaybolduğu martensit varyantların oluşumu sağlanabilir (C) ve daha sonra uygulanan zor ortadan kaldırılırsa, yapı austenitik fazdaki kristal yapısına hiçbir değişikliğe uğramadan geri dönebilir (E). Bu olay, pseudoelastisite (PE) olarak tanımlanmaktadır. Tek yönlü SME ve PE, termoelastik martensit dönüşümlerin temelinde bulunan özelliktir (Humbeeck ve diğ. 1993; Buchheit ve Wert 1996).



Şekil 2.4: Şekil hafızalı alaşımlarda termomekanik yükleme ile meydana gelen pseudoelastik davranışın temsili gösterimi.

Bazı SMA'larda çift-yönlü SME'yi (Two Way Memory Effect, TWME) görmek mümkündür. Bu olayda, şekil değişikliği hem ısıtma esnasında, hem de soğutma sürecinde elde edilir. Diğer bir deyişle, TWME olayı, ana fazdaki yüksek sıcaklık şekli (sıcak şekil) ile ürün fazdaki düşük sıcaklık şekli (soğuk şekil) arasındaki tersinir şekil değişimi olarak tanımlanır. TWME olayının tek yönlü SME veya PE'den en önemli farkı, ileri dönüşüm esnasında soğuk şeklin hatırlanabilmesi için herhangi bir dış kuvvetin malzemeye uygulanmamasıdır. TWME, SMA'ların doğal bir karakteristiği olmayıp, sadece alıştırma işlemleri (training) dediğimiz özel termo-mekanik çevrimlerin uygulanmasından sonra ortaya çıkar. Alıştırma işlemleri, bir şekil hafızaya belli bir süreçte davranış biçimini öğretmek amaçlı uygulanır. Bu alıştırma işlemleri esnasında, kalıcı kusurlar, sonuçta da kalıcı iç zorlanmalar oluşur. Bu durumda, tercihli martensit varyantların herhangi bir dış yükleme uygulanmadan oluşmasına ve austenitik içinde de birkaç çeşit mikroyapısal asimetrinin üremesine neden olacaktır.

Sonuçta, malzeme alıştırma işlemleriyle davranışları öğrendiğinde, iki faz arasında tersinir bir çevrim ile, herhangi bir zor veya yükleme uygulanmadan, sadece A_f ile M_f sıcaklıkları arasında sıcaklık değiştirilerek malzemenin şeklini modifiye etmek mümkündür. Bu etki Şekil 2.5'de temsili olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.5: Şekil hafızalı alaşımlarda iki yönlü şekil hafıza etkisinin (Two-way Shape Memory Effect, TWSME) temsili gösterimi.

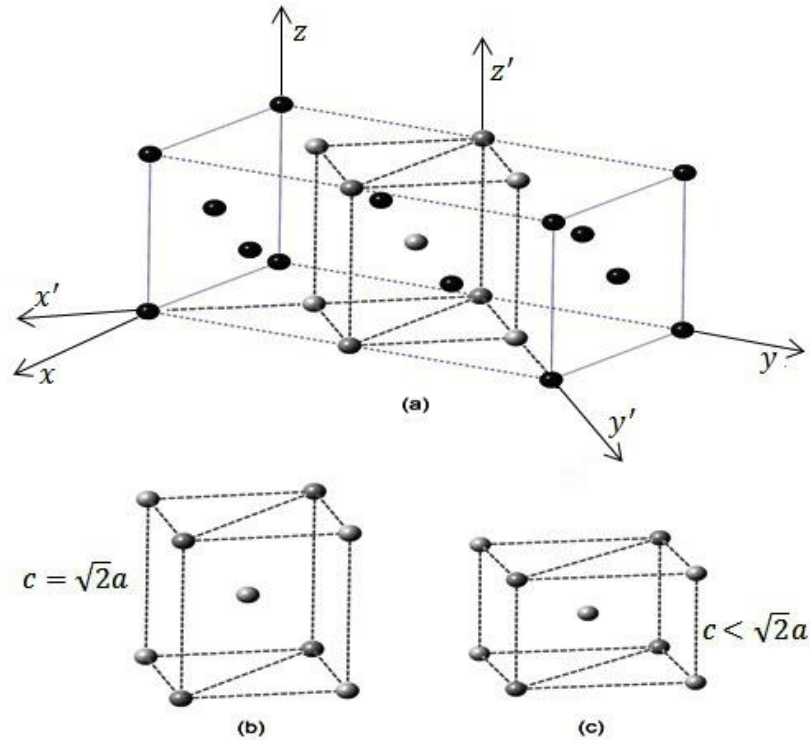
2.1.2 Bain Dönüşümü

Martensit dönüşüm mekanizmasını daha iyi irdelemek için, demirin yüzey merkezli kübik (*fcc*) yapısından, cisim merkezli kübik (*bcc*) yapısına dönüşümü incelenebilir. Bütün martensit dönüşümlerde ürün fazdaki örgüyü ana fazdaki örgü cinsinden tanımlayan bir örgü uygunluğunun bulunduğu, ilk defa 1924 yılında Bain tarafından ileri sürülmüştür (Sharma 2003). Bain basit bir deformasyon ile demirin austenitik *fcc* yapısından, martensit *bcc* yapısına dönüşümünün gerçekleşebileceğini önermiştir.

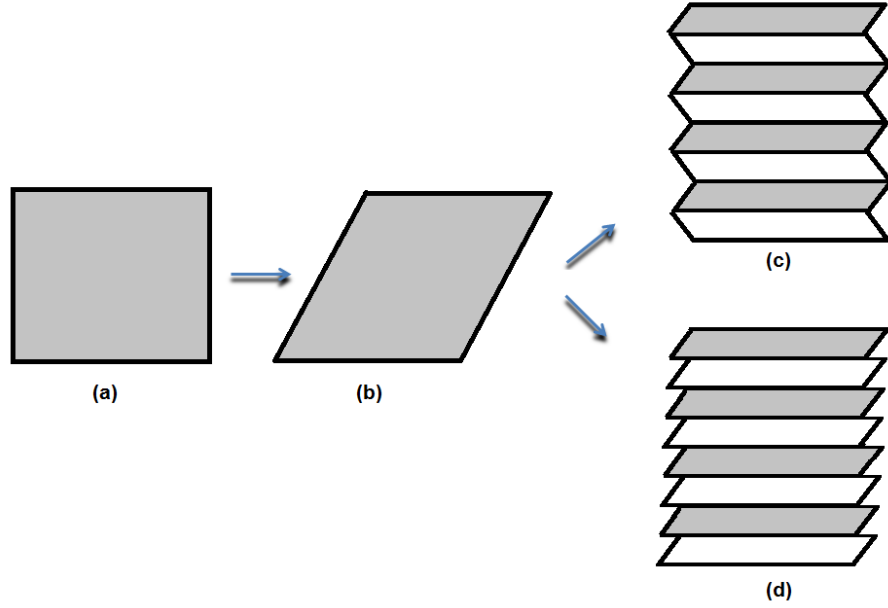
Bu modelde, yanyana iki *fcc* birim hücre içindeki bir cisim merkezli tetragonal (*bct*) hücrenin, demirin *bcc* birim hücresiyle olan ilişkisi tanımlanmıştır. Şekil 2.6 (a)' da gösterildiği gibi, bu öneriye göre, *fcc* örgüsünün z' eksenı boyunca $\sim 20\%$ kılalma ve x' ve y' eksenleri boyunca $\sim 12\%$ genişleme olacak şekilde malzemeye deformasyon uygulanır. Şekil 2.6 (b)' de verildiği gibi, (x', y', z') eksenleri ile tanımlanan hücrenin c/a oranı $\sqrt{2}$ değerine eşit bir *bct* birim hücresi oluşturulur. Bu hücreye c/a oranları değiştirilerek, küçük zorlanmaları ifade eden Bain bozulmaları oluşturulur. Bu bozulmanın sonucuna göre, eksen uzunlukları eşit ise ($a = b = c$) yapı *fcc*, $a = b$ ve $c = \sqrt{2}a$ ise yapı *bcc* birim hücreye

sahiptir. Böylece, $fcc \rightarrow bcc$ dönüşümü, sadece fcc hücrenin c/a oranını sabit hacimde değiştirerek sağlanabilir.

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi, Bain deformasyonu yanlış şekillenmeleri (wrong shape) üreten oldukça büyük zorlanmalara neden olabilir. Bu bozulmalar genelde deneysel çalışmalarda gözlenmez. Bu kaçınılmaz zorlanmalardan sakınmak için martensit dönüşüm ya kayma (slip) ya da ikizlenme mekanizmalarıyla gerçekleşir. Bain zorlanması, martensit dönüşüm sonucu oluşacak kristal yapının tam şeklini vermemesine rağmen, Bain zorlanması ve kayma/ikizlenme mekanizmalarının birlikte etkileri, makroskobik zorunu bir kesme zorlanmasına dönüştürme şeklinde gösterir. Sonuçta, malzemenin şekli ve toplam zorlanmalar gözlemlenen doğru şekli verebilmektedir. Çekirdeklenme ile oluşan martensit mekanizması difüzyonsuz dönüşümle tutarlı olmalıdır. Bunun yanında, bu mekanizma oldukça düşük sıcaklıklarda ve yüksek zorlanma oranlarında oluşan martensit fazı üretmelidir.



Şekil 2.6: Austenitik fcc yapıdan martensit bcc yapıya Bain dönüşümü, a) İki fcc örgü içerisindeki bcc birim hücre, b) $c/a = \sqrt{2}$ durumunda oluşan bcc birim hücre, c) $c/a < \sqrt{2}$ durumunda iken oluşan bcc birim hücre (Sharma 2003).



Şekil 2.7: (a) Austenitik ana yapı, (b) Bain zorlanması sonucunda oluşan yanlış şekillenmeli martensit yapı, (c) ikizlenme ve (d) kayma mekanizmalarıyla meydana gelen martensit yapılar.

Çekirdeklenme üç boyutlu kayma hareketinden oluşmaktadır. Dönüşüme neden olan gerekli kimyasal itici güç, en az kayma ve/veya ikizlenme sınırındaki bölgelerin dönüşümünü sağlayacak kadar büyük olmalıdır. Bu kimyasal itici güç, martensit çekirdeklenme için aktivasyon enerjisini sağladığından, bu kriter son derece önemlidir. Çekirdeklemenin örgü kararsızlığı veya yarı kararlı zorlanmalardan kaynaklandığını ileri süren birçok öneri literatürde mevcuttur. Fakat, bu modellerde dönüşüm için gerekli itici gücün çok yüksek olması gerekmektedir. Diğer yandan, eğer sistem modülasyonlu (değişmeyen örgü bozulmaları) yapıda ise martensit dönüşüm için gerekli itici gücün değeri oldukça azalır (O’Handley 1999).

2.1.3 Manyetik Şekil Hafıza Etkisi

Manyetik Şekil Hafıza Etkisi (Magnetic Shape Memory Effect, MSME), bazı metalik alaşımların martensit fazlarında iken manyetik alan uygulandığında büyük bir zorlanmanın görülmesi şeklinde tanımlanabilir. Diğer bir deyişle,

manyetik alan uygulandığında, martensit varyantların yeniden düzenlenmesi ile malzemenin bütün şeklinin ve boyutunun değişmesidir. Bu özelliği gösteren malzemelere de Manyetik Şekil Hafızalı Alaşımlar (MSMA) denir. Bu malzemeleri diğer metallere ayıran özelliği, iki doğal olayı birlikte etkileşimli olarak yaşamalarıdır: martensit faz dönüşümü ve ferromanyetizma. MSMA, ilk defa 1902 yılında, Alman maden mühendisi ve kimyager Friedrich Heusler tarafından keşfedilmiştir (Heusler ve diğ. 1902). Heusler, Cu-Mn alaşımına sp elementlerinden (Al, In, Sn, Sb, Bi) bir tanesini eklediğinde, hiçbir ferromanyetik element olmamasına rağmen, üçlü alaşımın ferromanyetik özellik gösterdiğini, manyetik ve ısıl işlemlerle bu malzemenin fiziksel özelliklerinin değiştiğini gözlemlemiştir. Birçok X-ışını deneylerinin sonucunda, Heusler yapısı, ikili B2 düzenli yapıdaki XY ve XZ alaşımların kombinasyonundan oluşan L2₁ kübik kristal yapısına sahip X₂YZ şeklinde ortaya çıkmaktadır. Yapılan birçok çalışmanın sonucunda, Heusler yapısında bulunan malzemelerin MSME etkisi gösterdiği doğrulanmaktadır. Manyetik özelliklerin araştırılmasında, malzemenin kristal yapısı, kompozisyonu ve uygulanan ısıl süreçler önemli faktörlerdir.

Manyetik alan bazlı çalışan SMA'lar ile sıcaklık etkili çalışan SMA'larda SME olayı benzerlik göstermesine rağmen, manyetik yapısal alanların (domain, martensit varyants) oluşması ek fonksiyonel özellikleri beraberinde getirir. Özellikle, dış manyetik alan uygulandığında, martensit dönüşüm sıcaklığının değeri kaymaktadır ve bu durum da faz geçişinin sabit bir sıcaklıkta oluşmasını mümkün kılmaktadır (Siewert 2012).

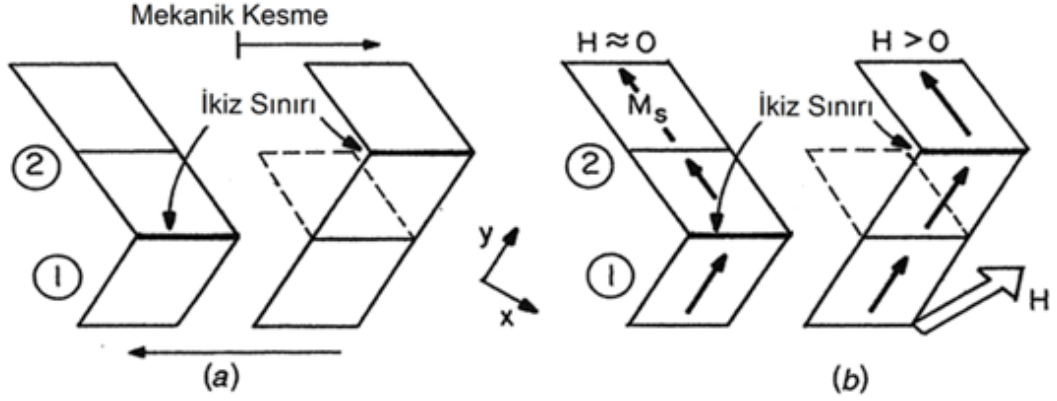
Manyetik alaşımlara herhangi bir dış manyetik alan uygulanmadığında, manyetik yapısal alanlar mıknatıslanmanın kolay eksenine doğru yönelme eğilimi gösterir. Eğer dış manyetik alan kolay eksenin haricinde bir eksen doğrultusunda uygulanırsa, yapısal alanların mıknatıslanma yönü kolay eksenden uygulanan manyetik alan doğrultusuna doğru dönecektir. Mıknatıslanmanın bu kolay eksenden dış manyetik alana doğru yönelmesi için gerekli enerjiye de manyetik anizotropi enerjisi (magnetocrystalline anisotropy energy, MAE) denir. Eğer martensit yapının MAE enerjisi yeterli derecede büyük ise, uygulanan manyetik alan martensit fazdaki ikiz sınırlanmalarının yeniden düzenlenmesine neden olacaktır. Manyetostriktif malzemelerde ise, bu şartlarda, manyetik alan manyetik yapısal alanların tekrar yönelimini sağlayacaktır.

Dış manyetik alan uygulandığında, ikiz sınır hareketiyle sonuçlanan martensit varyantların tekrar düzenlenmesi konusu Şekil 2.8'de şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.8 (a)'da görüldüğü gibi, çoğu martensit fazda bükülme ve burulmalar dahil olmak üzere oluşan tüm plastik deformasyonlar, ikiz sınır hareketiyle oluşan kesme zoruna karşı ikizlenmiş martensit malzemenin tepkisi ile açıklanabilmektedir. Böyle bir deformasyona uğrayan sistem ısıtıldığında, ikiz varyantlar yüksek simetri fazındaki şekillerine geri döner ve deformasyon ortadan kalkar (Otsuka ve Wayman 1992). Bu etkiye termo-elastik SME denilmektedir. Genellikle, SMA'larda oluşan zorlanma % 10 civarlarında olup, zor ise onlarca *GPa* mertebesindedir. Fakat, bu etki malzemenin ısıtılmasına bağlı olduğu için, olayın oluşması yavaş ve verimsizdir (O'Handley 1999). Bununla birlikte, martensit faz dönüşümünü, manyetik alan uygulayarak da elde etmek mümkündür. Fakat, dönüşüm için gerekli olan manyetik alan değerinin büyüklüğü pratik uygulamalar için engelleyici olabilmektedir. 1 T civarındaki bir manyetik alan, dönüşümü gerçekleştirebilir (O'Handley 1999). Diğer bir yanda, eğer anizotropik enerji büyük ve mıknatıslanmanın değişimi ikiz sınırı boyunca kolay eksen yönünde ise, ikiz yapıyı değiştirmede manyetik alan çok etkili olabilmektedir. Martensit ikiz sınırına belli bir yönde H manyetik alan uygulandığında (Şekil 2.8 (b)), ikiz sınırı üzerinde $2M_S H$ şiddetinde bir Zeeman basıncı meydana gelir. Şekil 2.9'de gösterildiği gibi, eğer ikizlenmiş martensit malzemenin MAE'si yeterince güçlü ise, enerjik olarak tercihli varyant ikiz sınırının hareket etmesiyle büyür, sonuçta Zeeman enerjisi azalarak daha düşük enerjili bir yapının oluşması sağlanır.

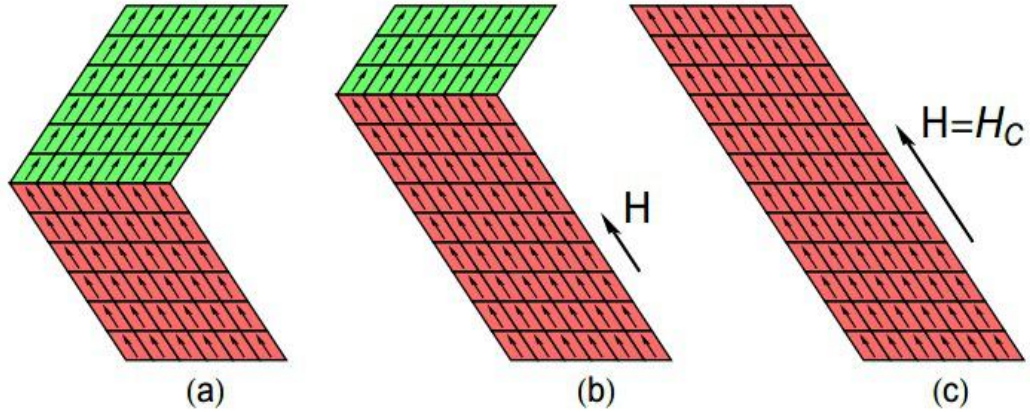
H_C kritik manyetik alan değerinde malzeme doyum noktasına ulaşır ve sadece manyetik alan doğrultusunda tek varyant oluşur. Böylece malzeme ikizlenmiş yapının kayb olduğu martensit yapısına ulaşır. Termo-elastik SME'den farklı olarak, manyetik SME'si sistem düşük sıcaklıkta oluşan martensit fazda iken gerçekleşmektedir. Bu nedenle, manyetik SME'nin termo-elastik SME'den (klasik SME) daha hızlı ve etkili şekil değiştirme potansiyeline sahip olduğu açıktır (O'Handley 1999).

Şekil 2.10'de gösterildiği gibi, fonksiyonel bir malzemeye bir dış kuvvet uygulandığında malzeme bu etkiye karşı mekanik bir zorlanma göstererek tepki

vermektedir. SME'nin altında yatan temel mekanizma en basit olarak bu şekilde tanımlanabilir.



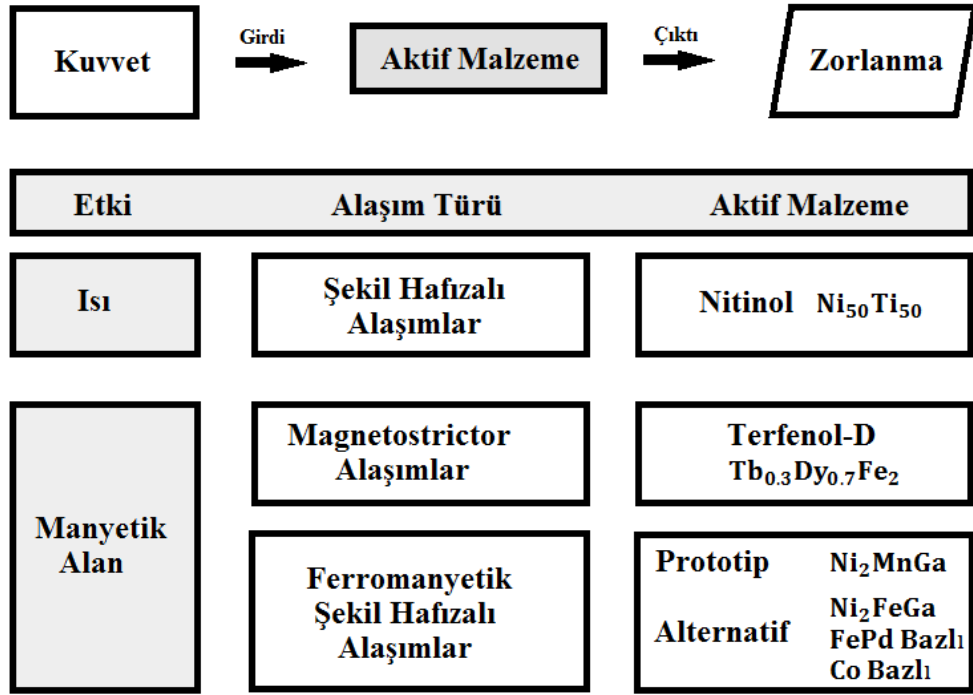
Şekil 2.8: (a) İkizlenmiş bir martensit yapıdaki malzemenin, bir ikiz sınırı hareketiyle mekanik kesme zoruna verdiği tepki ve meydana gelen deformasyon. (b) Yeterince güçlü bir anizotropik yapıya sahip martensit faz üzerine dış manyetik alan uygulandığında ikiz sınırı boyunca meydana gelen Zeeman basıncı ile sınır boyunca manyetik momentlerin yöneliminin değişimi (O'Handley 1999).



Şekil 2.9: Bir dış manyetik alan uygulandığında ikiz sınırı hareketinin temsili gösterimi.

Nitinol (NiTi) gibi klasik fonksiyonel SMA'larda şekil hafıza etkisi oluşturmak için ısıtma-soğutma etkisinin kullanılması, sürecin yavaş ilerlemesine neden olmaktadır. Daha hızlı cevap veren SMA'lar araştırılmış ve bu ihtiyacı MSMA'ların karşılayabileceği farkedilmiştir. Şekil 2.10'de verilen bu manyetik

malzemeler hem martensit hem de ferromanyetizma özelliğine sahip malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı Ferromanyetik Şekil Hafızalı Alaşımlar (FSMA) olarak da bilinirler. Bu malzemeler, ısıtma-soğutma etkisinin yanında dışarıdan uygulanan manyetik alan ile martensit faz dönüşümünü daha hızlı gerçekleştirebilmektedirler. Ayrıca akıllı malzeme olan manyetostriktif malzemelere de bir dış manyetik alan uygulandığında, şekillerini ve boyutlarını değiştirebilmektedirler. Manyetostriktif malzemelerin manyetik ve elastik durumları arasında çift yönlü enerji değişimi göstermesinden dolayı çalıştırıcı (actuator) ve sensör olarak uygulama alanları bulurlar.



Şekil 2.10: Etki türlerine göre bazı fonksiyonel alaşımların sınıflandırılması.

Terfenol-D ($Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$) alaşımı prototip bir manyetostriktif malzemeler olup, çok yüksek enerji dönüştürme yeteneğine sahip bir katıhal dönüştürücüsüdür. Ticari olarak mevcut olan bu malzeme, oda sıcaklığında % 0.17 manyetostriktif zorlanma gösterir (Murray ve diğ. 2000). Bu yapısal bozulma, prototip malzeme olan Ni_2MnGa ferromanyetik SMA'nın 1 T civarı orta ölçekli manyetik alan altında % 10'lara kadar çıkmaktadır (Sozinov ve diğ. 2002).

Manyetik SME'si ile bir dış manyetik alan uygulayarak makroskobik ölçekte zorlanma elde edilmesi, birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Ferromanyetik SMA'ların endüstriyel alanlarda kullanılabilmesi için, bu alaşımların bazı özellikleri sağlanması gerekir (Enkovaara 2003):

- Ferromanyetik bir malzeme olması ve martensit faz dönüşümü göstermesi gerekir.
- Manyetik anizotropik enerjisinin, ikiz sınırının hareketi için gerekli enerjiden büyük olması gerekir.
- Aygıtları oda sıcaklığında ve hatta bu sıcaklığın üzerinde (özellikle otomotiv sektöründe kullanılan aygıtlar için) çalıştırabilmek için, manyetik/yapısal faz dönüşüm sıcaklığının yeteri kadar yüksek olması gerekir.
- Malzemenin manyetik dipol momenti yeteri kadar büyük olmalı, çünkü uygulanacak dış manyetik alanın miktarı bu momente bağlıdır.

2.1.4 Ni₂FeGa Heusler Alaşımının Deneysel Özellikleri

MSMA'ların fiziksel özellikleri, oluşturuldukları atom türlerine ve farklı kombinasyonlara oldukça bağlıdır. Bu nedenle, daha verimli malzemeler elde edebilmek için pek çok alaşım üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

Ni-Fe-Ga alaşımının Y. Sutou ve diğerleri tarafından mekanik testler ve uygulanan strese karşı farklı sıcaklıklarda stress-sıcaklık diyagramları çizilerek, Ni-Ga-Fe ferromanyetik şekil hafızalı alaşımının zorlanma ve sıkıştırılabilirlik özellikleri gözlemlenmiştir (Sutou ve diğ. 2004). Gerilim kaynaklı zorlanma ile gerçekleşen martensitik faz dönüşümü, dönüşüm zorunun derecesinden hesaplanarak martensitik fazın kristal yapısı ortaya çıkartılmıştır. L2₁ kübik austenitik, L1₀ tetragonal martensit modüle olmayan NM ve 10M-14M modülasyonlu martensit yapılarının örgü sabitleri belirlenmiştir. Ni-Ga-Fe alaşımının austenitik L2₁ yapısının örgü parametreleri sırasıyla $a = b = c = 5.76 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, modüle olmayan martensit NM fazının örgü parametreleri $a = b = 4.62 \text{ \AA}$, $c = 5.38 \text{ \AA}$, $c/a = 1.17$ ve 5M modülasyonlu

martensit yapının örgü parametreleri ise $a = 4.24 \text{ \AA}$, $b = 5.38 \text{ \AA}$, $c = 4.18 \text{ \AA}$, $c/a = 0.98$ olarak belirlenmiştir.

Du ve diğerleri tarafından da eriyik eğirme (melt-spinning) tekniği (104-107 K/s) kullanılarak yakın-stokiyometrik $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{24}\text{Ga}_{25}$ Heusler alaşımı sentezlenmiş, TEM mikroskonu kullanılarak yapısal analiz yapılmıştır (Du ve diğ. 2011). Yakın-stokiyometrik Heusler alaşımında en yoğun olarak yüksek atomik düzenine sahip $L2_1$ ana fazı ile birlikte, bazı fcc yapılı γ fazı ve ince tabakalı ikiz yapıların oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Oda sıcaklığında austenitik $L2_1$ ana fazında bol miktarda mikro modüle olmuş bölgelerin (domains) varlığı belirlenmiştir. Bu alan yapılarının $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 211 \rangle$ doğrultuları boyunca ve $\langle 110 \rangle$ doğrultusundan yaklaşık olarak 14° sapacak şekilde hizalandıkları belirlenmiştir. Bu yönelimlerin martensitik dönüşümün muhtemel öncüleri olduğu tahmin edilmektedir. MT sıcaklığının altında (M_s başlangıcında) kübik austenitik fazın, baskın olarak $\langle 110 \rangle$ doğrultusu boyunca yönelen 5M ve 7M modülasyonlu martensitik varyantlara dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, oda sıcaklığında yapılan X-ışını kırınımı (XRD) deseni analizleri sonucunda $L2_1$ ana fazın örgü parametreleri $a = b = c = 5.74 \text{ \AA}$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca, yapısal parametreleri tam olarak bilinmeyen az miktarda ikiz mikro yapılar ile birlikte yine az miktarda örgü parametresi $a = 3.6 \text{ \AA}$ olan fcc yapılı γ fazı gözlemlenmiştir.

Eriyik eğirme (melt-spinning) tekniği kullanılarak sentezlenen Ni_2FeGa ferromanyetik SMA yüksek sıcaklıklarda düzenli bir $L2_1$ yapısına sahip olduğu Liu ve diğerleri tarafından gözlemlenmiştir (Liu ve diğ. 2003). $L2_1$ yapısının örgü parametreleri $a = b = c = 5.74 \text{ \AA}$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ olarak verilmektedir. Alaşımın 142 K sıcaklığında kübik austenitik yapıdan bir ön martensitik dönüşüm ile birlikte ortorombik bir martensit yapıya termo-elastik martensitik faz dönüşümü sergilendiği belirlenmiştir. Bu ortorombik yapının örgü parametreleri $a = 5.8565 \text{ \AA}$, $b = 5.7336 \text{ \AA}$, $c = 5.4507 \text{ \AA}$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ şeklinde belirlenmiştir. Ni_2FeGa alaşımının 430 K gibi nispeten yüksek bir Curie sıcaklığına, $73 \text{ Am}^2/\text{kg}$ değerinde bir manyetizasyona ve 0.6 T'lık düşük bir doyum alanına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Tercihen yönlendirilen tanelerden oluşan dokulu alaşım % 0.3'lük bir gerilme ile tamamen geri kazanılabilir iki-

yönlü şekil hafıza etkisi gösterebilen bir termo-elastik martensitik faz dönüşümü sergilemektedir (Liu ve diğ. 2003).

Liu ve diğerleri tarafından gerçekleştirilen diğer bir deneysel çalışma, kendi içinde tutarlı LAPW yöntemi ile Ni₂FeGa Heusler alaşımının kübik ve ortorombik fazlarının elektronik özellikleri teorik olarak araştırılarak desteklenmiştir (Liu ve diğ. 2004). Bununla birlikte, farklı sıcaklıklarda manyetizasyonun manyetik alanın bir fonksiyonu olarak ve manyetik doygunluk değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olacak şekilde ölçümler gerçekleştirilmiştir. Kübik ve ortorombik yapıların elektron durum yoğunlukları karşılaştırıldığında, kübik yapının Ni *d* bandının Fermi seviyesinin yakınlarındaki DOS'da gözlenen bir pik ile kübik yapının ortorombik yapıdan farklılaştığı gözlemlenmiştir. Bu faz dönüşümünün bir Jahn-Teller mekanizmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Bu faz dönüşümü ile Ni'in momenti artarken manyetizasyon dağılımı yeniden şekillenmiştir. Sıcaklığa bağlı anizotropik alan, martensitik dönüşümün 125 ile 190 K arasında gerçekleştiğini göstermektedir.

Perez ve arkadaşları tarafından yapılan deneysel çalışmada, Ni-Fe-Ga Heusler alaşımlarının stokiyometrik yapısına yakın stokiyometrik olmayan tek kristal Ni_{51.5}Fe_{21.5}Ga₂₇ alaşımının fonon-dağılım özellikleri, saçılma ve manyetik özelliklerin sıcaklığa bağlı değişimleri gözlemlenmiştir (Perez ve diğ. 2009). L₂₁ ana fazına ait TA₂ enine modda [110] doğrultusu boyunca $\xi = 0.35$ civarında belirgin şekilde enerjinin azalmasıyla görünür hale gelen dikkate değer bir fonon yumuşaması belirlenmiştir. Bu fonon yumuşaması sıcaklık azaldıkça daha belirgin hale gelmektedir. Bragg saçılmalarının çevresinde [$\bar{\xi}\bar{\xi}0$] doğrultusu boyunca gerçekleştirilen yaygın nötron saçılma ölçümleri, MT sıcaklığına yaklaştıkça yoğunlukları artan $\xi = 0.33$ 'de küçük piklerin varlığını ortaya çıkartmıştır. Elastik ve elastik olmayan saçılma deneylerinin her ikisi de gözlenen normal dışı durumlar Ni-Fe-Ga alaşımlarında bir ön martensitik dönüşüm mekanizmasının varlığını göstermektedir. 6 T'lık bir dış manyetik alanın yumuşak fonon üzerine etkisinin ihmal edilebilir değerde olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, MT sıcaklığı, dış manyetik alana bağlı olarak çok küçük bir oranda etkilenmektedir. Alaşımın anafazının örgü sabitleri ve bulk modülü sırasıyla $a = 5.8565 \text{ \AA}$ ve $B = 145.6 \text{ GPa}$ şeklinde ölçülmüştür. Bununla birlikte, fonon dağılım eğrilerinin

eğiminden elastik sabitleri $C_{11} = 163 \pm 17$ GPa, $C_{11} = 136.9$ GPa, $C_{11} = 86 \pm 5$ GPa ve $C' = 13 \pm 2$ GPa şeklinde belirlenmiştir.

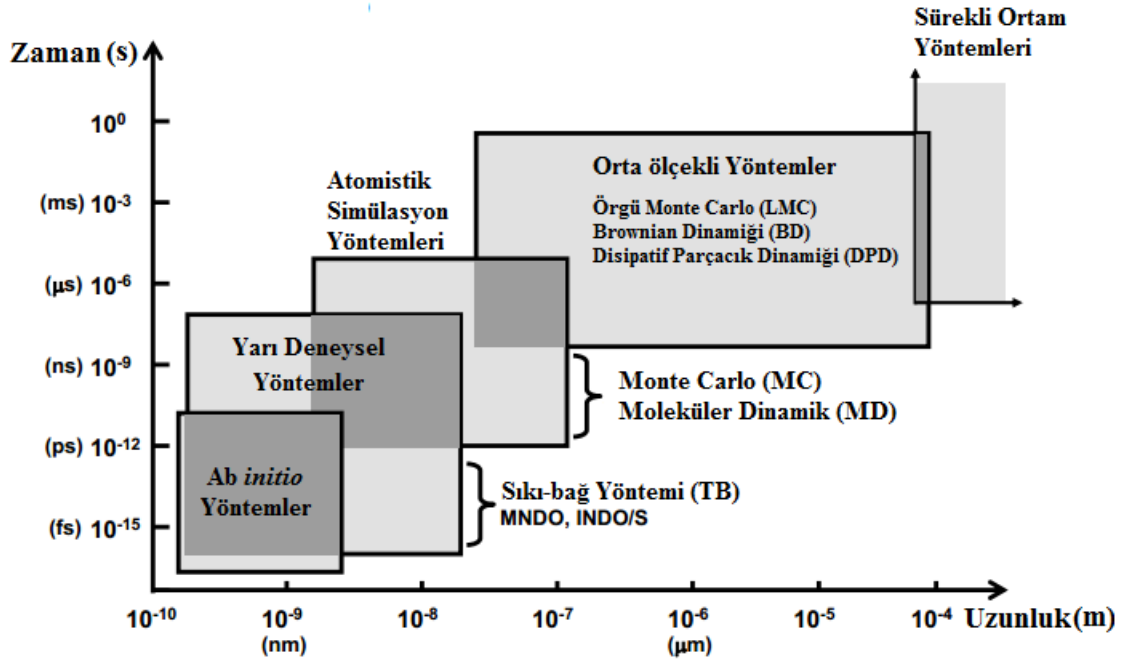
2.2 Simülasyon ve Hesaplama Yöntemleri

Simülasyon, pek çok bilim dalında analitik olarak çözümlü mümkün olmayan veya çok zor olan problemlerin bilgisayarlar yardımı ile çözümlene tekniğidir. Bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere paralel olarak simülasyon yöntemleri de zaman içerisinde çok hızlı gelişmiştir. Gelişen teknikler karmaşık problemlerin veya deneysel olarak oluşturulması çok zor olan aşırı ortamlardaki fiziksel olayların bilgisayar ortamında kabul edilebilir hata payları ile yeniden oluşturulmalarına ve çözümlenmelerine imkan sağlamıştır. Küçük ve orta ölçekli problemlerin modellenmesi ve çözümlü için kullanılabilir Basic, Fortran, C, C++ ve Python vb. gibi bilgisayar derleyicileri, çok daha karmaşık ve sofistike problemlerin çözümlerini yapabilen VASP, GAUSSIAN, AMBER, CASTEP v.b. gibi ticari paket programlar bu programlama dilleri kullanılarak geliştirilmiştir. Simülasyon veya sayısal hesaplama yöntemlerinin işlevi aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Fiziksel etkileşimleri modelleyen matematiksel problemlerin çözümlü için uygun ve doğru sonuç veren teknikler geliştirilmelidir.
- Çözümlü istenen problemi tanımlamak, formüle etmek ve çözümlü için kullanılacak en uygun yöntemi seçmek, analizi yapan araştırmacının kontrolündedir. Simülasyonun başarısını büyük oranda doğru yöntemlerin seçimine bağlıdır.
- Problemin tanımlanması ve formülizasyonu yapıldıktan sonra, problemin çözümlü ve hata analizi birlikte değerlendirilir. Kullanılacak yöntem ona göre seçilmelidir.
- Nümerik hesaplama yöntemi, istenilen hassasiyette ve belirli sayıda ardışık işlemden (iterasyondan) sonra matematiksel probleme çözümlü getirebilir.
- Çok farklı türde nümerik hesaplama yöntemi olmakla birlikte, hepsinin genel karakteristiği çok sayıda aritmetik hesaplama içermeleridir.

- İçerdikleri işlemsel yük, yenilemeli hesaplamalar ve zaman ihtiyacı nedeni ile çoğu zaman güçlü bilgisayar çözümlerine ihtiyaç duyarlar ve bilgisayarların işlem yapma kapasitelerinin gelişmesinden çok büyük oranda etkilenmişlerdir.

Şekil 2.11’de verildiği gibi, simülasyon tekniklerini çalışılan fiziksel problemin boyutları ve etkileşim sürelerine göre sınıflandırmak mümkündür. *Ab-initio* hesaplama yöntemleri ile nanometre (nm) boyutlarında ve femtosaniye (fs) zamanında gerçekleşen atomik boyuttaki etkileşimlerin simülasyonları yapılabilmektedir. Hesaplama boyutu $\sim 10^{-10} - \sim 10^{-8}$ metre aralığına ve nanosaniye (ns) zamanına yükseltildiğinde ise simülasyon ölçeği yarı deneysel yöntemler içerisine girmektedir. Bu yöntemde sıkı-bağ (Tight Binding Model, TB) yaklaşımı kullanılmaktadır. Sıkı-bağ yöntemi, katıhal fiziğinde izole edilmiş atomların bulunduğu bir sistemde dalga fonksiyonlarının süper pozisyonuna dayanan bir dalga seti yaklaşımı kullanarak elektronik band yapılarının hesaplarını yapan bir yöntemdir. *Ab-initio* ve yarı deneysel simülasyon teknikleri kuantum mekaniği kapsamına giren yöntemlerdir. Bu yöntemler hakkında ayrıntılı bilgi Tablo 2.2’de verilmektedir.



Şekil 2.11: Boyut ve zamana göre simülasyon ölçeği.

Tablo 2.3’de verildiği gibi, atomistik simülasyon yöntemleri arasında Monte Carlo (MC) ve Moleküler Dinamik (MD) en yaygın tekniklerdir. MC simülasyon tekniğinde en doğru sonuçları elde etmek için tekrarlanabilir rastgele örnekleme dayanan hesaplama algoritmaları kullanılmaktadır. MD hesaplama yöntemlerinde uygun nümerik yöntemler kullanılarak sistemi oluşturan her bir parçacık için klasik hareket denklemleri çözülmektedir. Bu tekniğin basitliği ve başarısı, gerçek atomlar arası potansiyel ile parçacık sayısı çok olan sistemlerin simülasyonlarının yapılabilmesidir. Daha gerçekçi potansiyeller geliştirilerek daha çok atom sayısından oluşan sistemlerin pek çok fiziksel özellikleri araştırılabilir. Atomistik simülasyon yöntemlerinin araştırma sahasına $\sim 10^{-9} - \sim 10^{-7}$ m boyutunda, $\sim 10^{-12} - \sim 10^{-6}$ s sürede gerçekleşen etkileşimler girmektedir. Orta ölçekli nümerik hesaplamalar ise Örgü Monte Carlo (LMC), Brownian Dinamiği (BD) ve Disipatif Parçacık Dinamiği (DPD) modellerinden oluşmaktadır. LMC nümerik hesaplamalar, yaklaşık olarak belirli hızlarda meydana gelen süreçlerin zamana göre değişimini simüle etmektedir. BD bir moleküler simülasyon tekniğidir. Bu teknikte, moleküllerin hareketlerinin zaman içerisindeki değişimi incelenebilir. DPD nümerik hesaplamalarda basit veya karmaşık sıvıların dinamik ve reolojik özellikleri simüle edilmektedir.

Son olarak, sürekli sayısal simülasyonlar makro sistemlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin araştırıldığı hesaplama ölçeğidir. Bu ölçekte, $\sim 10^{-4}$ m ve daha yüksek boyutlar ile mikrosaniye (μs) ve daha büyük sürelerde çalışan sistemlerin simülasyonları yapılabilmektedir.

Tablo 2.2 ve 2.3’de listelendiği gibi, kuantum veya klasik mekaniksel nümerik hesaplama tekniklerinin tarihi gelişimi incelendiğinde; 1953 yılında Metropolis N parçacıktan oluşan klasik bir problemin çözümünü Monte Carlo tekniklerini kullanarak bilgisayar ortamında gerçekleştirmiştir (Metropolis ve diğ. 1953). Zaman içerisinde gelişen MC tekniği kullanılarak manyetik düzen, yapısal faz dönüşümü ve farklı kinetik enerji çeşitleri vs. gibi fiziksel özellikleri daha iyi tanımlamak mümkün olmuştur.

Metropolis’in çalışmalarından hemen sonra ilk olarak MD simülasyonları yapılmaya başlanmıştır. (Alder ve Wainwright 1957; Wood ve Jacobsen 1957).

Tablo 2.2: Kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri (Allen ve Tildesley 1987; Frenkel ve Smit 2002; Santiso ve Gubbins 2004; Leach 2001; Szabo ve Ostlund 1996; Panagiotopoulos, 2000).

Yöntemler	Amaç/Anafikir	Hesaplanabilir Özellikler	Dezavantajlar
Ab-initio Yöntemler (Elektronik ölçek)	Nümerik olarak Schrödinger denklemini çözmek.	Herhangi bir deneysel parametre kullanmaksızın bir sistemi tanımlayan atomik pozisyonları ve fiziksel özellikleri belirleme imkanı sunar.	Küçük sistemlerde çalışabilir ($\sim 10^2$ tane atom).
		Bağ kırınımı- oluşumu veya elektronik yeniden oluşum mekanizmaları hesaplanabilir (örn: kimyasal reaksiyonlar).	Sadece çok hızlı süreçlerde çalışabilir (~ 10 ps).
		Sonuçların keskinliğini artırmak için bazı imkanlar sunar.	Denklemlerin çözülebilmesi için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur (LDA, GGA gibi).
		Geniş çaplı sistemler için kullanışlıdır.	Güçlü bilgisayarlara ihtiyaç duyar.
		Geçiş yapıları ve uyarılmış sistemlerin özellikleri hesaplanabilir.	Hassasiyetleri yüksektir.
Yarı Deneysel Yöntemler (Elektronik ölçek)	Ab-initio yöntemlerinden gelen denklemlerin basitleştirilmiş çeşitlerini kullanır. Deneysel verilerden elde edilmiş parametreleri kullanır.	Bağ kırınımı- oluşumu veya elektronik yeniden oluşum mekanizmaları hesaplanabilir (örn: kimyasal reaksiyonlar).	Elde edilen sonuçların kalitesini değerlendirmek zordur.
		Ab-initio yöntemleri ile hesaplanabilen sistemlerin daha büyük ve karmaşıklarının fiziksel özelliklerini hesaplayabilir ($\sim 10^3$ tane atom).	Ab-initio hesaplarının yapıldığı zaman aralığından daha uzun zaman aralığında özellikleri hesaplayabilir (~ 10 ns).

Tablo 2.3: Klasik mekaniksel hesaplama yöntemleri (Allen ve Tildesley 1987; Frenkel ve Smit 2002; Santiso ve Gubbins 2004; Leach 2001; Szabo ve Ostlund 1996; Panagiotopoulos, 2000).

Yöntemler	Amaç/Anafikir	Hesaplanabilir Özellikler	Dezavantajlar
Atomistik Simülasyon Yöntemleri (Klasik atomistik ölçek)	Deneysel veya <i>ab-initio</i> 'dan türetilmiş kuvvet alanlarını kullanarak, eşitlikleri tam olarak çözülebilmemiş yarı-klasik istatistiksel mekanik ile birlikte sistemlerin termodinamik özellikleri belirlemek.	Dinamik süreçler daha uzun zaman aralıklarında incelenebilir ($\sim 10 \mu s$).	Sonuçların kalitesi sistemi temsil etmek için kullanılan kuvvet alanının kalitesine bağlıdır.
		Karmaşık sistemlerin mikroskobik yapılarının özelliklerini belirlemek için kullanılabilir ($\sim 10^3 - 10^6$ tane atom).	Etkileşimin gerçekleştiği boyut ve zaman ölçeğine göre pek çok fiziksel özelliğin hesaplanmasında yetersiz olabilir (örn: Pek çok kimyasal reaksiyon, protein katlanması, micellenme).
Orta Ölçekli Yöntemler	Serbestlik derecelerini azaltmak ve/veya atom gruplarının etkileşimlerini daha iyi tanımlamak için etkin potansiyellerden yararlanmak.	Karmaşık sistemlerin yapısal özellikleri çalışılabilir ($\sim 10^8 - 10^9$ tane atom).	Genellikle nitel eğilimler tanımlanabilir, nicel sonuçları kestirmek zor olabilir.
		Klasik yöntemler ile hesaplanamaz zaman ölçeğinde dinamik süreçler hesaplanabilir ($\sim s$).	Pek çok durumda, kullanılan yaklaşımlar fiziksel sonuçların yorumlanmasını sınırlandırabilir.
Sürekli Ortam Yöntemleri	Sistem sürekli bir ortam gibi düşünülerek, sistemi temsil eden denge denklemleri nümerik olarak çözmek.	Herhangi bir makroskobik sistemin dinamik süreçleri uzun zaman ölçeğinde çözülebilir.	Durum denklemlerine daha alt ölçekli yöntemlerden veya deneylerden elde edilmiş parametrelerin girilmesi gerekebilir (örn: viskozite, difüzyon katsayısı gibi) Bu parametrelerin hesabı her zaman kolay olmayabilir. Elde edilen sonuçların elektronik veya moleküler seviyedeki özellikleri açıklaması mümkün değildir.

Yarı deneysel potansiyeller ile kullanıldığı zaman MD yöntemleri malzemelerin fiziksel özelliklerini daha etkili bir şekilde hesaplayabilmektedir. MD

tekniklerinden sonra geliştirilen gömülü atom yöntemi (Embedded Atom Model, EAM) ile 1.000.000 atomdan oluşan sistemlerin faz dönüşüm mekanizmaları oldukça gerçekçi bir şekilde araştırılabilmiştir (Kadau ve diğ. 2002). Son zamanlarda modern katıhal fiziğinde yeni elektronik yapı hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en fazla dikkati çeken *ab-initio* hesaplama tekniğidir. Latince de *ab-initio* terimi *ab* kelimesi (*-den*) ile *initium* (başlangıç) kelimesinin birleştirilmesinden oluşturulmuş olup “başlangıçtan” anlamına gelmektedir. Literatürde, *ab-initio* hesaplama yöntemi, başlangıçtan teorik yöntemler (from the beginning) veya ilk prensipler yöntemi (first principles) şeklinde isimlendirilen hesaplama yöntemleri mevcuttur. Bu üç yöntem farklı isimlere sahip olsalar da aynı nümerik hesaplama teknikleridir. *Ab-initio* hesaplama yönteminde, deneysel herhangi bir parametre kullanılmaksızın, başlangıç prensiplerinden bir sistemin fiziksel özellikleri hesaplanabilmektedir. Kuantum mekaniğinin kullanıldığı bu hesaplar oldukça hassastır. Fakat, hesaplanabilir sistemlerin boyutu iş yükünün fazlalığı nedeniyle 100 atom civarındadır.

Bu teknikler, nümerik hesaplama teknikleri olduğu için hesaplamalarda çeşitli yaklaşımlar da kullanılmaktadır. Hartree-Fock (HF) ve DFT bazlı yöntemler, hemen hemen mevcut tüm elektronik yapı hesaplama yöntemlerinin temelini oluşturmaktadır.

Tez çalışmasındaki hesaplamalar, VASP (Vienna *ab-initio* Simulation Package) simülasyon paketi kullanılarak yapılmıştır. VASP simülasyon paketi, DFT bazlı *ab-initio* hesaplama tekniklerini kullanarak, elektronik yapı hesapları veya kuantum mekanişel moleküler dinamik (QMD) ile atomik ölçekte malzeme modelleyen bir simülasyon programıdır (Kresse ve Furthmüller 1996; Kresse ve Joubert 1999). VASP, çok cisimli sistemleri temsil eden Schrödinger denklemlerinin yaklaşık çözümlerini, DFT ile Kohn-Sham eşitliklerini veya HF ile Roothaan eşitliklerini çözerek elde etmeyi amaçlamaktadır (Sholl ve Steckel 2009). Programda bulunan Hibrit fonksiyoneller HF yaklaşımı ve DFT’sinin bir karışımıdır. Dahası, Green’s fonksiyonu yöntemleri ve çok cisim pertürbasyon teorisi de program içerisine yerleştirilmiştir (Hedin 1965). Düzlem dalga baz

setleri ile elektronik yük yoğunluğu, yerel potansiyel ve tek elektron yörünge etkileşimleri gözönünde bulundurulmuştur. Elektronlar ve iyonlar arasındaki etkileşimler norm-koruyucu veya ultrasoft pseudopotansiyel veya izdüşümsel genişletilmiş dalga yöntemi kullanılarak tanımlanmaktadır. Elektronik taban durum enerjisini belirlemek için, iteratif (RMM-DIIS) veya sınırlandırılmış Davidson algoritmaları ile verimli bir şekilde yenilenebilir matris denklemlerinin köşegenleştirilmesi tekniklerini kullanmaktadır. VASP simülasyon programı hakkında daha ayrıntılı bilgi için (VASP site 2003) referansı incelenebilir.

2.2.1 Çok Cisim Problemi

Kuantum mekaniğinin geliştirilmesi ve tekrarlanan gözlemlerle doğruluğunun ispatlanması, yirminci yüzyılın en etkileyici bilimsel gelişmelerindendir. Kuantum mekaniği, malzemeleri oluşturan atomların özelliklerini incelemektedir. Bir malzemenin fiziksel özelliklerini incelemek için o malzemeyi oluşturan iyi tanımlanmış bir atom topluluğunu, bir molekülü veya mineralin kristal yapısını tanımlayan atomları gözönünde bulundurabiliriz. Bu atomlar hakkında bilinmesi gereken en temel bilgi enerjilerinin nasıl değiştiğidir. Bir atomun nerede olduğunu tanımlamak için, çekirdeğin ve elektronların nerede olduğunu tanımlamamız gerekir. Atomlar incelendiğinde ortaya çıkan en önemli gözlem, atomik çekirdeklerin elektronlardan çok daha ağır olmasıdır. Bir atomun çekirdeği elektronundan yaklaşık olarak 1800 kat daha ağırdır. Bu durum, elektronların çevresel değişimlere çekirdeklerden daha hızlı cevap verebilecekleri anlamına gelmektedir. Böylece, elektronlara göre çok düşük hızlarda hareket eden çekirdeklerin hareketsiz olduğu ve çekirdeğin kinetik enerjisinin sıfır olduğu kabul edilir. Bu kabule Born-Oppenheimer yaklaşımı denir. Atomik çekirdeklerin sabit konumları için elektron hareketini tanımlayan denklemlerin çözülmesi problemin ilk kısmını oluştururken, bir çekirdek topluluğu alanı içinde hareket eden elektron topluluğu için elektronların en düşük enerjiye karşılık gelen konfigürasyonlarını veya durumlarını elde etmek de problemin diğer kısmıdır. En düşük enerjili durum elektronların taban durumu olarak bilinir. Bir sistemin, R_1, \dots, R_N konumlarında N-tane çekirdeğe sahip olduğu düşünülürse, taban durum enerjisi çekirdek konumlarının bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir:

$E(R_1, \dots, R_N)$. Bu enerji atomların adyabatik potansiyel enerji yüzeyi olarak tanımlanmaktadır. Bu potansiyel enerji yüzeyi hesaplandığında, atomlar üzerinden malzemenin enerjisinin değişimi problemi çözülmüş demektir (Sholl ve Steckel 2009).

Elektronlar ve çekirdekten oluşan bir sistemin spin katkılarının gözardı edildiği zamandan bağımsız relativistik olmayan Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N,) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilmektedir (Harrison 2007). Burada, \hat{H} Hamiltonyen operatörü ve Ψ dalga fonksiyonu (2.1) denkleminin çözüm seti veya öz durumlarıdır. Bu çözümlerin her biri, Ψ_n dalga fonksiyonlarını ve E_n enerjilerini vermektedir. Hamiltonyenin basit bir forma sahip olduğu ve Schrödinger denkleminin tam olarak çözülebildiği, bir kutu içindeki parçacık veya harmonik salıncı gibi problemler vardır. Fakat, çok sayıda elektronun çok sayıda çekirdek ile etkileştiği durumlarda Schrödinger denkleminin tam formu,

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I^N \nabla_I^2 - \sum_{i,I}^N \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

şeklinde verilmektedir. Burada m_e ve M_I elektron ve çekirdeğin kütlesi, r_i ve R_I elektron ve çekirdeğin koordinatları, e ve Z_I elektronun ve çekirdeğin yükü olarak verilmektedir. Denklem (2.2)'de verilen birinci ve ikinci terim sırasıyla elektronun ve çekirdeğin kinetik enerjisidir. Üçüncü terim, elektronlar ve çekirdek arasındaki çekici Coulomb etkileşmesini, dördüncü terim, elektronlar arası itici Coulomb etkileşmesini tanımlamaktadır. Son terim ise, çekirdek – çekirdek

etkileşmesini ifade etmektedir. Schrödinger denkleminin çözümü, N-tane elektronun her birinin uzaysal koordinatlarının bir fonksiyonu olan $\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ dalga fonksiyonudur. E elektronların taban-durum enerjisidir. Dalga fonksiyonu Ψ , N-tane elektronun koordinatlarının her birinin bir fonksiyonu olmasına rağmen, bireysel elektronların dalga fonksiyonlarının bir çarpımı şeklinde de yazılabilmektedir. Bu ifade, $\Psi = \Psi_1(r)\Psi_2(r), \dots, \Psi_N(r)$ şeklinde verilen Hartree çarpımıdır. Örneğin, sadece bir CO₂ molekülünün davranışını tanımlayan tam dalga fonksiyonu 66 boyutlu (22 elektronun her biri için 3 koordinat boyutu) bir fonksiyon olacaktır. Bu durumda, $\Psi_i(r)$ bireysel elektron dalga fonksiyonunun, eş-zamanlı olarak diğer bütün elektronlarla ilişkili bireysel elektron dalga fonksiyonlarıyla olan etkileşimleri hesaplanmalıdır. Diğer bir deyişle, Schrödinger denklemi aslında çok cisim problemidir (Sholl ve Steckel 2009).

2.2.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, çok cisim probleminin çözümü için önerilen ilk yaklaşımdır. Bu yaklaşımda, elektronun kütesinin çekirdeğin kütesine göre çok küçük ($\frac{M}{m} = 1836,1$) olduğu gözönünde bulundurulmaktadır. Bu nedenle, çekirdeğin hızı elektronların hızından çok küçük olacağından, çekirdeğin hareketi neredeyse sabit olarak düşünülmektedir. Bu yaklaşıma göre, Denklem (2.2)'deki ikinci terim olan çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilebilir. Son terimdeki, çekirdekler arasındaki itici Coulomb etkileşmesi ise sabit bir değer olarak kabul edilebilir (Harrison 2007). Böylece, Denklem (2.2) sadeleştirilerek,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \hat{V}_{dtS} \quad (2.3)$$

şekline dönüşmektedir. Burada, birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim elektronlar arası itici etkileşmeyi tanımlamaktadır. \hat{V}_{dtS} terimi ise

$$\hat{V}_{dış} = - \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad (2.4)$$

şeklinde elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek etkileşmelerini ifade etmektedir. Bu denklem içerisindeki r_i ve R_{α} sırasıyla elektronun ve çekirdeğin konumu, Z_{α} çekirdeğin yükünü vermektedir. Denklem (2.3), sabit çekirdeklerin alanında hareket eden elektronları temsil etmektedir. Born–Oppenheimer yaklaşımı, elektron-çekirdek hareketlerinin birbirinden bağımsız düşünülemediği sistemlerde geçersizdir.

2.2.3 Hartree-Fock Yaklaşımı

Spin, klasik mekanikte yer almayan kuantum mekaniksel bir özelliktir. Bir elektron spin-aşağı veya spin-yukarı olacak şekilde iki farklı spine sahip olabilmektedir. Bir elektronun durumunu tam olarak veren bir tanım, hem konum hem de spini içermek zorundadır. Elektronların birbirleriyle etkileşmediği kabul edilirse, Denklem (2.3) sadece h_i , i . elektronun kinetik ve potansiyel enerjisini tanımlayacak şekilde, bir toplam ifadesine dönüşmektedir:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N h_i \quad (2.5)$$

Bu Hamiltonyen baz alınarak, Schrödinger denklemi sadece tek elektron için tekrar yazılıp çözüldüğünde elde edilen çözümler,

$$h\chi = E\chi \quad (2.6)$$

denklemini sağlamalıdır. Bu denklem için tanımlanan özfonksiyonlara spin yörüngeleri veya spin orbitalleri denilmektedir. Her bir tek elektron denklemi için çok sayıda özfonksiyon vardır. Bu nedenle $\chi_j(x_i)$ ($j = 1, 2, \dots, N$) şeklinde bir spin orbital seti tanımlamaktadır. Burada x_i , i . elektronun konumunu ve spinini tanımlayan koordinat vektörüdür. Bu spin orbitalinin enerjisi de E_j ile gösterilmektedir. Spin orbitalleri; $j = 1$ yörüngesi en düşük enerjili, $j = 2$ yörüngesi ise bir sonraki daha yüksek enerjili yörünge şeklinde sınıflandırılmaktadır. Buradan yola çıkıldığında, toplam \hat{H} Hamiltonyeninin özfonksiyonları tek elektron spin orbitallerinin çarpımına eşit olacaktır:

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \chi_{j_1}(x_1)\chi_{j_2}(x_2) \dots \chi_{j_N}(x_N) \quad . \quad (2.7)$$

Benzer şekilde, bu dalga fonksiyonunun enerjisi spin orbital enerjilerinin toplamına eşit olacaktır:

$$E = E_{j_1} + \dots + E_{j_N} \quad . \quad (2.8)$$

Hartree yaklaşımı dalga fonksiyonları için bütün önemli kriterleri sağlamamaktadır. Elektronlar fermiyon oldukları için, iki elektron birbirleriyle yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonunun işaret değiştirmesi gerekmektedir. Bu anti-simetri prensibi olarak bilinir. Bu ciddi eksikliği ortadan kaldırmak ve dalga fonksiyonunu daha doğru tanımlamak için Slater determinantı kullanılabilir. Slater determinantında, N-elektron dalga fonksiyonu, anti-simetri kuralını sağlayacak şekilde tek elektron dalga fonksiyonlarının birleştirilmesiyle oluşturulmaktadır. Kolay anlaşılması açısından iki elektron için Slater determinantı,

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{bmatrix} \chi_j(x_1) & \chi_j(x_2) \\ \chi_k(x_1) & \chi_k(x_2) \end{bmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_j(x_1)\chi_k(x_2) - \chi_k(x_1)\chi_j(x_2)] \quad (2.9)$$

şeklinde verilmektedir (Sholl ve Steckel 2009). $(1/\sqrt{2})$ katsayısı normalizasyon sabitidir. Bu ifade elektron değiş-tokuşunun fiziksel tanımını vermektedir. İki elektron yer değiştirilirse işaret değişmektedir. Bununla birlikte, elektronlar arasında ayırım yapmayan bu ifade, iki elektron aynı konuma sahipse veya tek elektron dalga fonksiyonlarından iki tanesi aynı ise sonuç sıfır olacaktır. Bu durum Slater determinantının Pauli dışarlama ilkesini de sağladığını göstermektedir. Slater determinanı N elektronlu bir sisteme genelleştirildiğinde, NxN boyutlu bir matrisin determinanı elde edilmektedir. Schrödinger denklemini çözmek için Slater determinantını kullandığımızda, değiş-tokuşu göz önüne aldığımızı garanti etmiş oluyoruz. Fakat, bahsedilen değiş-tokuş bir elektron korelasyonu değildir. HF hesabında, her bir elektron için Schrödinger denklemi,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) \right] \chi_j(x) = E_j \chi_j(x) \quad (2.10)$$

şekline dönüşmektedir. Burada, $V(r)$ terimi dış potansiyel, $V_H(r)$ terimi ise Hartree potansiyelidir:

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad . \quad (2.11)$$

Burada $\rho(r')$, r konumuna yerleşen referans elektronun dışında kalan elektronların yoğunluğudur. (2.11) Denklemi, bir elektronun diğer elektronların etkisini, uzayda elektronlar birbirine yaklaştıkça meydana gelen anlık itici kuvvetler şeklinde algılamak yerine, yalnızca ortalama bir itici kuvvet şeklinde algıladığı anlamına gelmektedir. HF yaklaşımı, tam dalga fonksiyonunun tek

Slater determinanı kullanılarak elde edilebileceğini varsaymaktadır. Bu ifadeye göre, tek elektron denkleminin N tane en düşük spin orbitalleri bulunur; $\chi_j(x)$, $j = 1, 2, \dots, N$ ve toplam dalga fonksiyonu bu spin orbitallerinin Slater determinanı aracılığıyla yapılandırılır. Tek elektron denklemini gerçekten çözmek için bilgisayar ortamında keyfi sürekli bir fonksiyon tarif edilemediği için, bunun yerine gerçek spin orbitallerine yaklaşmak amacıyla birbirine eklenebilen sonlu bir fonksiyon setiyle spin orbitalleri tanımlanabilir. Sonlu fonksiyon seti $\phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_K(x)$ şeklinde yazılırsa, spin orbitalleri aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\chi_j(x) = \sum_{i=1}^K \alpha_{j,i} \phi_i(x) \quad . \quad (2.12)$$

HF hesabında mevcut olan bütün spin orbitallerini tam olarak tanımlamak için sadece açılım katsayılarının bulunması yeterlidir: $\alpha_{j,i}$ ($i = 1, 2, \dots, K$ ve $j = 1, 2, \dots, N$) . Burada, $\phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_K(x)$ fonksiyonlarına baz seti denilmektedir. Daha büyük baz seti kullanmak (K değerinin artırılması) hesaplamaların doğruluğunu artırmakla beraber, çözümü bulmak için gerekli olan çabayı da artıracaktır. HF yöntemi elektron değiş-tokuşunun tam bir tarifini verir. Bu ifade, HF hesaplarından elde edilen dalga fonksiyonlarının, tam Schrödinger denkleminin gerçek çözümleri olarak, iki veya daha fazla elektronun koordinat değiştirildiğinde tamamen aynı özelliklere sahip olduğu anlamına gelir. Sonsuz büyüklükte bir baz seti ile HF hesaplamaları yapılırsa, N tane elektronun hesaplanacak enerjisi Hartree-Fock limiti olarak bilinir. HF yöntemi elektronların diğer elektronlardan nasıl etkilendiğini tam doğru bir şekilde tanımlayamadığından, bu enerji gerçek elektron dalga fonksiyonunun oluşturduğu enerji ile aynı değildir. Kısaca, HF yöntemi elektron korelasyonlarının üstesinden gelemez. Elektron korelasyonunun tam bir ifadesini bulmak, en basit sistemlerde bile son derece zordur. Elektron korelasyon enerjisi, Hartree-Fock limiti ve gerçek (rölativistik olmayan) taban durum enerjisi arasındaki farktır. Bu korelasyon enerjisi, çoğunlukla, elektronlar daha düşük enerjili orbitallerden daha yüksek

enerjili orbitallere uyarıldıklarında veya geçiş yaptıklarında söz konusu olan bazı konfigürasyonların dalga fonksiyonu içine eklenmesi olarak da tanımlanmaktadır (Sholl ve Steckel 2009). Elektron korelasyon etkileri göz ardı edildiğinde sistemin davranışının tam olarak belirlendiği kesin olarak söylenemez. Bir sistemin fiziksel özelliklerini belirlemek için sistemi tanımlayan Schrödinger denkleminin belirli bir koordinat seti için çözümleri olan dalga fonksiyonlarının doğrudan gözlenemediği açıktır. Prensipite, ölçülen nicelik N tane elektronun belirli bir koordinat setinde (r_1, r_2, \dots, r_N) bulunma olasılığıdır. Bu olasılığın değeri $\Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N)\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ şeklinde verilmektedir. Bununla birlikte ikinci önemli bir nokta, deneylerde malzeme içindeki elektrona, kolayca 1. elektron, 2. elektron gibi etiketler verilemez. Bu durum, gerçekte N tane elektron setinin herhangi bir sırada r_1, r_2, \dots, r_N koordinatlarına sahip olma olasılığı anlamına gelmektedir. Bu olasılık, uzayın belirli bir noktasındaki elektron yoğunluğu $\rho(r)$ ile yakından ilişkilidir. Bu elektron yoğunluğu bireysel elektron dalga fonksiyonları cinsinden,

$$\rho(r) = 2 \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(r)\Psi_i(r) \quad (2.13)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Burada toplam, elektronlar tarafından işgal edilen bütün bireysel elektronlar üzerinden alınmaktadır. $\Psi_i(r)$ terimi, bireysel elektron dalga fonksiyonu içindeki bir elektronun r konumuna yerleşme olasılığıdır. 2 çarpanı ise spin katkılarını ifade etmektedir. Pauli dışarlama ilkesine göre, her bir bireysel elektron dalga fonksiyonu, farklı spine sahip iki farklı elektron tarafından işgal edilebilir. Sonuç olarak, yalnızca üç koordinatın bir fonksiyonu olan $\rho(r)$ elektron yoğunluğu, fiziksel olarak gözlenebilen bir niceliktir ve $3N$ tane koordinatın fonksiyonu olan dalga fonksiyonları çözümlerinin bize sağladığı tüm bilgileri de içermektedir.

2.2.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Bir malzemeyi oluşturan atomların çekirdekleri ve elektronları arasındaki etkileşimleri kuantum mekaniksel olarak tanımlamaya dayanan bilgisayar simülasyonları, malzeme biliminde son 10 yıl içerisinde çok büyük gelişmelere imkan vermiştir. Simülasyonlar, malzemelerin özelliklerinin hem temel düzeyde daha iyi anlaşılması hem de geleceğin teknolojileri için daha verimli bir şekilde dizayn edilebilmelerini sağlamıştır. Bu nümerik tekniklerde, Schrödinger denklemi çözülerek sistemin davranışının belirlenebilmesi enerjilerin ve kuvvetlerin hesaplanabilmesi için giriş bilgisi olarak sadece bir sistemi oluşturan atomların atom numaraları gereklidir. Bilgisayar ortamında nümerik olarak çok cisim problemlerinin (Schrödinger denkleminin) çözümlerinin araştırılması, 1964 yılında Walter Kohn ve çalışma arkadaşlarının sadece üç koordinatın fonksiyonu olan elektron yoğunluğuna dayanan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini geliştirmeleri ile gerçeklik kazanmıştır (Hohenberg ve Kohn 1964). DFT yönteminde, elektron-elektron etkileşimlerinin tanımlanması en önemli problemdir. DFT, etkileşimli elektron sistemi ile ilgilenen oldukça verimli bir methodur. Etkili tek parçacık potansiyeli içerisindeki elektron-elektron etkileşimlerinin karmaşıklığını, Kohn ve Sham denklemleri ve değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri ile belirlemektedir. Bu fonksiyoneller, bir elektronun diğer elektronlarla olan etkileşimlerinden kaynaklanan karmaşık kinetik enerjileri tanımlamaktadır. Schrödinger denkleminin tam formu için gerekli değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin kesin formu bilinmemekle birlikte, yaklaşık fonksiyoneller pek çok malzemenin fiziksel özelliklerinin tanımlanmasında son derece başarılıdır. Geliştirilen etkili algoritmalar ile Kohn ve Sham denklemleri daha doğru bir şekilde çözülerek, DFT yönteminin başarısı artırılmıştır. Bu teorinin gelişmesi, fizik, kimya, malzeme bilimi, yüzey bilimi, nano teknoloji, yeryüzü bilimleri ve moleküler biyoloji alanlarında yeni kapıların açılmasına imkan sağlamıştır. Bununla birlikte, bu yöntem sadece bilimsel çalışmalarda değil, endüstriyel kullanım alanlarında da kullanılmaktadır (Hafner ve diğ. 2006).

2.2.4.1 Hohenberg-Kohn Teoremleri

DFT yöntemi Kohn ve Hohenberg tarafından ispatlanmış olan iki temel matematiksel teorem ve 1960'ların ortalarında ürettikleri bir dizi denklem üzerine inşa edilmiştir (Hohenberg ve Kohn 1964).

2.2.4.1.1 Teorem 1

İlk defa, Hohenberg ve Kohn bir sistemi daha iyi tanımlayabilmek için, potansiyel veya dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğunun kullanılabilmesini öne sürmüşlerdir (Hohenberg ve Kohn 1964). İspatlanan ilk teorem aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

“Bir kuantum mekaniksel sistem kararlı durumda ise, sistemin her bir gözlenebilir, taban-durum yoğunluğundan hesaplanabilir. Bir başka ifade ile, kuantum mekaniksel bir sistemin her bir gözlenebilir, taban-durum yoğunluğunun tek bir fonksiyoneli olarak yazılabilir.”

Bu teorem, taban-durum dalga fonksiyonu ve taban-durum elektron yoğunluğu arasında bire-bir haritalama olduğunu ifade etmektedir. Bu sonucun önemini kavramak için öncelikle *fonksiyonel* kavramı tanımlanmalıdır. Fonksiyonel kavramı, fonksiyon kavramıyla yakından ilişkilidir. Bir fonksiyon, değişkenlerin değerini alır ve bu değişkenlerden tek bir sayı üretir. Fonksiyonel ise, bir fonksiyonu alarak bu fonksiyondan tek bir sayı üretir. Bu tanımlama, taban durum enerjisi E 'nin $\rho(r)$ elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli ($E[\rho(r)]$) şeklinde yazılabileceğini ifade etmektedir. Birinci Hohenberg ve Kohn teoremi, Schrödinger denklemini çözmek için kullanılacak bir elektron yoğunluğu fonksiyonelinin mevcut olduğunu söylemekle birlikte, bu fonksiyonelin formu hakkında bir bilgi vermemektedir (Sholl ve Steckel 2009).

2.2.4.1.2 Teorem 2

İkinci Hohenberg ve Kohn teoremi elektron yoğunluğu fonksiyonelinin önemli bir özelliğini tanımlamaktadır:

“Eğer, bir $\rho(r) \geq 0$ yoğunluğu, bir sistemi oluşturan elektron sayısını doğru olarak temsil edebiliyorsa $\int \rho(r)dr = N$, bu yoğunluk kullanılarak hesaplanan toplam enerji, taban durumu enerjisinden daha az olamaz: $E_0 \leq E[\rho]$. ”

Bir başka şekilde ikinci teorem,

“Toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğudur. ”

şeklinde ifade edilebilmektedir. Eğer doğru fonksiyonel formu bulunabilirse, fonksiyonelden elde edilen enerjiyi minimize edene kadar elektron yoğunluğu değiştirilebilir. Böylece, taban durum yoğunluğu sadece yoğunluk içeren varyasyonel metodlar kullanılarak hesaplanabilir. Bu durumda, bir sistemin taban durum enerjisi şeklinde verilir (Hohenberg ve Kohn 1964):

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = E[\rho] \geq E_0 \quad . \quad (2.14)$$

Hohenberg ve Kohn teoremi ile tanımlanan fonksiyoneli yazmanın yararlı bir yolu, $\Psi_i(r)$ tek elektron dalga fonksiyonlarını kullanmaktır. Çünkü bu fonksiyonlar elektron yoğunluğunu toplu bir şekilde tanımlamaktadırlar. Bu durumda enerji fonksiyoneli basit analitik formda yazılabilen $E_{bilinen}[\{\Psi_i\}]$ ve diğer enerjileri içeren iki terimden oluşmaktadır:

$$E[\{\Psi_i\}] = E_{bilinen}[\{\Psi_i\}] + E_{XC}[\{\Psi_i\}] \quad . \quad (2.15)$$

İlk terim olan $E_{bilinen}[\{\Psi_i\}]$ enerjisi dört katkıdan ileri gelmektedir:

$$E_{bilinen}[\{\Psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r + \int V(r) \rho(r) d^3r \\ + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{iyon} \quad . \quad (2.16)$$

Burada, ilk terim elektronların kinetik enerjilerini, ikinci terim elektronlar ve çekirdek arasındaki Coulomb etkileşmelerini, üçüncü terim elektron çiftleri arasındaki Coulomb etkileşmelerini ve son terim de çekirdek çiftleri arasındaki Coulomb etkileşmelerini temsil etmektedir. Toplam enerji fonksiyonelindeki diğer terim olan $E_{XC}[\{\Psi_i\}]$ enerjisi, değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelidir. Bu terim bilinen terimlerin içermediği diğer bütün kuantum mekaniksel etkileşmeleri kapsamaktadır (Sholl ve Steckel 2009).

2.2.4.2 Kohn-Sham Yaklaşımı

Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin tam formunu bazı kullanışlı yollarla ifade edebildiğimizi varsayalım. Bu durumda, toplam enerji fonksiyonelinin minimum enerji çözümlerini elde etmek, Schrödinger denklemini analitik olarak çözmekten daha kolaydır. Kohn ve Sham, her biri sadece tek elektron içeren denklemlerin bir araya gelmesiyle oluşan denklem setinin çözümü ile doğru elektron yoğunluğunun elde edilebileceğini göstermişlerdir. Kohn ve Sham denklemleri, Schrödinger denklemine benzer şekilde aşağıdaki denklem ile verilir:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad . \quad (2.17)$$

Bu denklem şekil itibariyle (2.1) ve (2.2) denklemlerine benzemekle birlikte önemli bir fark vardır. Denklem (2.2) içerisindeki toplama ifadeleri Kohn ve Sham denklemlerinde bulunmamaktadır. Bunun nedeni, Kohn ve Sham denklemlerinin çözümleri sadece üç uzaysal koordinata bağlı olan tek elektron dalga fonksiyonlarından ($\Psi_i(r)$) oluşmasıdır. Kohn ve Sham denkleminin $V(r)$ potansiyel bileşeni, Denklem (2.16) 'da bulunan elektron ve çekirdekler arasındaki etkileşmeyi tanımlamaktadır. $V_H(r)$ terimi ise Hartree potansiyelidir. Bu potansiyel, Kohn ve Sham denklemlerinde düşünülen elektron ve problemdeki bütün elektronlar tarafından tanımlanan toplam elektron yoğunluğu arasındaki

Coulomb itmesini içermektedir. Kohn ve Sham denkleminde ele alınan elektron aynı zamanda toplam elektron yoğunluğunun da bir parçası olduğundan, Hartree potansiyeli, kendisiyle-etkileşme hatası olarak isimlendirilen bir etki içermektedir. Böylece $V_H(r)$ 'nin bir kısmı, elektron ve kendisi arasında bir Coulomb etkileşmesini barındırmaktadır. Bu kendisiyle-etkileşme hatası fiziksel değildir ve düzeltilmesi, Denklem (2.17)'deki $V_{XC}(r)$ potansiyeli içerisinde yapılmaktadır. $V_{XC}(r)$, tek elektron denklemlerinde bulunan değiş-tokuş ve korelasyon katkılarını tanımlar. Biçimsel olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevi şeklinde tanımlanabilir:

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(r)}{\delta \rho(r)} . \quad (2.18)$$

Bir fonksiyonel türevin matematiksel tanımı, bir fonksiyonun türev tanımından çok daha karmaşıktır, ancak kavramsal olarak sıradan bir türev gibi düşünülebilir. Aradaki farkı belirtmek amacıyla türev operatörü d yerine δ kullanılmıştır (Sholl ve Steckel 2009).

Kohn ve Sham denklemlerini çözmek için Hartree potansiyelinin tanımlanması ve elektron yoğunluğunun belirlenmesi gerekmektedir. Elektron yoğunluğunu bulabilmek için de tek elektron dalga fonksiyonları hesaplanmalıdır. Sonuçta, Kohn ve Sham denklemleri çözülmelidir.

Bu döngü içinde, doğru elektron yoğunluğunun elde edilmesi Şekil 2.12'de verilen iteratif algoritma ile temsil edilmiş ve aşamalar aşağıda özetlenmiştir.

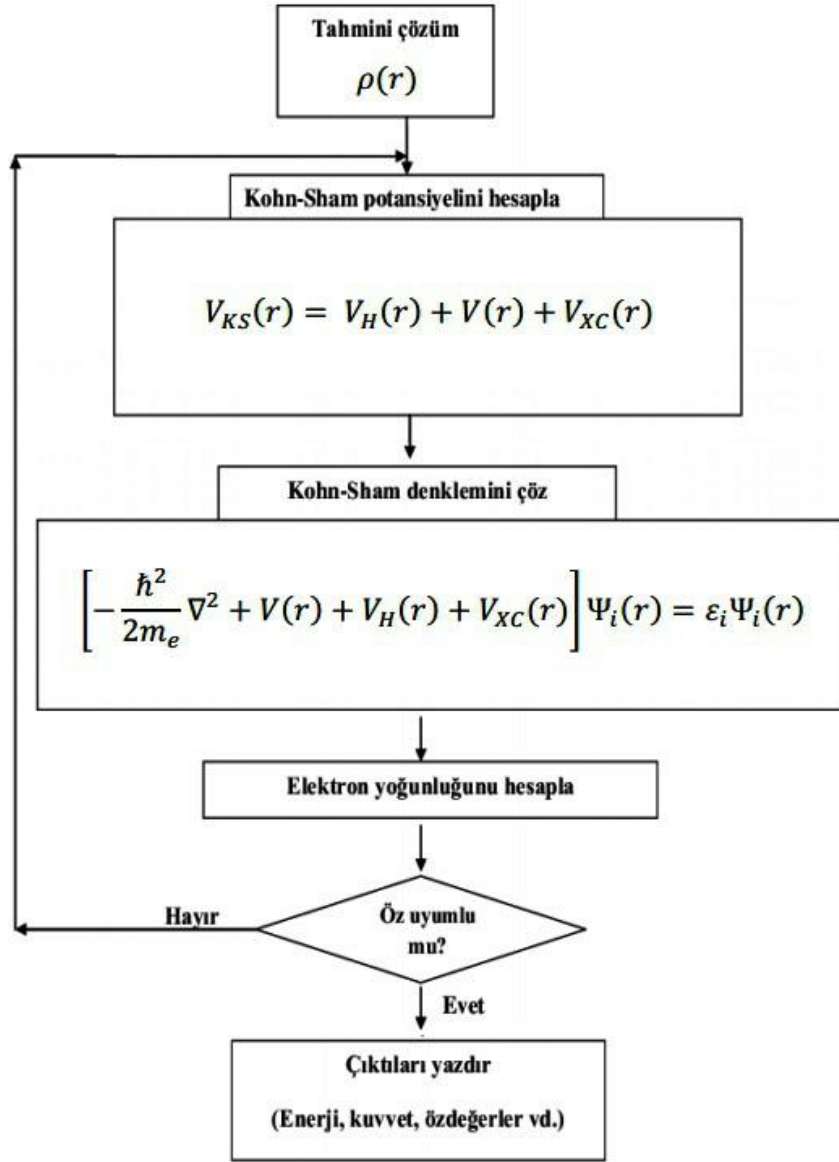
- Başlangıç bir deneme $\rho(r)$ elektron yoğunluğu tanımlanır.
- Deneme elektron yoğunluğu kullanılarak tanımlanan $V_{KS}(r)$ Kohn ve Sham potansiyeli hesaplanır.
- $V_{KS}(r)$ potansiyeli kullanılarak Kohn ve Sham denklemleri çözülür.

- Kohn ve Sham denklemlerinin çözülmesi ile elde edilen tek elektron dalga fonksiyonlarını kullanarak elektron yoğunluğu hesaplanır:

$$\rho_{KS}(r) = 2 \sum \Psi_i^*(r)\Psi_i(r).$$
- Dördüncü adımda hesaplanan $\rho_{KS}(r)$ elektron yoğunluğu, Kohn ve Sham denklemlerini çözmek için kullanılan ilk adım $\rho(r)$ elektron yoğunluğu ile karşılaştırılır. Eğer her iki yoğunluktan elde edilen enerjiler arasındaki fark $10^{-4} eV/atom$ değerinden daha büyük ise, deneme elektron yoğunluğu $\rho_{KS}(r)$ elektron yoğunluğuna güncellenerek döngü ikinci adımdan tekrar başlatılır. Enerji kriteri sağlandığında $\rho_{KS}(r)$ elektron yoğunluğu taban durum elektron yoğunluğu olarak kabul edilip, sistemin toplam enerjisi hesaplanabilir.

2.2.4.3 Değiş-tokuş Korelasyon Fonksiyoneli

Sistemi tanımlayan Schrödinger denkleminin taban durum enerjisini bulmak için çok cisim probleminin çözülmesi gerekmektedir. Kohn, Hohenberg ve Sham tarafından yapılan yaklaşımlar (Hohenberg ve Kohn 1964; Kohn ve Sham 1965), aranan taban durumu enerji fonksiyonelinin enerjisini minimize edilerek bulunabileceğini ve bunun da tek parçacık denklem setinin çözümünden geçtiğini göstermektedir. Diğer taraftan, bu yaklaşımda kritik bir zorluk vardır: Kohn ve Sham denklemlerini çözebilmek için değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin, $E_{XC}[\{\Psi_i\}]$, belirlenmesi zorunludur. Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin tahmin edilmesi oldukça zor olmasına rağmen, Denklem (2.16)'da verildiği gibi en azından fonksiyonelin bilinen kısmının, $E_{bilinen}[\{\Psi_i\}]$, tüm bileşenleri açık bir şekilde yazılmıştır. Gerçekte, Hohenberg ve Kohn teoremiyle hesaba katılan değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin doğru şekli tam olarak bilinmemesine rağmen, türetilen bazı yaklaşımlar ile bu fonksiyonel oluşturularak uygulamaya dökülmüştür.



Şekil 2.12: Kohn ve Sham denklemlerinin iteratif çözüm döngüsü.

2.2.4.3.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin türetilmesi amacıyla uygulanan ilk yaklaşım homojen elektron gazı yaklaşımıdır. Bu durumda, elektron yoğunluğu uzaydaki bütün noktalarda sabittir. Fiziksel özellikleri ve kimyasal bağları tanımlayan ve genel olarak malzemeleri ilginç yapan şey, elektron yoğunluğundaki değişimlerdir. Bu değişimler, herhangi bir gerçek malzemede sınırlı da olsa önemlidir. Diğer bir deyişle, homojen elektron gazı, Kohn ve Sham denklemlerini aktif bir şekilde kullanabilmek için pratik bir yol sağlamaktadır

(Kohn ve Sham 1965). Her bir konumdaki değiş-tokuş korelasyon potansiyeli için, belirli bir konumda gözlenen homojen elektron yoğunluğuna sahip elektron gazına ait bilinen değiş-tokuş korelasyon potansiyeli seçilebilir:

$$V_{XC}(r) = V_{XC}^{elektron\ gazı}[\rho(r)] \quad . \quad (2.18)$$

Bu yaklaşım, yaklaşık değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli tanımlamak amacıyla, sadece yerel yoğunluğu kullanır ve bu nedenle Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) olarak adlandırılmaktadır. 1920'lerin başlarında Thomas ve Fermi tarafından homojen elektron gazı üzerine çalışmalar yapılmıştır (Fermi 1928). Buna göre, eğer sistemin orbitalleri simetrik ve düzlem dalgalar ile temsil edilebiliyorsa, elektron-elektron etkileşmesi değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini yok sayan klasik Hartree yaklaşımı ile temsil edilebilir. Bu yolla toplam enerji fonksiyoneli hesaplanabilir. Bunun yanında, homojen olmayan sistemlerin kinetik enerjileri ve değiş-tokuş korelasyon enerjileri yük yoğunluğunun bir yerel fonksiyoneli üzerinden integral alınarak yaklaştırılabilir.

Bu durumda, yerel yoğunluk yaklaşımında değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (2.19)$$

şeklinde verilmektedir. Burada, ε_{XC} enerjisi uzaysal olarak düzgün bir ρ yoğunluğuna sahip homojen elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli E_{XC} 'yi hesaplamak için pek çok yöntem geliştirilmiş olup, en çok kullanılan yaklaşım Ceperley-Alder (Ceperley ve Alder 1980) yaklaşımıdır. Bu yaklaşıma göre, ε_{XC} terimi

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad (2.20)$$

şeklinde değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerinin toplamı şeklinde yazılabilir (Harrison 2007). Burada, ε_X değiş-tokuş fonksiyoneli, Wigner-Seitz (r_S) yarıçapına bağlı olacak şekilde Dirac tarafından aşığıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\varepsilon_X[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_S} = -\frac{0.458}{r_S} \quad (2.21)$$

Bununla birlikte, ε_C korelasyon enerjisi Perdew ve Zungers tarafından ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır (Barth ve Hedin 1972; Vosko ve diğ. 1980; Perdew ve Zunger 1981). Ceperley ve Alder Monte Carlo metotları ile yüksek yoğunluk ($r_S \geq 1$) ve düşük yoğunluk ($r_S < 1$) durumları için korelasyon enerjisini aşığıdaki gibi parametrize etmiştir (Ceperley ve Alder 1980):

$$\varepsilon_C = \begin{cases} -0.048 + 0.0311 \ln r_S & r_S \geq 1 \\ -0.0116 r_S + 0.0020 r_S \ln r_S & r_S < 1 \end{cases} \quad (2.22)$$

LDA Kohn ve Sham denklemlerini tam olarak tanımlama imkanı vermesine rağmen, bu denklemlerden elde edilen sonuçların, gerçek değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli kullanılmadığı için, gerçek sistemi tanımlayan Schrödinger denklemine tam bir çözüm sunamayacağı da unutulmamalıdır (Sholl ve Steckel 2009).

2.2.4.3.2 Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

Çok çeşitli fiziksel problemler için iyi sonuç veren ve yaygın bir şekilde kullanılan çok sayıda yaklaşık fonksiyonel bulunmaktadır. LDA'dan sonra en iyi bilinen fonksiyonel sınıfı, yerel elektron yoğunluğunu ve elektron yoğunluğundaki yerel gradyent bilgilerini kullanan Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA)'dir (Langreth ve Perdew 1980; Langreth ve Mehl 1983; Perdew ve Wang 1986). Elektron yoğunluğunun gradyentinden elde edilen bilgiler GGA fonksiyoneli içerisinde çok farklı yollar ile dahil edilebilmektedir. Bu nedenle, çok sayıda GGA fonksiyoneli yazılmıştır (Langreth ve Mehl 1983; Perdew ve Wang 1986; Becke 1988; Lee ve Parr 1988; Perdew ve diğ. 1996). Katıları içeren hesaplamalarda yaygın bir şekilde kullanılan fonksiyonellerden ikisi, Perdew-Wang fonksiyoneli (PW91) (Perdew ve Wang 1986) ve Perdew-Burke-Enzerhof fonksiyoneli (PBE) (Perdew ve diğ. 1996). Özellikle izole moleküllerle ilgili hesaplamalar için birçok GGA fonksiyoneli geliştirilmiştir. Fonksiyoneller herhangi bir atomik konfigürasyon için farklı sonuçlar vereceğinden, sadece "DFT hesabı" demek yerine hangi fonksiyonelin kullanıldığını belirtmek daha fazzyalıdır (Sholl ve Steckel 2009).

Çoğu katı malzemede değerlik elektron yoğunluğu yavaşça değişmektedir. Bu yüzden LDA yaklaşımındaki homojen yoğunluk sınırlaması katı malzemeler için fonksiyonelin başarısını göstermektedir. Fakat, atomlarda ve moleküllerde elektron yoğunluğu genelde yavaşça değişmemektedir. Bu nedenle, LDA yaklaşımı atomlar ve moleküllerin fiziksel özelliklerini tahmin etmekte genelde başarısızdır. GGA yönteminde Kohn ve Sham fonksiyoneline yapılan yaklaşım şu şekildedir: Gerçek elektron yoğunluğu düzgün olamaz; bu nedenle elektron yoğunluğundaki uzaysal değişimi içeren bilgi, gerçek malzemeleri tanımlamak için daha uygun fonksiyonel oluşturulur. GGA'da değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli, yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğunun gradyenti kullanılır:

$$V_{XC}^{GGA}(r) = V_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad . \quad (2.23)$$

Deneysel parametreleri içermeyen GGA fonksiyonelleri (PW91 ve PBE gibi) homojen yoğunluk limitini sağlamaktadır. GGA fonksiyonelleri, LDA fonksiyonellerinden çok daha fazla fiziksel içeriğe sahip oldukları için, sıklıkla LDA'den daha hassas oldukları varsayılır. Bu durum çoğu zaman doğru olmasına rağmen, geçiş metalleri ve oksitlerin yüzey enerjisi hesaplarında LDA daha başarılıdır (Sholl ve Steckel 2009). GGA yaklaşımında, değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli,

$$E_{XC}^{GGA} \approx \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho, \nabla\rho) dr \quad (2.24)$$

şeklinde verilmiştir (Harrison 2007). Burada, $\varepsilon_{XC}(\rho, \nabla\rho)$ enerjisi, uzaysal olarak homojen bir ρ yoğunluğu ve yoğunluğunun değişimi durumunda elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir.

2.2.4.3.2.1 Meta-GGA Fonksiyonelleri

Meta-GGA fonksiyonelleri, yoğunluk $\rho(r)$, yoğunluğun gradyenti $\nabla\rho(r)$, spin yoğunluğunun laplasyeni $\nabla^2\rho(r)$ ve yerel kinetik enerji yoğunluğu τ gibi bilgileri içermektedir. Bu durumda meta-GGA fonksiyoneli,

$$E_{XC}^{Meta-GGA} \approx \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|, \nabla^2\rho(r), \tau) dr \quad (2.25)$$

şeklinde verilmektedir (Harrison 2007). Kohn ve Sham orbitallerinin kinetik enerji yoğunluğu τ aşağıdaki ifade ile tanımlanmaktadır:

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla\phi_i|^2 \quad (2.26)$$

Meta-GGA fonksiyoneline Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS) örnek olarak verilebilir (Harrison 2007, Sholl ve Steckel 2009).

2.2.4.3.2.2 Hibrit-GGA Fonksiyonelleri

Lokalize baz setlerine sahip kuantum kimya hesaplamalarında kullanılan en yaygın fonksiyonellerdir. Tam değiş-tokuş enerjisi, Kohn ve Sham orbitalleri cinsinden yazılabilen değiş-tokuş enerji yoğunluğundan aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$E^{değiş-tokuş} = -\frac{1}{2\rho(r)} \int \frac{|\sum_i \varphi_i^*(r')\varphi_i(r')|^2}{|r-r'|} . \quad (2.27)$$

Bu nicelik yerel değildir. Bu niceliği temel alan bir fonksiyonel belirli bir uzay konumunda, elektron yoğunluğu bütün uzaysal konumlar için bilinmeden belirlenemez. Bir GGA fonksiyoneli ile birlikte tam değiş-tokuş enerjisinden gelen katkıları içeren fonksiyoneller, Hibrit-GGA fonksiyonelleri olarak tanımlanırlar (Sholl ve Steckel 2009). En yaygın kullanılan hibrit fonksiyoneller B3LYP fonksiyoneli. Bu fonksiyonel aşağıdaki denklemde verilmiştir:

$$V_{XC}^{B3LYP} = V_{XC}^{LDA} + \alpha_1(E^{değiş-tokuş} - V_X^{LDA}) + \alpha_2(V_X^{GGA} - V_X^{LDA}) + \alpha_3(V_C^{GGA} - V_C^{LDA}) . \quad (2.28)$$

Burada, V_X^{GGA} Becke 88 değiş-tokuş fonksiyoneli (Becke, 1988). V_C^{GGA} ise Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyoneli (Lee ve Parr 1988). α_1, α_2 ve α_3 nümerik parametrelerdir. Bu üç nümerik parametre, bağ uzunluğu, oluşum enerjisi gibi moleküler özellikler için fonksiyonelin performansını optimize etmek için deneysel olarak seçilmektedir. B3LYP fonksiyoneli küçük moleküllerin özelliklerinin tahmin etmekte çok başarılıdır. Bunun yanında, bağlanma enerjisi,

geometrik optimizasyon ve frekans hesaplarında oldukça güvenilirdir (Harrison 2007). Diğer bir yandan, B3LYP'den homojen yoğunluk limitini sağlamadığı için katı malzemelerde özellikle metallerde iyi tahminler yapması beklenmemelidir. Küçük moleküller için gözlenmiş atomizasyon (sıvıların ve gazların yüksek basınç altında 1 mikron boyutunda küçük zerreciklere ayrılması) enerjileri, iyonlaşma potansiyelleri, proton ilgileri ve toplam atomik enerjileri kullanılarak, nümerik parametreler Becke tarafından belirlenmiştir (Becke 1993). Belirlenmiş nümerik parametrelere bağlı olarak enerji fonksiyoneli,

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + 0.2(E_X^{Fock} - E_X^{LDA}) + 0.72\Delta E_X^{B88} + 0.81\Delta E_X^{PW91} \quad (2.29)$$

şeklinde yazılmaktadır. Burada, ΔE_X^{B88} ve ΔE_X^{PW91} çok yaygın bir şekilde kullanılan GGA'nin LDA değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerine düzeltme terimleridir (Perdew ve Wang 1992).

DFT fonksiyonellerinin bağımlılıklarına göre sınıflandırılması Tablo 2.4'de verilmiştir. Fonksiyonellerin içerdikleri değişkenler, LDA'den Hibrit-GGA'ya doğru gidildikçe artmaktadır. Ancak her bir düzey DFT sonuçları ve doğanın gerçek sonuçları arasında sistematik hatalar bulunmaktadır. Bu hataların çalışılan özellikler için her zaman daha yüksek fonksiyonel sınıfları kullanıldığında azalacağını söylemek her zaman doğru olmayabilir. Hibrit fonksiyoneller, lokalize baz setlerini baz alan DFT hesaplamaları ile düzlem dalgaları baz alan hesaplamalar arasında kuvvetli bir ayrım yaparlar.

Tablo 2.4: DFT fonksiyonellerinin sınıflandırılması (Harrison 2007).

Fonksiyoneller	Bağımlılıklar
Hibrit-GGA	$\rho, \nabla\rho $, tam değiş tokuş
Meta-GGA	$\nabla^2\rho(r), \tau$
GGA	$ \nabla\rho $
LDA	ρ

Kohn ve Sham denklemlerinin düzlem dalga baz setinde çözümüyle ilgili nümerik ayrıntılardan dolayı, tam değiş-tokuşun yerel olmaması bu denklemlerin çözümündeki nümerik zorluğu beraberinde getirmektedir. Eğer lokalize baz setleri kullanılırsa nümerik zorluklar azaltılabilir. Sonuç olarak, tam değiş-tokuşun belirli bir kısmını kullanan fonksiyoneller, kimyada yerel baz setleri kullanan kodlar çerçevesinde genel bir kullanım alanı bulurken, periyodik sınır şartlarına sahip süper hücreleri içeren hesaplamalara ve uzaysal olarak büyük boyutlu malzemelere uygulanmaları çok zordur (Sholl ve Steckel 2009).

2.2.4.4 Düzlem Dalgalar ve Brillouin Bölgesi

Bir kristal yapı içerisinde iyonlar baz noktaları adı verilen ve kristal boyunca kendisini tekrar eden periyodik noktalara yerleşmişlerdir. Kristal yapının simetrisine göre, bu noktalar mükemmel bir şekilde periyodiktir. Bu periyodiklik, atomlara etkiyen dış potansiyelinde periyodik olmasına neden olmaktadır. Böyle bir kristal yapı içerisinde oldukça fazla sayıda elektron bulunmaktadır. Bu elektronları temsil etmek amacıyla sonsuz sayıda tek elektron dalga fonksiyonları kullanılmaktadır. Bu çok sayıdaki tek elektron dalga fonksiyonlarını azaltmak amacıyla, kristalin periyodikliğinden yararlanan Bloch teoremi geliştirilmiştir (Blochl 1994). Bloch teoremi, tek elektron dalga fonksiyonunu aşağıda verilen denklemdeki gibi ele alır (Kittel 2005):

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \phi_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{(i\vec{k}\cdot\vec{r})} \quad . \quad (2.30)$$

Burada, n band indisi, \vec{k} ters kristal uzayda sürekli dalga vektörü, \vec{r} konum vektörü, $\phi_{n,\vec{k}}$ kristal yapı ile aynı periyodikliğe sahip periyodik bir fonksiyon ve son olarak $\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ periyodik sistemin dalga fonksiyonudur. Nümerik yakınsaklık yöntemleri ile DFT hesapları yapılmak istendiğinde, atomik konumların tanımlandığı üç boyutlu fiziksel uzaydan ters uzaya geçiş yapılır. Uzayda periyodik olarak tekrar eden hücrenin şekli a_1 , a_2 ve a_3 örgü vektörleri ile

tanımlanmaktadır. Bu periyodik sistem için Schrödinger denklemi çözüldüğünde, elde edilen çözüm Bloch teoremini sağlamalıdır. Bu teorem, her bir k değeri için bağımsız bir şekilde Schrödinger denkleminin çözülebileceği anlamına gelmektedir.

DFT ile ortaya çıkartılan matematiksel problemlerin çoğunu k uzayı üzerinden çözmek, r uzayı üzerinden çözmekten daha kolaydır. $e^{(i\vec{k}\cdot\vec{r})}$ fonksiyonlarına düzlem dalga fonksiyonları denilmektedir. Bu nedenle, bu yaklaşımı temel alan hesaplamalar çoğunlukla düzlem dalga hesapları olarak bilinir. r vektör uzayına reel uzay, k vektör uzayına da ters uzay (basitçe k uzayı) denilmektedir. Ters uzayda konumlar ters örgü vektörleri denilen b_1 , b_2 ve b_3 şeklinde üç vektörle tanımlanır. Ters örgü vektörleri ve reel uzay örgü vektörleri arasındaki ilişki aşağıdaki ifadelerle tanımlanır:

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_2 \cdot (a_3 \times a_1)} \quad b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_3 \cdot (a_1 \times a_2)} \quad . \quad (2.31)$$

Bu durumda reel uzay örgü vektörleri için en doğal seçim, bütün i 'ler için $|a_i| = a$, benzer şekilde ters uzayda bütün i 'ler için $|b_i| = 2\pi/a$ şeklinde olacaktır. Reel ve ters uzay örgü vektörleri kenar uzunlukları sırasıyla a ve $2\pi/a$ olan bir küp tanımlamaktadır (Sholl ve Steckel 2009). Bu duruma göre, reel uzaydaki daha büyük örgü vektörleri, ters uzayda daha küçük örgü vektörleri ile tanımlanır. Sonsuz içeriğe sahip periyodik bir malzemeyi tam olarak tanımlamak için gerekli minimum hacimli hücreye birim hücre, eğer bu hücre sadece tek bir örgü noktası içeriyorsa ilkel hücre olarak tanımlanmaktadır ve Wigner–Seitz hücresi ile belirlenebilir. Bu hücre, kristalin en küçük yapı taşı olup, üç boyutta ötelenerek tüm yapıyı oluşturabilmektedir. Kristal hakkında oldukça fazla bilgi içeren bu hücre, Brillouin bölgesi olarak isimlendirilir. Reel uzaydaki ve ters uzaydaki Wigner-Seitz yapılandırılması ile belirlenen ilkel hücre hacmi aşağıdaki gibi verilir:

$$V_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{V_{hücre}} \quad . \quad (2.32)$$

Brillouin bölgeleri kristal yapıların tüm özelliklerini temsil eden özel bölgelerdir. Bu nedenle, birinci Brillouin bölgesinde bulunan sonlu sayıdaki elektronu temsil eden dalga fonksiyonu sonsuz sayıda ters örgü vektörü \vec{k} cinsinden ifade edilebilmektedir. Bu amaçla, $\phi_{n,\vec{k}}$ periyodik dalga fonksiyonu sonlu sayıdaki düzlem dalga serisi cinsinden tanımlanır:

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k},\vec{G}} e^{(i\vec{G} \cdot \vec{r})} \quad . \quad (2.33)$$

Burada, Ω ilkel birim hücre hacmi, $C_{n,\vec{k},\vec{G}}$ Fourier katsayıları ve $\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ dalga fonksiyonun kompleks Fourier setleridir ve düzlem dalga baz setleri olarak tanımlanır. Katsayılar ters Fourier dönüşümü ile ifade edilir:

$$C_{n,\vec{k},\vec{G}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{(-i\vec{G} \cdot \vec{r})} d\vec{r} \quad . \quad (2.34)$$

Düzlem dalga DFT hesaplarında en fazla iş yükü,

$$\bar{g} = \frac{V_{hücre}}{(2\pi)^3} \int g(\vec{k}) d\vec{k} \quad (2.35)$$

şekline sahip integrallerin belirlenmesine harcanır. Düzlem dalga yaklaşımı, ters uzayda tanımlanan bu integralleri, sadece Brillouin bölgesi içerisindeki izinli k değerleri üzerinden alınabilmesine imkan sağlar. Bu tip integrallerin verimli bir şekilde hesaplanması problemi, çok dikkatli bir şekilde araştırılmıştır. En yaygın

kullanılan çözüm 1976 yılında Monkhorst ve Pack tarafından geliştirilmiştir (Monkhorst ve Pack 1976).

Birçok DFT paketi, bu yöntemi kullanarak k noktalarının belirlenmesi için bir opsiyon içerirler. Ters uzaydaki her bir doğrultuda kaç tane k -noktası kullanılarak hesap yapılacağı belirlenmesi, Monkhorst ve Pack paketlerinin kullanımı için yeterlidir. Her bir örgü vektörü ve dolayısıyla her bir ters örgü vektörü boyunca aynı uzunluğa sahip hücreler ile yapılacak hesaplamalar için her bir doğrultuda aynı sayıda k -noktası kullanmak, yapılacak en doğal yaklaşımdır. Her bir doğrultuda K tane k -nokta kullanılırsa, hesaplamalar $K \times K \times K$ tipinde bir set ile yapılacaktır.

Ters uzayda (k uzayı) iyi yakınsamış sonuçlar elde etmek için aşağıda listelenmiş noktalara dikkat edilmelidir :

- Çalışılan sistem için bir dizi DFT hesabı yapmadan önce, k -nokta sayısına göre hesaplamaların yakınsaklığı ile ilgili nümerik veriler elde edilmelidir.
- Herhangi bir hesaplamada kullanılan k -nokta sayısı, sonucun tekrardan üretilebilmesi için rapor edilmelidir.
- Reel uzaydaki hacim artışı ters uzayda hacim azalmalarına neden olduğundan dolayı, süper-hücre hacmi artarsa yakınsaklık elde etmek için k -nokta sayısı azaltılmalıdır.
- Farklı hacimli süper hücreler karşılaştırılacaksa, k -nokta sayısının bu hücrelerin ters uzaydaki k -nokta sayıları ile karşılaştırılabilir olacak şekilde seçilmelidir.
- Hesaplamalarda gerekli k -nokta sayısını azaltmak için simetrilerin nasıl kullanılabileceğinin anlaşılması, hesaplamaların ne kadar süreceği hakkında bilgi verebilir.

Denklem (3.30) ile Denklem (3.33) birleştirildiğinde,

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n,(\vec{k}+\vec{G})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (2.36)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadeden, k -uzayındaki tek bir noktada bile çözümün belirlenebilmesi için, sonsuz sayıda \vec{G} örgü öteleme vektörü üzerinden bir toplamın yapılmasının gerektiği anlaşılmaktadır. Neyse ki, (2.36) Denklemine verilen fonksiyonlar, düzlem dalgalar için Schrödinger denkleminin çözümleridir. Bu nedenle ters uzayda bir yörüngenin kinetik enerjisi aşağıda verilen denklemdeki gibidir:

$$T_n = -\frac{1}{2} \langle \Phi_{n,\vec{k}} | \nabla^2 | \Phi_{n,\vec{k}} \rangle \geq \frac{1}{2\Omega} \sum_{\vec{G}} |\vec{k} + \vec{G}|^2 |C_{n,(\vec{k}+\vec{G})}|^2 . \quad (2.37)$$

Burada, düşük enerjili çözümlerin fiziksel olarak yüksek enerjili çözümlerden daha önemli olmasını beklemek makul bir yaklaşımdır. Sonuç olarak, (2.37) Denklemine verilen sonsuz toplamı sadece belirli değerlerden daha küçük kinetik enerjiye sahip çözümleri içerecek şekilde sonlandırabiliriz:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{kes} . \quad (2.38)$$

Bu durumda, (2.39) Denklemine verildiği gibi, kinetik enerji kesme değeri için E_{kes} şeklinde bir kriter belirlemiş oluruz:

$$E_{kes} = \frac{\hbar^2}{2m_e} G_{kes}^2 . \quad (2.39)$$

Böylece, (2.36) Denklemindeki sonsuz toplam,

$$\Psi_{n,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{|k+\vec{G}| < G_{kes}} C_{n,(k+\vec{G})} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.40)$$

formuna indirgenir. Kesme enerjisi parametresi için çoğu paket program uygun değerler sunmaktadır. Fakat, kesme enerjisi için ön tanımlı değerleri olduğu gibi, bu kabullerin uygun olmadığı durumlar olabilir. Çoğu durumda, kesme enerjisi kristali oluşturan her bir element için önceden tanımlanır. Kristal yapıdaki atomlar için en yüksek kesme enerjisi toplam kesme enerjisi olarak alınır. Buna rağmen, DFT hesaplarına başlanmadan önce mutlaka kesme enerjisi için optimizasyon hesaplarının yapılması ve elde edilen sonuçların rapor edilmesi gerekmektedir.

2.2.4.5 Pseudopotansiyel Yöntemi

Malzemelerin fiziksel özellikleri çalışılırken elektronların davranışları hakkında bilgi sahibi olmak önemlidir. Pseudopotansiyel yaklaşımı, bir atomda bulunan elektronları değerlilik (valans) ve kor elektronları şeklinde iki kısma ayırmaktadır. Kor elektronları genel olarak çekirdeğin çevresinde yerleşmektedir. Bu elektronlar, çekirdeğe kuvvetli bağlı, kimyasal olarak ise aktif değildirler ve tüm tabakaları doldurmuşlardır. Çekirdek ile kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon kuru denilmektedir. Kor elektronlarının aksine, değerlik elektronları çekirdekte uzakta ve tüm tabakaları tam olarak doldurulmamıştır. Değerlilik elektronları bağ etkileşimlerine katkıda bulunurlar ve atomun doğası hakkında oldukça fazla bilgi barındırmaktadırlar. Pseudopotansiyel yaklaşımında, bir atomun elektronik özellikleri belirlenirken, değerlilik elektronların hesaba katılıp, iyon korlarının etkisi göz ardı edilmektedir. Sistemin davranışını temsil eden Ψ dalga fonksiyonu, değerlik elektronlarının katkıları temsil eden ϕ fonksiyonu ile iyon korundan gelen katkıları temsil eden ϕ_c fonksiyonlarının toplamı olacak şekilde,

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (2.41)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. Burada, b_c katsayısı normalizasyon sabiti olup,

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle \geq 0 \quad (2.42)$$

şeklinde verilmektedir. Normalizasyon katsayısı b_c , Ψ dalga fonksiyonu ile ϕ_c fonksiyonunun ortogonal olmasını sağlamaktadır. (2.41) ve (2.42) Denklemleri kullanılarak, Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi yazılır:

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c) |\phi_c \rangle \langle \phi_c | \phi = \varepsilon \phi \quad . \quad (2.43)$$

Burada, H Hamiltonyen operatörü, E_c kor bölgesindeki enerji özdeğeri, ϕ pseudopotansiyel dalga fonksiyonu ve ε enerji özdeğeri. Bu eşitliğe benzer olarak,

$$(H + V_R)\phi = \varepsilon \phi \quad (2.44)$$

$$(T + V_{pseudo})\phi = \varepsilon \phi \quad (2.45)$$

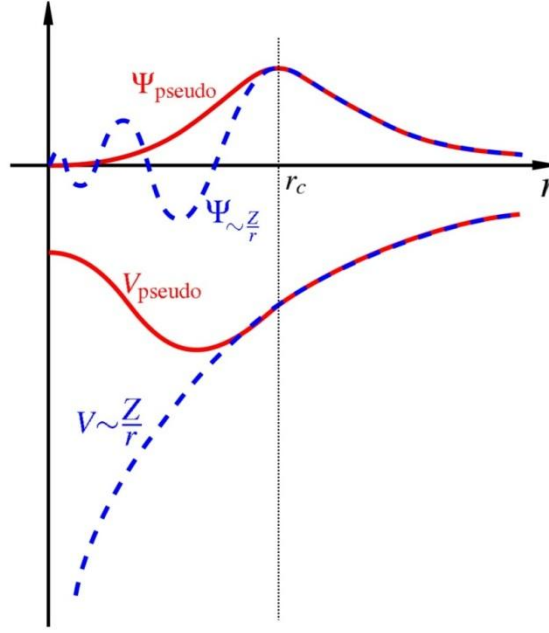
denklemleri de yazılabilir. Burada, V_R itici potansiyel, T kinetik enerji operatörü, V_{pseudo} terimi ise pseudopotansiyel olarak tanımlanmaktadır. V_{pseudo} pseudopotansiyel terimi, Phillips ve Kleinman (Phillips ve Kleinman 1959) tarafından aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$V_{pseudo} = V_A + V_R \quad . \quad (2.46)$$

Burada, V_R itici bir potansiyel, V_A etkin potansiyel terimidir. V_{pseudo} pseudopotansiyel terimi ise, V_R ve V_A potansiyellerinin etkileşmelerinden ortaya çıkan zayıf etkili bir potansiyeldir.

Şekil 2.13'de verildiği gibi V_{pseudo} potansiyeli çok çabuk yakınsayan kısa menzilli bir potansiyeldir. Bu özelliğinden dolayı, dalga fonksiyonu hesaplamalarında çok tercih edilmektedir. Şekil 2.13'de, r_c kor bölgesi kesme yarıçapıdır. Şekil 2.13'de atomun çekirdeğinden dışarı doğru r yarıçapına karşılık tüm elektron dalga fonksiyonu ($\Psi_{\sim Z/r}$) ve çekirdeğin Coulomb potansiyelinden kaynaklanan elektronik potansiyel ($V \sim Z/r$) mavi renkle; pseudo dalga fonksiyonu (Ψ_{pseudo}) ve potansiyeli (V_{pseudo}) ise kırmızı renkle gösterilmiştir. Pseudopotansiyel yaklaşımı kimyasal olarak aktif olmayan elektronların etkilerini ihmal ederken, kor elektronlarının etkisini de hesaba katan Coulomb potansiyeli yerine, değerlik elektronlarının etkileşimini düşünen daha düzleştirici V_{pseudo} potansiyelini kullanır. Çünkü katıların birçok fiziksel özelliklerinde, sıkıca birbirine bağlanmış kor elektronlarından daha ziyade değerlik elektronlarının etkili olduğu bilinir.

Bu yaklaşımda, kor elektronları dondurulur ve çekirdekle birlikte iyon koru oluşturulduğu düşünülür. Atomun çekirdeğinden r_c kor bölgesi kesme yarıçapına kadar (kor elektronları tarafından doldurulmuş bölge içerisinde) güçlü iyonik potansiyel yüzünden değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları çok hızlı titreşirler. Bu hızlı titreşim, kor ve değerlik elektronlarını temsil eden dalga fonksiyonları arasındaki ortagonallığı sağlar. Pseudopotansiyel, kor bölgesinin içerisindeki pseudo dalga fonksiyonu, gerçek dalga fonksiyonu ($\Psi_{\sim Z/r}$)'a göre radyal düğümü olmayacak şekilde oluşturulur. Bu dalga fonksiyonu aynı zamanda elektron sayısını doğru bir şekilde verebilmektedir. Bununla birlikte, bu yaklaşımda r_c kor bölgesi kesme yarıçapı dışındaki tüm elektron dalga fonksiyonu ve Coulomb potansiyelinin değişimi ile pseudo dalga fonksiyonu ve potansiyelinin değişiminin örtüşmesi gerekmektedir.



Şekil 2.13: Çekirdeğin Coulomb potansiyeli ($V \sim Z/r$) ve tüm elektron dalga fonksiyonu ($\Psi \sim Z/r$) (mavi) ile Pseudopotansiyel (V_{pseudo}) ve Pseudo dalga fonksiyonunun Ψ_{pseudo} (kırmızı) r yarıçapına göre değişimlerinin temsili gösterimi.

2.2.4.6 İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga Yöntemi

Pseudopotansiyel hesaplamalarının başarısı, tüm elektron etkileşimlerini ne kadar iyi temsil ettiği ile ölçülebilir. Bu tür hesaplamalarda, valans ve kor elektronları arasındaki değiş-tokuş etkileşimi lineer olmamaktadır. Lineer olmayan etkileşimlerin hesaba katılabilmesi için, valans ve kor elektronları arasındaki örtüşmeler dikkate alınmalıdır. Bu etkinin hesaba katılması, İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga (PAW) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Blöchl 1994).

Kuantum mekaniksel bir sistemde, elektronlar dalga fonksiyonları tarafından temsil edilmektedir. Çekirdeğe yakın bölgelerde yerleşmiş elektronlar (kor elektronları) daha hızlı titreşim yaparken, çekirdekten uzak bölgelerdeki valans elektronları daha yavaş titreşmektedirler. Bu özellik, elektronları temsil edecek dalga fonksiyonlarının hesaplanmasında mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır. PAW yönteminde, dalga fonksiyonları hesaplanırken fonksiyon iki kısma ayrılır.

Fonksiyonun ilk kısmında ise atom merkezli bir bölge içerisinde kalan elektronlar hesaba katılırken, ikinci kısımda, birinci bölgeyi saran ve yakın örtü (near envelope) bölgesi olarak adlandırılan bölgede kalan elektronlar göz önüne alınmaktadır. Bu kısmı temsil eden dalga fonksiyonlarına örtü dalga fonksiyonları denilmektedir. PAW, sistemin elektronik yapısı hakkında tüm elektron katkılarını göz önünde bulunduran, Blöchl tarafından geliştirilmiş bir yöntemdir (Blöchl 1994). PAW yönteminde, düzlem dalga pseudopotansiyel ve Lineer İzdüşümsel Düzlem Dalga (LPAW) yöntemleri birleştirilmiştir. Bu yöntem içerisinde, pseudo dalga fonksiyonu (Ψ_{pseudo}) doğrudan tek elektron dalga fonksiyonlarına (Ψ) dönüştürülmektedir. Bu dönüşüm Dirac notasyonu cinsinden,

$$|\Psi_n\rangle = |\Psi_{n pseudo}\rangle + \sum (|\phi_i\rangle - |\phi_{i pseudo}\rangle) \langle P_{i pseudo} | \Psi_{n pseudo}\rangle \quad (2.47)$$

şeklinde verilmektedir. Burada, Ψ_n , tek elektron dalga fonksiyonu, $\Psi_{n pseudo}$ pseudo dalga fonksiyonu, ϕ_i atomik dalga fonksiyonlarının temel bir formu, $P_{i pseudo}$ terimi ise $\phi_{i pseudo}$ parçalı fonksiyonları üzerine bir yansıma setidir.

PAW yönteminde toplam enerji, düzlem dalga, atomik ve pseudo atomik katkılar olacak şekilde birbirinden bağımsız üç bileşene ayrılmaktadır. Bununla birlikte, farklı konumlarda bulunan atomik yörüngeler arası örtüşmeleri engellemek için, gelen katkılar her bir atom için alt terimlere ayrılacak şekilde ifade edilebilmektedir. Düzlem dalga ve atomik yörüngelerin tanımlanması yeterince iyi yapılabilirse, bu yaklaşım, yoğunluk fonksiyonelinin toplam enerjisini verimli bir şekilde hesaplayabilmektedir.

2.2.5 Spin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Spin etkilerinin göz ardı edildiği sistemlerde elektronlar, atom çekirdeklerinin oluşturduğu bir $V(\vec{r})$ dış potansiyeli altında hareket etmektedirler. Sistemin davranışını veren N elektron dalga fonksiyonu yerine, temel değişken olarak elektron yoğunluğu kullanılmaktadır (Binnur 2007).

Dış potansiyel $V(\vec{r})$ ile birlikte bir $\vec{B}(\vec{r})$ dış manyetik alanın da var olduğu daha genel bir potansiyel altında bulunan elektronların davranışlarını elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak belirlemek istersek, temel değişken toplam elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ile spin yönelimleri α ve β olacak şekilde elektron spin yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \rho^\alpha(\vec{r}) + \rho^\beta(\vec{r}) \quad (2.48)$$

şeklinde ifade edilebilir. Spin etkilerinin hesaba katılmasıyla bu teori, Spin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Spin Density Functional Theory, SDFT) adını almaktadır (Parr ve Yang 1989).

$\vec{B}(\vec{r})$ dış manyetik alanı sadece elektron spinlerine etki ediyorsa sistemin Hamiltonyeni aşağıda verilen denklemdeki gibidir (Levine 1983):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_i V(\vec{r}_i) + 2\beta_e \sum_i \vec{B}(\vec{r}) \cdot \vec{S}_i \quad . \quad (2.49)$$

Burada, \vec{S}_i i . elektron için spin açısal momentum vektörü, β_e ise Bohr magnetonudur. Bohr magnetonu CGS sisteminde $\beta_e = e\hbar/2mc$ değerine sahiptir. (2.49) Denkleminde elektronlar arası manyetik etkileşme ve $\vec{B}(\vec{r})$ dış manyetik alanının yörüngesel açısal momentumla etkileşmeleri gözardı edilmiştir. Denklem (2.49)' de verilen Hamiltonyen ifadesinin taban durumunu veren DFT teorisi 1972 yılında geliştirilmiştir (Barth ve Hedin 1972). Bu denklemdeki manyetik alan etkileşme terimi, çekirdeklerin etkileşme potansiyeli $V(\vec{r}_i)$ 'e benzer olarak, tek elektron işlemcisidir. Bu nedenle, (2.49) Denklemdeki son iki terim, aşağıdaki denklemde toplanır:

$$\hat{V} = \sum_i^N V(\vec{r}_i) + 2\beta_e \sum_i^N \vec{B}(\vec{r}) \cdot \vec{s}_i = \int V(\vec{r}) \hat{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} - \int \vec{B}(\vec{r}) \hat{\vec{m}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad . \quad (2.50)$$

Burada $\hat{\rho}$ ve $\hat{\vec{m}}$, sırasıyla, elektron yoğunluğu ve elektron manyetizasyon yoğunluğu işlemcileridir. Bu işlemciler aşağıda verilen denklemler ile tanımlanır:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.51)$$

$$\hat{\vec{m}}(\vec{r}) = -2\beta_e \sum_i^N \vec{s}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad . \quad (2.52)$$

Her iki işlemcinin de Ψ durumu için beklenen değerleri sırasıyla,

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Psi \rangle \quad (2.53)$$

$$m(\vec{r}) = \langle \Psi | \hat{\vec{m}}(\vec{r}) | \Psi \rangle \quad (2.54)$$

ifadeleri ile verilmektedir. Denklem (2.53) elektron yoğunluğunu, Denklem (2.54) ise manyetizasyon yoğunluğunu vermektedir. Eğer manyetik alan z-doğrultusunda seçilirse, $\vec{B}(\vec{r}) = \vec{b}(\vec{r})$ şeklinde yazılabilir. Bu durumda, Denklem (2.50)'nin beklenen değerini, (2.53) ve (2.54) Denklemlerinden aşağıdaki gibi elde ederiz (Parr 1989):

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} - \int \vec{b}(\vec{r}) m(\vec{r}) d\vec{r} \quad . \quad (2.55)$$

Denklem (2.55)'deki $m(\vec{r})$ manyetizasyon yoğunluğu ifadesi aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$m(\vec{r}) = \beta_e [\rho^\beta(\vec{r}) - \rho^\alpha(\vec{r})] \quad . \quad (2.56)$$

Burada, ρ^α ve ρ^β yoğunluk terimleri sırasıyla, spin yukarı (α) ve spin aşağı (β) elektron yoğunluklarıdır. Spin etkilerinin gözardı edildiği sistemlerde, Kohn ve Sham teoreminde temel değişken $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu iken, spin etkileşimlerinin hesaba katıldığı SDFT'de temel değişkenler $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu ve $m(\vec{r})$ manyetizasyon yoğunluğu şekline dönüşmektedir.

Kinetik enerji işlemcisi \hat{T} :

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 \quad . \quad (2.57)$$

ve elektron-elektron etkileşme enerji işlemcisi \hat{V}_{e-e} :

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad . \quad (2.58)$$

olmak üzere, çekirdek potansiyeli ve bir dış manyetik alanın etkisinde bulunan bir sistemin taban durum enerjisi aşağıda verilen denklem ile tanımlanır (Parr ve Yang 1989):

$$\begin{aligned}
E_0 &= \text{Min}_{\Psi} \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + 2\beta_e \sum_i^N \vec{b}(\vec{r}) \cdot \vec{s}_{zi} \right| \Psi \right\rangle \\
&= \text{Min}_{\rho^\alpha, \rho^\beta} \left\{ F[\rho^\alpha, \rho^\beta] + \int [V + \beta_e b] \rho^\alpha d\vec{r} + \int [V - \beta_e b] \rho^\beta d\vec{r} \right\} . \quad (2.59)
\end{aligned}$$

Burada $F[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ fonksiyoneli,

$$F[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \text{Min}_{\Psi \rightarrow \rho^\alpha, \rho^\beta} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \Psi \rangle \quad (2.60)$$

şeklinde verilmektedir. Bu fonksiyonel, tüm dalga fonksiyonları üzerinden ρ^α ve ρ^β yoğunluklarını belirlemektedir. Bu aşamadan sonra, $F[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ fonksiyoneli, kinetik enerjisi ve elektron elektron etkileşim enerjisi işlemcilerinin toplamının minimum değerini verir. Denklem (2.60)'deki eşitlik SDFT'sinin temelini oluşturmakla birlikte, bir dış manyetik alan varlığında çok elektron sisteminin taban durum enerjisini ρ^α ve ρ^β yoğunluklarını kullanarak belirlemektedir. Denklem (2.15) ve (2.16)'e benzer şekilde F fonksiyoneli yeniden tanımlarsak,

$$F[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_{bilinen}[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.61)$$

ifadesini elde ederiz. Burada, ilk terim ρ^α ve ρ^β yoğunluklu etkileşmeyen elektron sistemine karşılık gelen Kohn ve Sham kinetik enerji fonksiyoneli. İkinci terim ise değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli.

Kohn ve Sham enerji fonksiyoneli, Denklem (2.16)'nın ilk terimine benzer şekilde $\Psi_i(\vec{r})$ bireysel elektron dalga fonksiyonları cinsinden tanımlanabilir (Perdew ve Zunger 1981):

$$T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \text{Min} \left[\sum_{i\sigma}^N \rho_{i\sigma} \int \Psi_{i\alpha}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right) \Psi_{i\alpha}(\vec{r}) d\vec{r} \right] . \quad (2.62)$$

Burada minimizasyon şartları;

$$\rho^\alpha(\vec{r}) = \sum_i^{N^\alpha} \rho_{i\alpha} |\Psi_{i\alpha}(\vec{r})|^2 \quad (2.63)$$

ve

$$\rho^\beta(\vec{r}) = \sum_i^{N^\beta} \rho_{i\beta} |\Psi_{i\beta}(\vec{r})|^2 \quad (2.64)$$

ifadeleriyle verilmektedir. Denklem (2.63) ve (2.64)'de verilen Ψ_i dalga fonksiyonları spin orbitalinin uzaysal kısmını temsil etmektedirler. Spin etkileriyle birlikte bireysel dalga fonksiyonları şu şekildedir:

$$\Psi_i(\vec{r}s) = \Psi_{i\sigma}(\vec{r})\sigma(s) . \quad (2.65)$$

$\rho_{i\sigma}$ dolun sayıları ve $\Psi_{i\sigma}(\vec{r})$ uzaysal orbital dalga fonksiyonlarının (2.62) Denklemine minimum yaptığını varsayarsak, Kohn ve Sham kinetik enerji fonksiyoneli aşağıdaki denklemin şeklini alır:

$$T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \sum_{i\sigma}^N \rho_{i\sigma} \int \Psi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right) \Psi_{i\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (2.66)$$

Uygulamada $\rho_{i\sigma}$ dolun sayıları en düşük enerjili öz durumların tümü dolu $\rho_{i\sigma} = 1$, diğer durumların tümü boş $\rho_{i\sigma} = 0$ olacak şekilde seçilir. Denklem (2.59)'de verilen enerji ifadesi, $\Psi_{i\sigma}(\vec{r})$ orbitallerinin fonksiyoneli olacak şekilde,

$$E[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \sum_{i\sigma}^N \rho_{i\sigma} \int \Psi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right) \Psi_{i\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + E_{XC} + \int [[V + \beta_e b] \rho^\alpha + [V - \beta_e b] \rho^\beta] d\vec{r} \quad (2.67)$$

verilebilir. Denklem (2.67) ile verilen enerji ifadesini varyasyonel olarak minimum yapan orbitaller,

$$\int \Psi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \Psi_{i\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} = 1 \quad (2.68)$$

eşitliği ile verilen normalizasyon koşulunu sağlar. Sonuç olarak, (2.17) Denklemine benzer olarak spin etkileşimli Kohn ve Sham denklemleri aşağıdaki denklemleri oluştururlar:

$$\hat{h}_{etk} \Psi_{i\alpha}(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{etk}^\alpha(\vec{r}) \right] \Psi_{i\alpha}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\alpha} \Psi_{i\alpha}(\vec{r}) \quad (2.69)$$

ve

$$\hat{h}_{etk} \Psi_{j\beta}(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{etk}^\beta(\vec{r}) \right] \Psi_{j\beta}(\vec{r}) = \varepsilon_{j\beta} \Psi_{j\beta}(\vec{r}) \quad (2.70)$$

Burada, $i = 1, 2, \dots, N^\alpha$ ve $j = 1, 2, \dots, N^\beta$ değerlerini almaktadır.

Spin bağımlı etkin potansiyeller ise aşağıdaki ifadelerde tanımlanır:

$$V_{etk}^{\alpha} = V(\vec{r}) + \beta_e b(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]}{\delta \rho^{\alpha}(\vec{r})} \quad (2.71)$$

ve

$$V_{etk}^{\beta} = V(\vec{r}) - \beta_e b(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]}{\delta \rho^{\beta}(\vec{r})} . \quad (2.72)$$

Burada, α ve β spinli elektron sayıları sırasıyla,

$$N^{\alpha} = \int \rho^{\alpha}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.73)$$

ve

$$N^{\beta} = \int \rho^{\beta}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.74)$$

şeklindedir. Minimum toplam enerji koşulu ise,

$$N = N^{\alpha} + N^{\beta} \quad (2.75)$$

ile verilmektedir.

Spin etkileşimlerinin gözönüne alındığı SDFT'sinin, spinsiz DFT'sinden iki noktada önemli üstünlükleri vardır. Birincisi, SDFT elektron spinlerine etki eden bir manyetik alanın varlığında çok elektronlu sistem etkileşimlerini daha doğru tanımlayabilmektedir. Bu durumda manyetik özellikler, spin orbital çiftlenimi ve relativistik düzeltme etkileri ele alınabilmektedir. İkincisi, SDFT'sindeki spin

Kohn ve Sham denklemleri, $b(\vec{r}) = 0$ seçildiğinde spinsiz Kohn ve Sham denklemlerine indirgenmekle birlikte, spin yoğunluk fonksiyoneli $E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, yaklaşık olarak verilen spinsiz $E_{XC}[\rho]$ 'a göre gerçek sistemi daha iyi tanımlayabilmektedir. Son olarak, elektron yoğunluğunun farklı yönelime sahip spin içeren iki kısımda ele alınması, elektron korelasyon (XC) etkilerinin daha iyi bir şekilde tanımlanmasını sağlamaktadır (Parr ve Yang 1989).

3. YÖNTEM

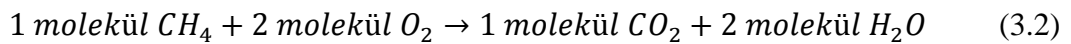
Bu bölümde, Ni₂FeGa alaşımının stokiyometrik ve stokiyometrik olmayan kristal yapıları verilecektir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklık fazı olarak adlandırılan austenitik L2₁ yapısının, düşük sıcaklık fazları olan tetragonal modüle olmayan NM ve ortorombik 5M modülasyonlu martensit yapıları izah edilecektir. Termodinamik nicelikler arasında ilişki kuran durum denklemleri ve malzemenin mekanik davranışı açıklayan elastik sabitleri hakkında bilgi verilecektir. Son olarak, çalışmalarda kullanılan hesaplama metodu ve simülasyon detayları sunulacaktır.

3.1 Stokiyometrik Kristal Yapılar

Stokiyometrik bileşikler, kimyasal formüllerinde atom sayıları tamsayı ile ifade edilen bileşiklerdir. Kimyasal reaksiyonlar veya kristal yapıların baz noktalarına yerleşen atomların sayılarının birbirlerine oranı tam sayılar ile ifade edilebiliyor ve bu yapılar katlı oranlar kuralına uyuyorsa stokiyometrik yapılar olarak tanımlanmaktadırlar.



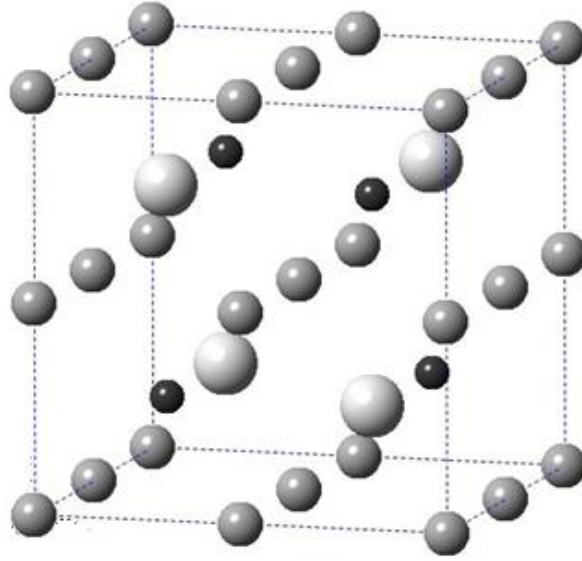
Tepkimesindeki katsayılar, tepkimeye giren ve çıkan maddeler arasındaki kütleli (bazen de hacimsel) ilişkileri vermektedir. Bu denklem aşağıdaki gibi de ifade edilebilir:



Denklem (3.2)'deki katsayılardan, tepkimeye 1 mol CH_4 ve 2 mol O_2 girdiğinde 1 mol CO_2 ve 2 mol H_2O oluştuğu görülmektedir. Tepkimeye giren ve çıkan maddeler arasında sabit bir oran bulunmakta olup, bu tür tepkimeler stokiyometrik tepkimeleri oluşturmaktadır. Stokiyometrik kristal yapılarda da aynı sabit oran vardır. Ni_2FeGa alaşımında 2 tane Ni, 1 tane Fe ve 1 tane Ga atomu bulunmaktadır. Kübik austenitik $L2_1$ yapısının birim hücresi 8 tane Ni, 4 tane Fe ve 4 tane Ga atomundan oluşmaktadır. Kristal yapıyı oluşturan atomların sayıları tam sayılar ile ifade edilebildiği için Ni_2FeGa MSMA'ı katlı oranlar kuralına uyan stokiyometrik bir malzemedir.

3.1.1 Austenitik Kübik $L2_1$ Yapısı

Ni_2FeGa Heusler alaşımı, 980 K civarlarında Şekil 3.1'de gösterildiği gibi austenitik fazda $L2_1$ Heusler kristal yapısında bulunmaktadır (Zhang ve diğ. 2008). Bu kristal yapının uzay-grup numarası 225 ve uluslararası kısa sembolü de $Fm\bar{3}m$ şeklinde verilmektedir. Kristal yapıdaki birim hücrede toplam 16 atom olup, Fe atomları (0.25, 0.25, 0.25), Ga atomları (0.75, 0.75, 0.75), Ni atomları (0, 0, 0) ve (0.5, 0.5, 0.5) pozisyonlarına yerleşecek şekilde dağılmış olup, *fcc* kristal yapısını oluştururlar. Kübik austenitik $L2_1$ kristal yapının deneysel örgü parametresi 5.740 \AA ve birim hücrenin hacmi 189 \AA^3 olarak verilmektedir (Bai ve diğ. 2011). Hesaplarımızda, $L2_1$ fazının örgü parametresi 5.760 \AA , birim hücre hacmi ise 191.10 \AA^3 olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte, oda sıcaklığı civarlarında (293 K) kristal yapı içerisinde çok miktarda modüle olmuş mikro alan (domain) gözlenmiştir (Zhang ve diğ. 2008). Sıcaklık martensit dönüşüm sıcaklığı ($M_s \sim 142 \text{ K}$) altına düşürüldüğünde, $L2_1$ kübik kristal yapısı modüle olmayan ve modüle olmuş martensitik varyantlara dönüşmektedir (Zhang ve diğ. 2008). Bu varyantlar, modüle olmayan NM, 5M ve 7M modülasyonlu martensitik kristal yapıları oluşturmaktadır. Şekil 3.1'deki $L2_1$ kristal yapısında Ni atomları gri, Fe atomları siyah ve Ga atomları ise beyaz olarak gösterilmiştir. Bu kristal yapı, martensit modüle olmayan ve modülasyonlu kristal yapıların oluşturulmasında bir başlangıç fazıdır.



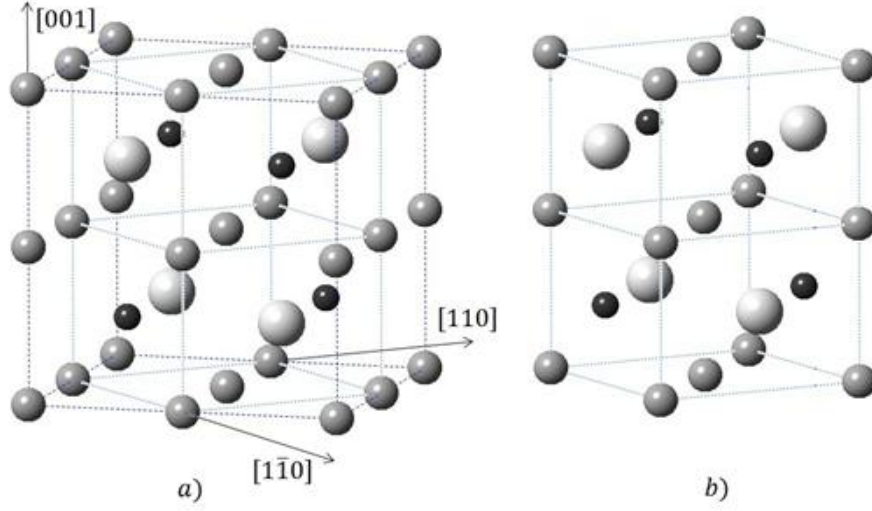
Şekil 3.1 : Austenitik kübik $L2_1$ kristal yapısı (Ni: gri; Fe: siyah; Ga: beyaz).

3.1.2 Modüle Olmayan Tetragonal NM Yapı

Ni_2FeGa alaşımı, $L2_1$ kristal yapısında iken sıcaklığı MT ($M_S \sim 142 K$) sıcaklığının altına düşürüldüğünde difüzyonsuz faz dönüşümü geçirerek austenitik fazdan martensit faza geçiş yapmaktadır (Zhang ve diğ. 2008). Malzemenin bu fazı daha düşük simetriye sahip bir yapıdır. Kübik yapı içerisinde, tetragonal bir kristal çekirdek çıkartılarak modüle olmayan tetragonal NM kristal yapının birim hücresi elde edilmektedir. Şekil 3.2’de gösterildiği gibi, modüle olmayan NM kristal yapı içerisinde Ni atomları $(0,0,0)$ ve $(0.5,0.5,0.5)$, Fe atomu $(0.5,0,0.25)$ ve Ga atomu ise $(0.5,0,0.75)$ konumlarına dağılmış şekilde bulunmaktadır. $L2_1$ kübik fazında olduğu gibi, NM kristal yapının birim hücresinde Ni atomları gri, Fe atomları siyah ve Galyum atomları da beyaz renkte gösterilmiştir.

Kübik $L2_1$ yapının $[1\bar{1}0]$ ve $[110]$ doğrultularından elde edilen hücre cisim merkezli tetragonal olup, NM martensit yapıyı oluşturmaktadır. Bu bct yapının örgü parametreleri $L2_1$ kübik kristal yapının örgü parametreleri cinsinden şu şekilde tanımlanır: $a_{NM} = b_{NM} = a_{L2_1}/\sqrt{2}$ ve $c_{NM} = a_{L2_1}$. Bu tetragonal yapı 8 atomdan oluşmakta olup, uzay-grup numarası 139 ve uluslararası kısa sembolü de $I4/mmm$ şeklindedir. Malzeme bu yapıda düşük sıcaklık martensit yapısında bulunmaktadır. Modüle olmayan NM yapının deneysel örgü parametreleri

$a = 4.620 \text{ \AA}$, $b = 4.620 \text{ \AA}$ ve $c = 5.380 \text{ \AA}$ ve birim hücrenin hacmi 114.83 \AA^3 olarak verilmektedir (Sutou ve diğ. 2004).

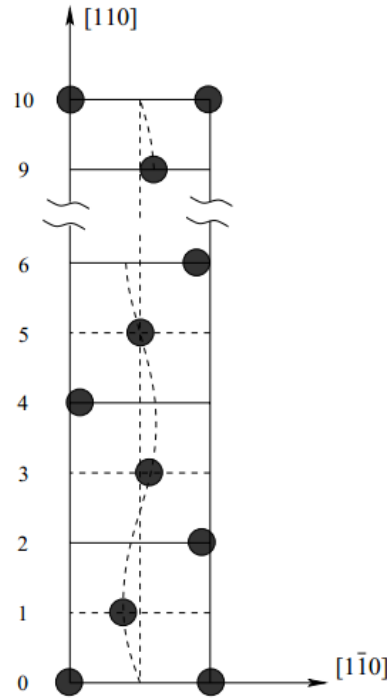


Şekil 3.2 : a) L_{21} yapısında $[110]$ ve $[1\bar{1}0]$ doğrultusundaki bct yapı, b) Martensit modüle olmayan (NM) cisim merkezli tetragonal (bct) kristal yapı (Ni: gri; Fe: siyah; Ga: beyaz).

Yaptığımız hesaplamalarda örgü parametreleri $a = 5.221 \text{ \AA}$, $b = 5.221 \text{ \AA}$ ve $c = 6.944 \text{ \AA}$ şeklinde elde edilmiştir. Birim hücrenin hacmi ise 189.28 \AA^3 olup, sonuçlarımız deneysel ve diğer teorik çalışmalar ile uyumludur.

3.1.3 5M Modülasyonlu Ortorombik Kristal Yapı

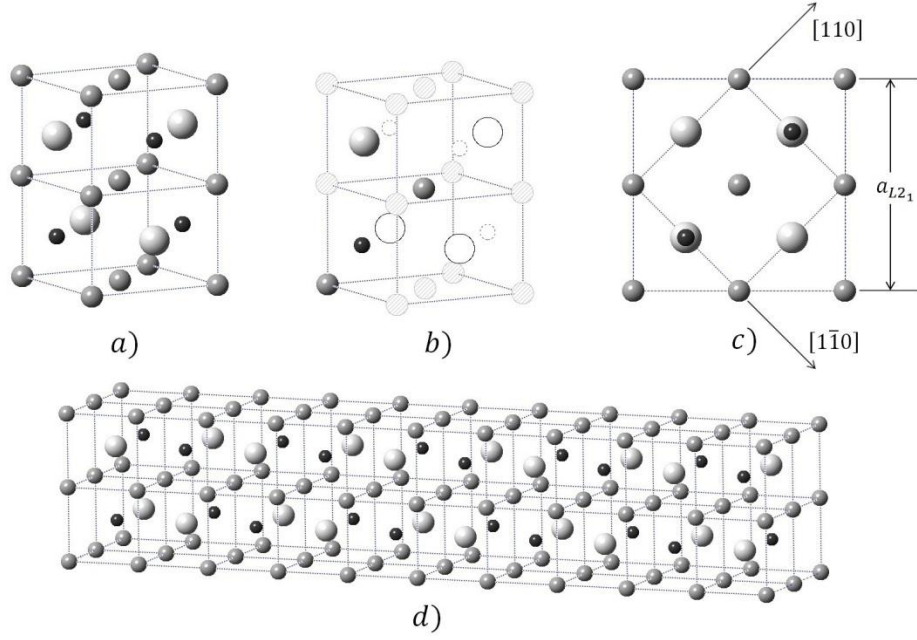
Ni_2FeGa alaşımının 5M modülasyonlu kristal yapısı düşük sıcaklık fazı olan martensit bir yapıdır. Bu yapının tasarımında, Şekil 3.3'de gösterilen Martynov ve Kokorin tarafından gözlenmiş 5 katmanlı yapı model olarak alınmıştır (Martynov ve Kokorin 1992). 5M modülasyon yapısının oluşturulma aşamaları Şekil 3.4'de ayrıntılı bir şekilde verilmektedir. Bu yapının tasarımı, Şekil 3.4 (a)'da verilen bct yapı ile başlamaktadır. Şekil 3.4 (b)'de gösterildiği gibi, $(0,0,0)$ ve $(0.5,0.5,0.5)$ konumlarında bulunan Ni atomları, $(0.5,0,0.25)$ konumlarındaki Fe atomları ve $(0.5,0,0.75)$ konumlarındaki Ga atomlarının, $[110]$ doğrultusunda (Şekil 3.4 (c)) ötelenmesiyle 40 atomdan oluşan ortorombik bir süper hücre elde edilmektedir.



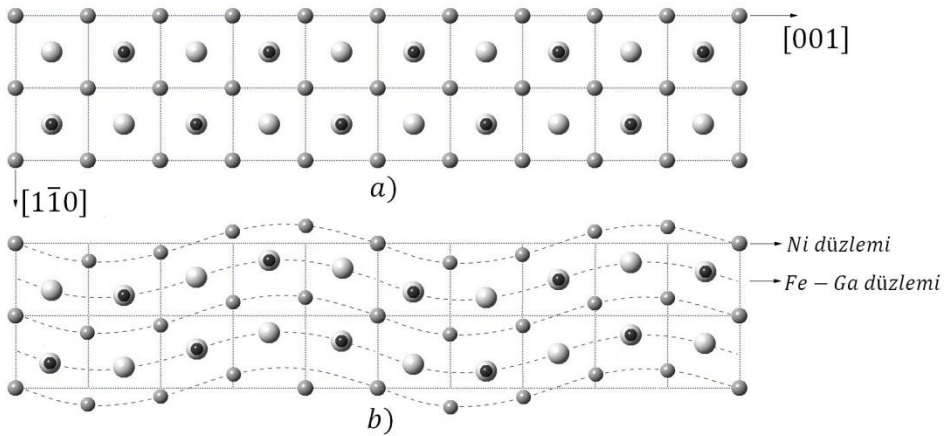
Şekil 3.3 : 5M modülasyon yapısının şematik gösterimi (Martynov ve Kokorin 1992).

Elde edilen modüle olmamış süper hücre Şekil 3.4 (d)'de verilmektedir. Bu süper hücrenin, $[110]$ doğrultusunda yan yana eklenmiş beş adet bct yapıdan oluştuğu görülmektedir. Kübik austenitik L_{21} yapısının örgü parametreleri ile 5M modülasyonlu yapının örgü parametreleri arasındaki ilişki, $a_{5M} = a_{L_{21}}/\sqrt{2} A^0$, $b_{5M} = 5a_{L_{21}}/\sqrt{2} A^0$ ve $c_{5M} = a_{L_{21}}$ şeklinde verilmektedir. Elde edilen süper hücrenin, modüle olmayan yapısının $[100]$ doğrultusundaki üstten görünümü Şekil 3.5 (a)'da verilmektedir. Süper hücre yapısını oluşturan tüm atomlar modülasyon statik dalgasının akustik özelliklerine göre aynı fazda yer değiştirmektedirler. Bu salınım hareketi, beş ve beşin katları kadar ötelemeye denk gelen örgü noktalarındaki atomların pozisyonlarını sabitlemektedir.

Böylece, kristal yapıda hem Ni hem de Fe-Ga düzlemlerinde salınım kendini beş atomik düzlem boyunca tekrarlamaktadır. Elde edilen bu salınımlı kristal yapı, Martynov ve Kokorin tarafından gözlenmiş 5 katmanlı yapı ile uyumludur (Martynov ve Kokorin 1992). Kristal yapı, beş atomik düzlem boyunca kendini tekrarladığı için 5M modülasyon yapısı adını bu özelliğinden almaktadır.



Şekil 3.4 : (a) Ni_2FeGa alaşımının cisim merkezli tetragonal (bct) birim hücresi (Ni: gri; Fe: siyah; Ga: beyaz). (b) 5M modülasyon yapısının oluşturulmasında öteleme için baz alınan atom pozisyonlarının gösterildiği bct yapı. (c) Kübik austenitik $L2_1$ yapı ve 5M modülasyon yapısının başlangıç tetragonal birim hücresinin [001] doğrultusunda temsili gösterimi. (d) Beş tetragonal bct birim hücreden oluşan modüle olmayan süper hücre kristal yapısının görünümü (Zayak 2003^a).



Şekil 3.5 : (a) Beş tane bct yapıdan oluşan modüle olmayan süper hücrenin üstten görünümü. (b) Tüm atomları aynı akustik fazda yer değiştirmiş 5M modülasyon yapısı (Zayak 2003^a).

5M modülasyon yapısının deneysel örgü parametreleri $a_{5M} = 4.24 \text{ \AA}$, $b_{5M} = 20.88 \text{ \AA}$ ve $c_{5M} = 5.37 \text{ \AA}$ olarak verilmektedir (Sutou ve diğ. 2004). Hesaplarımızda yapısal örgü parametreleri $a_{5M} = 4.26 \text{ \AA}$, $b_{5M} = 21.06 \text{ \AA}$ ve $c_{5M} = 5.34 \text{ \AA}$ şeklinde elde edilmiştir. Sonuçlarımız deneysel çalışmalar ile uyumludur.

3.2 Durum Denklemleri

Malzemelerin toplam enerjileri, basınçları ve bulk modülüsleri arasında sistemin hacim değişimine bağlı olarak ilişkiler kuran denklemlere durum denklemi, sistemin elastik sabitleri gibi mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan ve sistem üzerinde elastik değişimler yapan matrislere de deformasyon matrisleri denir. Durum denklemleri kullanılarak bir sistemin basınç (P), hacim (V), bulk modülüs (B) ve bulk modülüsün basınca göre türevi (B') gibi termodinamik nicelikleri arasında bir bağlantı kurulabilir. Bu bağlantı kullanılarak sistemlerin, denge durum veya herhangi bir basınç altındaki termodinamik nicelikleri arasındaki ilişki incelenerek, malzemenin fiziksel özellikleri araştırılabilmektedir.

3.2.1 Birch-Murnaghan Durum Denklemi

Birch–Murnaghan durum denklemi (BM-EoS) 1947 yılında Albert Francis Birch tarafından yayınlanmıştır (Birch 1947). Adını Albert Francis Birch ve Francis Dominic Murnaghan'dan almıştır. B-M denklemi, katıların Euler sınırlı-gerilme teorisinden (finite-strain theory) türetilmiştir (Birch 1939; Anderson 1989). İzotermal bulk ve mineral malzemelerin basınç, hacim ve sıcaklık gibi termodinamik nicelikleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bir sistemin hacmi ile toplam enerjisi, basınç ve bulk modülü arasında da bir ilişki kurmaktadır. Yüksek basınç çalışmalarında da yaygın olarak kullanılan, 3. dereceden Birch –Murnaghan durum denklemi (Equation of state, EoS) sırasıyla toplam enerji, basınç ve bulk modülüs için hacmin bir fonksiyonu olacak şekilde aşağıda verilmiştir:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} . \quad (3.3)$$

Burada, sıfır basınçta E_0 denge durumu enerjisi, V_0 denge hacmi, B_0 bulk modülü ve B'_0 bulk modülünün basınca göre türevidir. $P = -\partial E/\partial V$ tanımını kullanılarak Denklem (3.4) elde edilir:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} . \quad (3.4)$$

Buna ek olarak, $B = -V(\partial P/\partial V)$ eşitliği kullanılarak, Denklem (3.5)'de verildiği gibi, bulk modülü için 3. dereceden Birch-Murnaghan EoS hacmin bir fonksiyonu olarak türetilmiştir:

$$B(V) = \left(\frac{B_0}{2} \right) \left[-\frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left(5 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} - 7 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} \right) \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) + 7 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - 5 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] . \quad (3.5)$$

Enerji–hacim verileri durum denklemine uydurularak serbest Gibbs enerjisi (veya sıfır sıcaklıktaki entalpi), bulk modülü ve bulk modülünün dengedeki basınca göre türevi gibi fiziksel nicelikler elde edilebilmektedir.

3.2.2 Rose-Vinet Üstel Durum Denklemi

Rose-Vinet durum denklemi (RV-EoS) 1987 yılında yayınlanmıştır. Katı malzemelerin termodinamik nicelikleri arasındaki ilişkileri belirlemek için kullanılan bir durum denklemdir. BM durum denkleminin geliştirilmesiyle elde edilmiştir. Çok yüksek basınç altındaki katıların termodinamik parametreleri arasındaki ilişkileri Vinet zorunun ($f_N = (V/V_0)^{1/3}$) değişimine dayanarak

inceleyen bir durum denklemdir. Sınırlı-gerilme teorisinden (finite-strain theory) elde edilen durum denklemlerine yüksek basınç altındaki katı malzemelerin hacimlerinin değişimini de dahil etmektedir (Vinet ve diğ. 1987).

Rose-Vinet durum denklemi hacmin bir fonksiyonu olacak şekilde toplam enerji ifadesi aşağıda verilmiştir:

$$E(V) = E_0 + \frac{2V_0B_0}{(B'_0 - 1)^2} \left[2 - \left[5 + 3 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} (B'_0 - 1) - 3B'_0 \right]^3 \exp \left[-\frac{3}{2} (B'_0 - 1) + \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \right] \right]. \quad (3.6)$$

Burada, sıfır basınçta E_0 denge durumu enerjisi, V_0 denge hacmi, B_0 bulk modülü ve B'_0 bulk modülüsün basınca göre türevidir. $P = -\partial E/\partial V$ tanımını kullanılarak Denklem (3.7) elde edilir:

$$P(V) = 3B_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \exp \left[-\frac{3}{2} (B'_0 - 1) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \right]. \quad (3.7)$$

Harmonik kristallerde çok geniş bir sıkıştırma aralığında RV-EoS çok başarılı sonuçlar vermiştir.

3.2.3 Poirier-Tarantola Durum Denklemi

Poirier ve Tarantola logaritmik durum denklemi (PT-EoS) 1998 yılında Poirier ve Tarantola tarafından türetilmiştir. İzotermal bulk malzemelerde termodinamik nicelikler arasındaki bağıntıları veren, üçüncü dereceden PT denklemi, lineer zorun (Hencky zorlanması) ve/veya doğal zorun $f_N =$

$1/3\ln(V/V_0)$ (hidrostatik sıkıştırma) değişiminden elde edilen logaritmik bir fonksiyondur (Poirier ve Tarantola 1998).

Poirier-Tarantola logaritmik durum denklemi toplam enerji için hacmin bir fonksiyonu olacak şekilde aşağıda verilmiştir:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{2} \left[\ln \left(\frac{V_0}{V} \right) \right]^2 + \frac{B_0 V_0}{6} \left[\ln \left(\frac{V_0}{V} \right) \right]^3 (B'_0 - 2) . \quad (3.8)$$

Burada, sıfır basınçta E_0 denge durumu enerjisi, V_0 denge hacmi, B_0 bulk modülü ve B'_0 bulk modülünün sıfır basınçtaki basınca göre türevidir. $P = -\partial E/\partial V$ tanımını kullanılarak denklem (3.9) elde edilir:

$$P(V) = B_0 \frac{V_0}{V} \left[\ln \left(\frac{V_0}{V} \right) + \frac{(B'_0 - 2)}{2} \left[\ln \left(\frac{V_0}{V} \right) \right]^2 \right] . \quad (3.9)$$

3.3 Elastik Sabitleri

Bir katı malzemenin mekanik ve dinamik davranışlarının anlaşılabilmesi için elastik sabitlerinin belirlenmesi gerekir. Bir kristalin üzerine etkiyen dış zorlanmaya karşı, kristalin gösterdiği tepki ve en yakın komşu atomları arasındaki bağ şiddetleri esneklik hesapları yapılarak belirlenebilmektedir. Malzemelerin elastik özellikleri hem deneysel hem de teorik olarak araştırılabilmesine rağmen, çoğu zaman deneysel yöntemler ile tek kristal elastik özellikleri gözlemlemek mümkün olmamaktadır. Bu yüzden, deneysel olarak gözlenebilen polikristal esneklik özellikleri ile teorik tek kristal elastik sabitleri arasındaki bağıntıları kurmak çok önemlidir. Bu bağlantılar, malzemelerin elastik sabitlerinin daha iyi tanımlanmasına olanak sağlayacaktır. Bu yolla elde edilen bilgiler, katının makroskobik mekaniksel özelliklerinin anlaşılmasında ve katı malzeme tasarımında önemli rol oynamaktadır. Genellikle, elastik sabitlerinin hesaplanmasında, malzemeye uygulanan zorun toplam enerjisindeki değişimi ve zor – zorlanma ilişkilerini inceleyen teknikler kullanılmaktadır (Nielsen ve Martin 1983; Mehl ve diğ. 1993).

Kristal bir sisteme zor uygulandığında birim hücrenin enerjisi harmonik yaklaşım altında,

$$E = E_0 + \frac{V_0}{2} \sum_{ijkl} C_{ij,kl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (3.10)$$

eşitliği ile ifade edilebilmektedir. Burada, E_0 sistem üzerine herhangi bir deformasyon uygulanmadığı durumun enerjisi ve $C_{ij,kl}$ ikinci mertebeden elastik sabitleridir. Elastik sabitleri Denklem (3.11)'de verilmiştir:

$$C_{ij,kl} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \quad (3.11)$$

$C_{ij,kl}$ elastik sabitleri $3^4 = 81$ bileşenli dördüncü dereceden bir tensör oluşturur. Zor ve zorlanma bileşenlerinin simetrisinden dolayı ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ve $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$) 36 bileşene indirgenir. Geleneksel olarak, ij ve kl ikili alt indisler aşağıda olduğu gibi tek alt indisler ile yer değiştirirler:

ij	xx	yy	zz	yz,zy	zx,xz	xy,yx
i	1	2	3	4	5	6

Örneğin, $C_{11} = C_{xxxx}$, $C_{12} = C_{xxyy}$, $C_{44} = C_{yzyz}$ şeklinde yazılır. Elastik sabitlerini hesaplarken, denge konumundaki malzeme üzerine uyguladığımız zorlanma plastik sınırında olup, sistem üzerinde oluşan zor analitik olarak,

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j \quad (3.12)$$

şeklinde verilmektedir. Burada, σ_i zor, C_{ij} elastik sabiti ve ε_i zorlanma tensörüdür. Elastik sabitlerinin malzemenin mekanik davranışını tam olarak tanımlayabilmesi için, üzerine zor uygulanan kristal yapıya göre aşağıda verilen mekanik kararlılık şartlarını sağlaması gerekmektedir:

Kübik sistemler için (Wallace 1972; Beckstein ve diğ. 2001),

- $C_{11} > 0$,
- $C_{44} > 0$,
- $C_{11} - C_{12} > 0$,
- $C_{11} + 2C_{12} > 0$,
- $C_{11} > B > C_{12}$.

Tetragonal sistemler için (Piskunov ve diğ. 2004),

- $C_{11} > 0$,
- $C_{33} > 0$,
- $C_{44} > 0$,
- $C_{66} > 0$,
- $C_{11} - C_{12} > 0$,
- $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$,
- $2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13} > 0$.

Ortorombik sistemler için (Beckstein ve diğ. 2001),

- $C_{11} > 0$,
- $C_{22} > 0$,
- $C_{33} > 0$,
- $C_{44} > 0$,
- $C_{55} > 0$,
- $C_{66} > 0$,
- $C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0$,
- $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$,
- $C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0$,
- $C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0$,
- $\frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) > B > \frac{1}{3}(C_{12} + C_{13} + C_{23})$.

Bir kristal sistem elastik sınırlar içerisinde deforme edildiğinde iç enerjisi değişecektir. Deformasyondan sonraki iç enerjiyi tanımlayabilmek için enerji, deformasyon parametresi (δ) cinsinden Taylor serisine açıldığında,

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_{i=1}^6 \sigma_i \delta_i + \frac{V_0}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \delta_i \delta_j + O(\delta^3) \quad (3.13)$$

eşitliği elde edilmektedir. Burada, δ bozulma parametresi, V deformasyon sonrası sistemin hacmi, V_0 deformasyon öncesi sistemin hacmi, $E(V, \delta)$ deformasyon sonrası sistemin enerjisi, $E(V_0, 0)$ deformasyon öncesi sistemin enerjisi, C_{ij} elastik sabitleri ve $O(\delta^3)$ seri açılımında ihmal edilen diğer terimleri ifade etmektedir. Kristal sistem elastik sınırlarda deforme edildikten sonra, meydana gelen yeni denge durumunda tüm atomlar üzerindeki zor sıfır olduğu için seri açılımının ikinci terimi sıfır olacaktır. Bu durumda, Denklem (3.13) aşağıda verilen denkleme dönüşmekte olup, Denklem (3.10) ile uyumaktadır:

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{E(V, \delta) - E(V_0, 0)}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \delta_i \delta_j \quad . \quad (3.14)$$

Bu ifadeye enerji yoğunluğu denilmektedir. Enerji yoğunluğu ifadesi kullanılarak deformasyona uğrayan sistemin elastik sabitleri elde edilebilmektedir.

Kübik kristal yapıların, C_{11} , C_{12} ve C_{44} şeklinde isimlendirilen üç tane bağımsız elastik sabiti bulunmaktadır. Bu yüzden, kübik yapılar için kristal yapıya üç tip zor uygulayarak üç denklem setinin hesaplanması gerekmektedir. Kristal yapılar için bulk modülü ifadesi $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ şeklinde tanımlanırken, C_{11} ve C_{12} arasındaki ilişkiyi veren tetragonal kesme sabiti C' ifadesi de $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ eşitliği ile verilmektedir. Aşağıdaki hacim korunumlu tetragonal zor tensörü sisteme uygulanarak C' sabiti hesaplanmaktadır:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-\delta^2 - 2\delta}{(1 + \delta)^2} \end{pmatrix} . \quad (3.15)$$

Denklem (3.14) kullanılarak aşağıdaki enerji denklemi elde edilmektedir. Denklem (3.16) ifadesinden tetragonal kesme elastik sabiti belirlenebilmektedir:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + 6V_0 C' \delta^2 + O(\delta^3) . \quad (3.16)$$

Benzer şekilde, Denklem (3.17) ile verilen zor tensörü malzeme üzerine uygulanarak saf kesme elastik sabiti C_{44} elde edilir:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & \delta & 0 \\ \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1 - \delta^2} \end{pmatrix} . \quad (3.17)$$

Bu deformasyon sonucunda sistemin enerjisi,

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + 2V_0 C_{44} \delta^2 + O(\delta^3) \quad (3.18)$$

şeklinde elde edilmektedir. Son olarak, bulk modülü ifadesini tanımlamak için aşağıdaki izotropik zor tensörü sisteme uygulanır:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} . \quad (3.19)$$

Buna karşılık sistemin enerjisi de aşağıdaki gibidir:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + \frac{9}{2} V_0 B \delta^2 + O(\delta^3) . \quad (3.20)$$

Austenitik kübik $L2_1$, tetragonal module olmayan NM yapı ve 5M modulasyonlu yapıların C_{ij} elastik sabitlerini elde etmek için kullandığımız deformasyon matrisleri ve enerji yoğunluğu ifadeleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Deformasyon matrisleri ve enerji yoğunlukları (Verilmeyen zor tensörünün matris elemanları sıfırdır).

Yapılar	Zor	Parametreler	$\Delta E/V_0$
L2 ₁	C1	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \delta$	$(3/2)(C_{11} + 2C_{12})\delta^2 + O(\delta^4)$
	C2	$\varepsilon_3 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_6 = \delta$	$2C_{44}\delta^2 + O(\delta^4)$
	C3	$\varepsilon_1 = \delta, \varepsilon_2 = \delta, \varepsilon_3 = (-\delta^2 - 2\delta)/(1 + \delta)^2$	$3(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^4)$
NM	T1	$\varepsilon_1 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_4 = \delta$	$2C_{44}\delta^2 + O(\delta^4)$
	T2	$\varepsilon_3 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_6 = \delta$	$2C_{66}\delta^2 + O(\delta^4)$
	T3	$\varepsilon_3 = \delta$	$(C_{33}/2)\delta^2 + O(\delta^4)$
	T4	$\varepsilon_1 = \delta, \varepsilon_2 = \delta, \varepsilon_2 = \delta^2/(1 - \delta^2)$	$(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^4)$
	T5	$\varepsilon_1 = \delta, \varepsilon_2 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_2 = -\delta$	$(1/2)(C_{11} - 2C_{13} + C_{33}/2)\delta^2 + O(\delta^4)$
	T6	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \delta$	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + C_{33}/2)\delta^2 + O(\delta^4)$
5M	01	$\varepsilon_1 = \delta$	$(C_{11}/2)\delta^2 + O(\delta^4)$
	02	$\varepsilon_2 = \delta$	$(C_{22}/2)\delta^2 + O(\delta^4)$
	03	$\varepsilon_3 = \delta$	$(C_{33}/2)\delta^2 + O(\delta^4)$
	04	$\varepsilon_1 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_4 = \delta$	$2C_{44}\delta^2 + O(\delta^4)$
	05	$\varepsilon_2 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_5 = \delta$	$2C_{55}\delta^2 + O(\delta^4)$
	06	$\varepsilon_3 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_6 = \delta$	$2C_{66}\delta^2 + O(\delta^4)$
	07	$\varepsilon_1 = -\delta, \varepsilon_2 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_3 = \delta$	$(1/2)(C_{11} - 2C_{13} + C_{33})\delta^2 + O(\delta^4)$
	08	$\varepsilon_1 = \delta, \varepsilon_2 = -\delta, \varepsilon_3 = \delta^2/(1 - \delta^2)$	$(1/2)(C_{11} - 2C_{12} + C_{22})\delta^2 + O(\delta^4)$
	09	$\varepsilon_1 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_2 = -\delta, \varepsilon_3 = \delta$	$(1/2)(C_{22} - 2C_{23} + C_{33})\delta^2 + O(\delta^4)$

3.4 Stokiyometrik Olmayan Kristal Yapılar

Stokiyometrik olmayan (non-stoichiometric) bileşikler, bileşimlerinde yer alan elementlerin atomlarının birbirine oranı küçük tamsayılar ile ifade edilemeyen katı kimyasal bileşiklerdir. Bu malzemelerdeki atom sayıları, katlı oranlar kuralı uygun değildir. Bununla birlikte, bazen atom oranları küçük tamsayılarla ifade edilebilen stokiyometrik bileşikler daltonitler, stokiyometrik

olmayan bileşikler ise bertolitler olarak adlandırılır. Stokiyometrik olmayan bileşiklerin büyük bölümü geçiş elementleri tarafından oluşturulur. Stokiyometrik olmayan bileşiklerin varlığı, kristal yapı malzemelerin kristal örgüsünde bulunan kusurlara bağlıdır. Bu yapısal nokta kusurları üç temel kategoride sınıflandırılabilir:

1) Boşluk kusurları (Vacancies)

- a) Schottky Kusurları
- b) Frenkel Çiftleri

2) Arayer kusurları (Interstitials)

- a) Kristal atomlarının arayerde bulunması (Self-interstitials)
- b) Arayerlere safsızlık atomlarının girmesi (Impurities at interstitial positions)

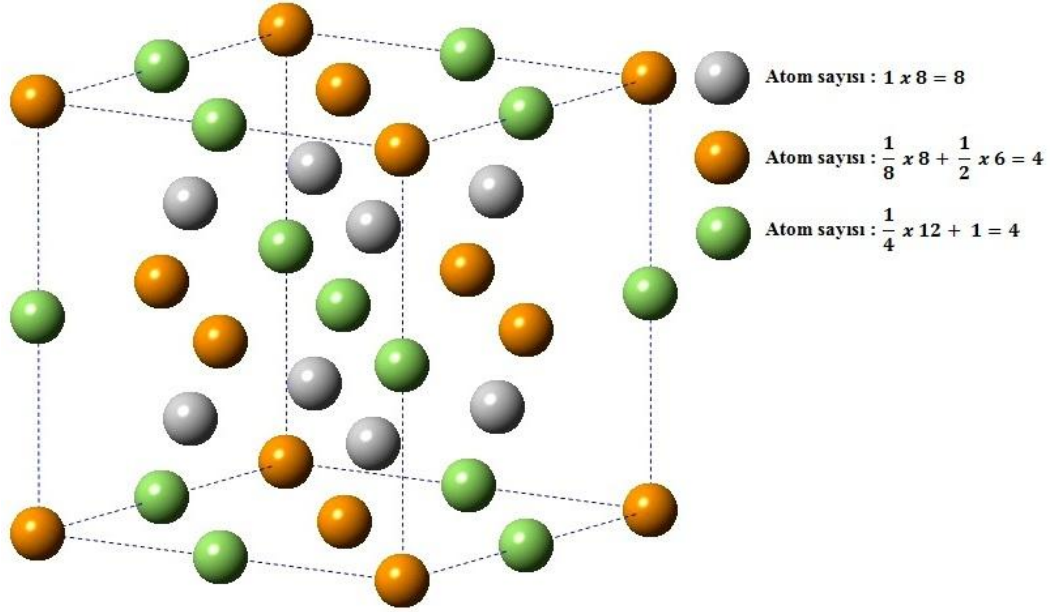
3) Düzenli örgü noktalarında bulunan yanlış (farklı) atomların oluşturduğu kusurlar

- a) Kristal atomlarının ters yerlerde bulunması (Antisite-defects)
- b) Kristal atomlarının yerlerine yabancı (safsızlık) atomlarının gelmesi (Substitutional-impurities)

Noktasal kusurlar, kristallerin elektronik ve optik özellikleri üzerinde çok önemli etkiye sahiptir (Kittel 2005).

Bu tezde, düzenli örgü noktalarında bulunan yanlış atomların oluşturduğu kusurlu yapılar incelenmiştir. $Ni_{8+x}Fe_{4-x}Ga_4$ ($x = -7, -6, -5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$) formülüne göre toplam atom sayısı sabit tutularak, düzenli örgü noktalarında bulunan atomların yerleri değiştirilmiş ve onbir farklı kristal yapı oluşturulmuştur. Her bir yapıda, toplam 16 tane atom bulunmaktadır. Her bir farklı dağılımda Ga atomlarının sayısı sabit tutulmuş, Ni ve Fe atomlarının sayısı değiştirilmiştir. Alaşımın, farklı x değerlerine karşılık gelen kristal yapılarının her birinin denge durumundaki hacmi, örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi gibi yapısal özellikleri araştırılmıştır.

Şekil 3.6'de verildiği gibi, birim hücreye, hücre içerisindeki her bir Ni atomundan birer tane olmak üzere toplam 8, köşelerdeki 8 tane Fe atomunun her birinden $(\frac{1}{8} \times 8)$ ve yan yüzeylerdeki 6 tane Fe atomundan da $(\frac{1}{2} \times 6)$ olmak üzere toplamda 4 katkı gelmektedir.



Şekil 3.6 : Ni₈Fe₄Ga₄ alaşımının Ni_{8+x}Fe_{4-x}Ga₄ ($x = 0$) formundaki birim hücresi ve atomlardan birim hücreye gelen katkıları.

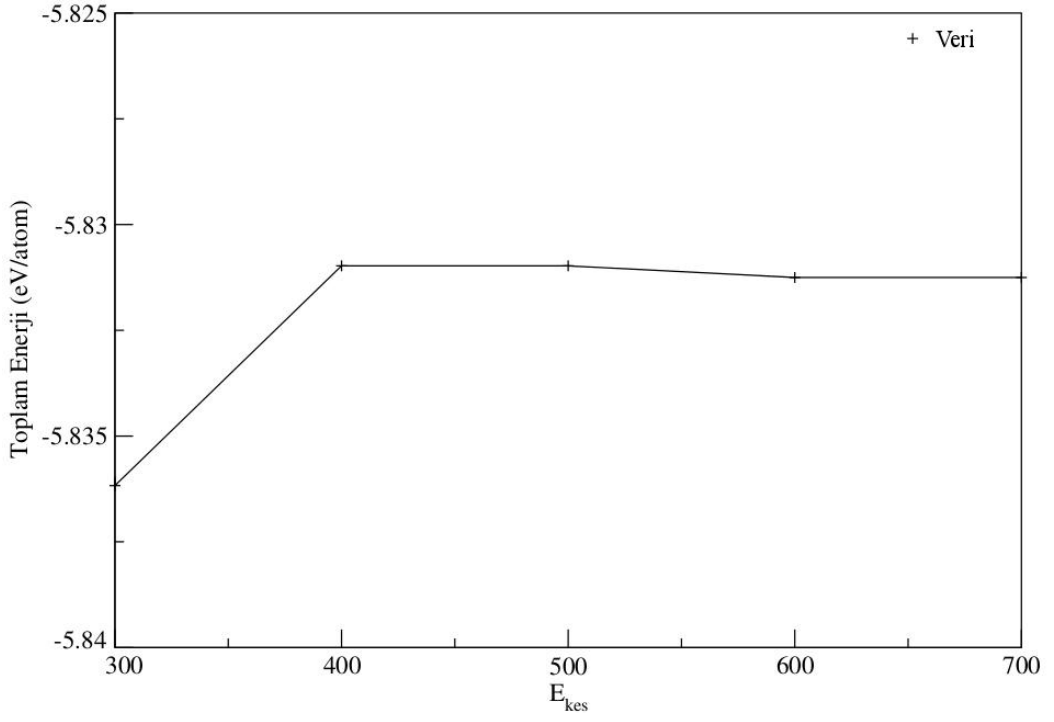
Son olarak, yan yüzeylerdeki 12 tane Ga atomundan $(\frac{1}{4} \times 12)$ ve hücre içerisinde de 1 tane Ga atomu olacak şekilde toplamda 4 katkı gelmektedir. Bu şekilde, toplamda 16 atomdan oluşan kübik kristal yapı oluşturulmaktadır. Ni_{8+x}Fe_{4-x}Ga₄ formundaki stokiometrik olmayan yapılarının oluşturulmasında başlangıç modeli olarak, Şekil 3.6'de $x = 0$ için verilen Ni₈Fe₄Ga₄ kristal yapısı seçilmiştir. Bu kristal yapı, kübik austenitik L2₁ yapısıdır. Sonraki adımlarda x değerleri $(-7, -6, -5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3)$ aralığında değiştirilerek onbir farklı stokiometrik olmayan kristal yapı elde edilmiştir.

3.5 Hesaplama Yöntemi

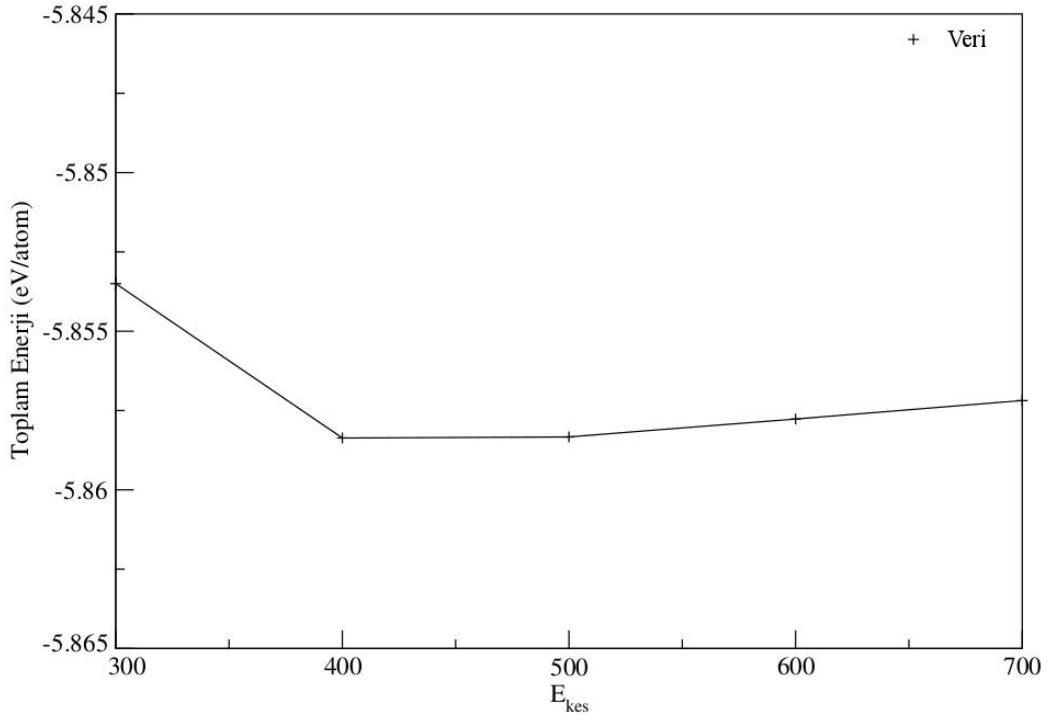
Bu tez çalışmasında, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine dayalı *ab-initio* simülasyon hesapları, Kohn-Sham denklemlerini çözmek için izdüşümsel birleştirilmiş dalga (PAW) potansiyeli (Blöchl, 1994) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bütün çalışmada, spin katkıları göz önüne alınmış olup, spin yönelimli toplam enerji hesapları Vienna *ab-initio* simülasyon paketi (VASP) (Kresse ve Hafner 1993-1994) kullanarak elde edilmiştir. Perdew, Burke ve Ernzerhof tarafından geliştirilen Genelleştirilmiş Granyent Yaklaşımı (GGA) (Perdew ve diğ. 1996) ile elektronik değiş-tokuş ve korelasyon etkileri düşünülmüştür. Tezde düşünülen Ni₂FeGa'nın bütün yapılarının düzlem dalga baz setleri için kinetik enerji kesme değeri ve *k*-nokta sayılarının toplam enerjiye göre optimizasyonu öz-uyumlu hesaplar ile gerçekleştirilmiştir. L2₁ austenitik, NM ve 5M martensit yapıları için enerji kesme değerlerinin toplam enerjiye göre değişimi sırasıyla Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'de gösterilmiş olup, enerji kesme değerleri sırasıyla 600 eV, 400 eV ve 600 eV olarak belirlenmiştir. Enerji kesme ve *k* -nokta sayıları değerlerinin yakınsaması, iki enerji arasındaki fark 10⁻⁴ eV/atom değerine düştüğünde elde edilir. Brillouin bölgesinin ters uzayda integrasyonunu alabilmek için Monkhorst-Pack metodu (Monkhorst ve Pack 1976) kullanılmıştır. *k*-nokta sayılarının optimizasyonu için, farklı *k* sayılarına göre toplam enerji hesabı yapılmıştır ve L2₁, NM ve 5M yapıları için sırasıyla Şekil 3.10, Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'de gösterilmiştir. Optimizasyon değeri, L2₁ ve NM yapıları için 12x12x12, 5M yapısı için de 10x2x8 olarak alınmıştır. Ni-Fe-Ga alaşımlarının elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronlarının katkıları etkilidir. Ni-Fe-Ga alaşımının fiziksel özellikleri hesaplanırken, Ni, Fe, Ga atomlarının sırasıyla 3d⁹4s¹, 3d⁶4s² ve 3d¹⁰4s²4p¹ durumları değerlik elektronları olarak alınmıştır. Elektronik özellik olarak MSMA'ların elektronik durumlar yoğunluğu Blöchl düzeltmelerini kapsayan tetrahedron metodunu kullanarak (Blöchl 1994) elde edilmiştir. L2₁ ve NM fazların DOS hesaplarında *k* -nokta sayısı sırasıyla, 24x24x24 ve 18x18x18 olarak artmaktadır. Kullandığımız bilgisayarların hafıza yetersizliğinden dolayı, 5M modüle yapısının DOS hesapları için *k*-nokta sayısı değiştirilmemiştir. Çalışmalarımızda, kübik L2₁ yapısı için 16 atomdan oluşan birim hücre (Şekil 3.1), tetragonal L1₀ yapısı için 8 atomdan oluşan birim hücre (Şekil 3.2) ve 5M modüle martensit yapısı için

de 5 tane tetragonal kristolografik birim hücreden oluşan 40 atomlu ortorombik süper hücre (Şekil 3.5) kullanıldı. 5M modüle yapısı oluşturulurken Zayak tarafından yapılan DFT çalışmasında kullanılan hesaplama yöntemi takip edilmiştir (Zayak, 2003^a). Başlangıçta, sekiz değişik sabit hacim için, 5M yapısı optimize edilmiştir: $191.66 A^3$, $191.86 A^3$, $193.73 A^3$, $195.70 A^3$, $197.62 A^3$, $199.54 A^3$, $201.46 A^3$ ve $203.38 A^3$. Enerjinin minimum olduğu hacmi elde ettikten sonra, bu hacimdeki bilgileri program girdisi kabul ederek, malzeme tekrar sistemin hacmi, şekli ve iyonik pozisyonlarını aynı anda değiştirerek rahatlatılmıştır. Sonuçta, sistemdeki her atomun üzerindeki net kuvvet yaklaşık olarak sıfır elde edilir. Her üç yapının toplam enerji-hacim verileri Birch-Murnaghan EoS denklemine uydurularak, sistemin örgü sabitleri, bulk modülü ve basınca göre türevi elde edilmiştir. Kübik $L2_1$, tetragonal $L1_0$ ve ortorombik 5M modüle yapıları için sırasıyla üç, altı ve dokuz değişik deformasyon zor matrisi sisteme uygulanarak, austenitik $L2_1$ yapısının üç farklı, martensit $L1_0$ yapısının altı farklı ve martensit 5M yapısının dokuz farklı elastik sabitleri elde edilmiştir. Deformasyonda, bozulma parametresi $\delta = \pm 0.03, \pm 0.02, \pm 0.01$ olarak alınmıştır.

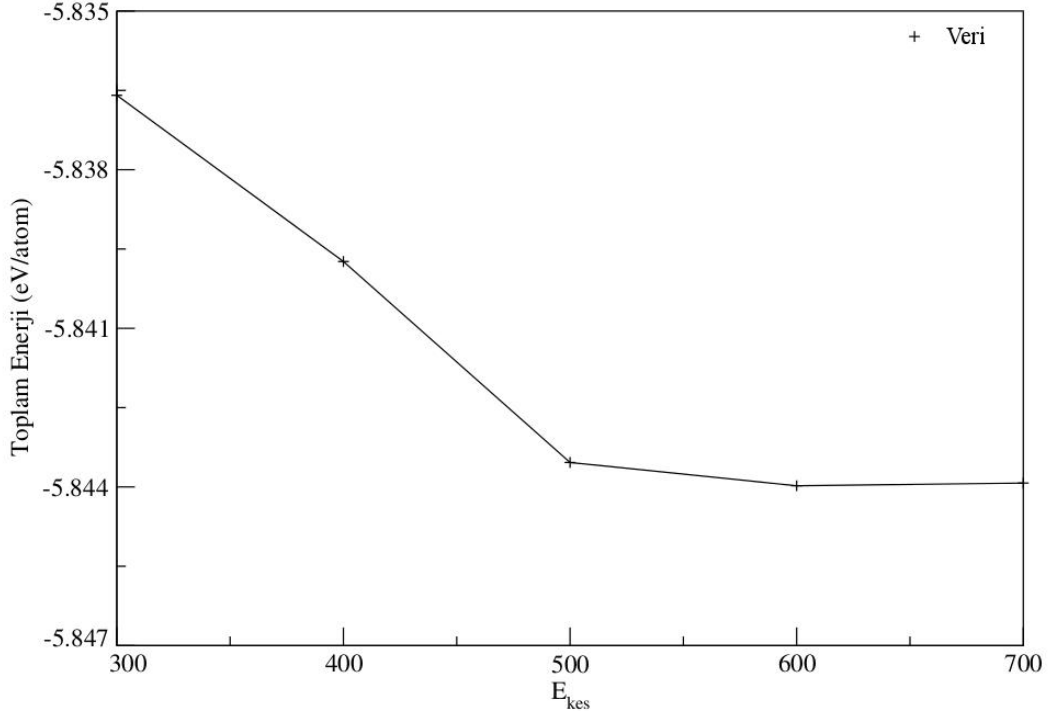
Bu tez çalışması, Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) Biriminden sağlanan 2011FBE077 nolu araştırma projesi ile desteklenmiştir. Hesaplamalarımız bu destek ile sağlanan 16 işlemcili iş istasyonlarında, TÜBİTAK ULAKBİM ve Texas A&M Üniversitesi TAMU Grid sisteminde gerçekleştirilmiştir.



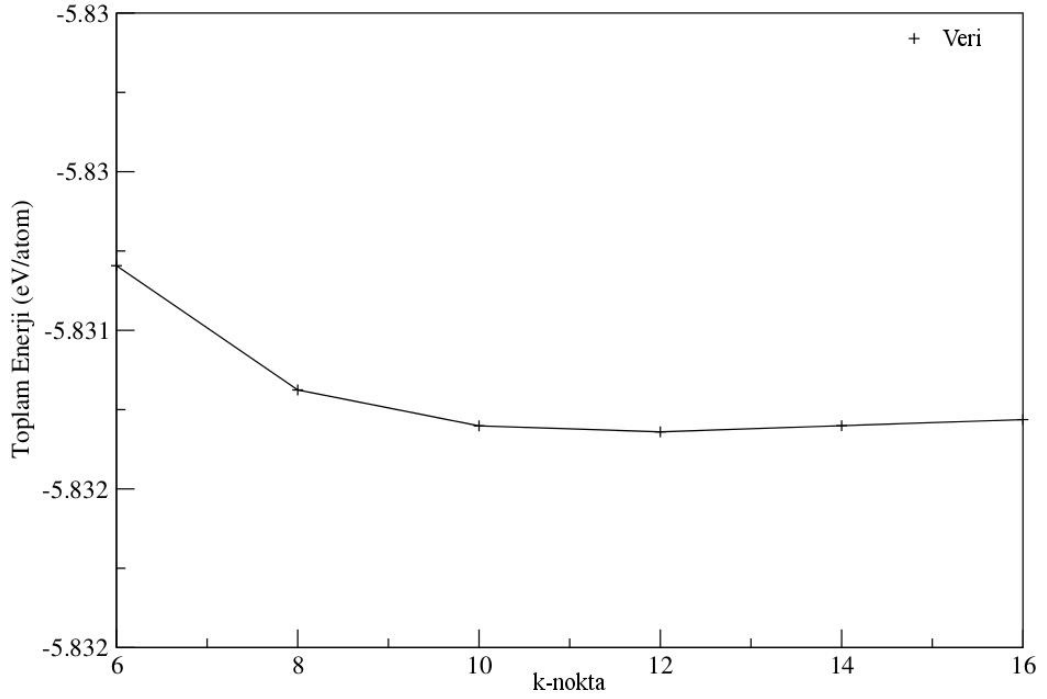
Şekil 3.7: $L2_1$ yapısı için toplam enerjinin enerji kesme (E_{kes}) değerine göre değişimi (k -nokta: $12 \times 12 \times 12$).



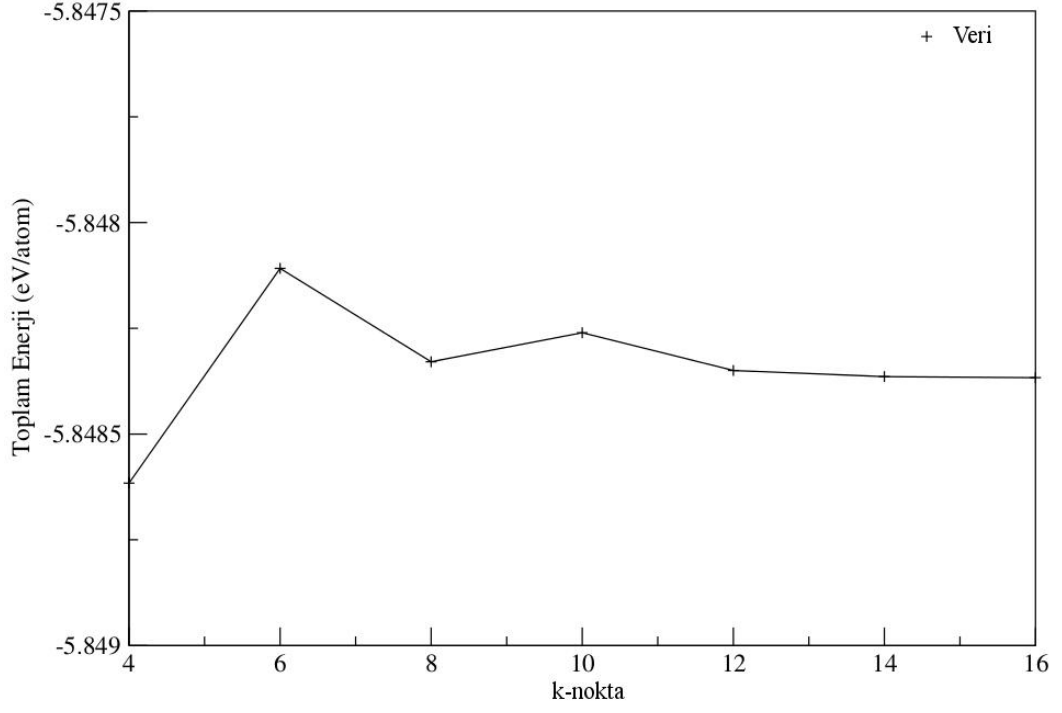
Şekil 3.8: $L1_0$ yapısı için toplam enerjinin enerji kesme (E_{kes}) değerine göre değişimi (k -nokta: $12 \times 12 \times 12$).



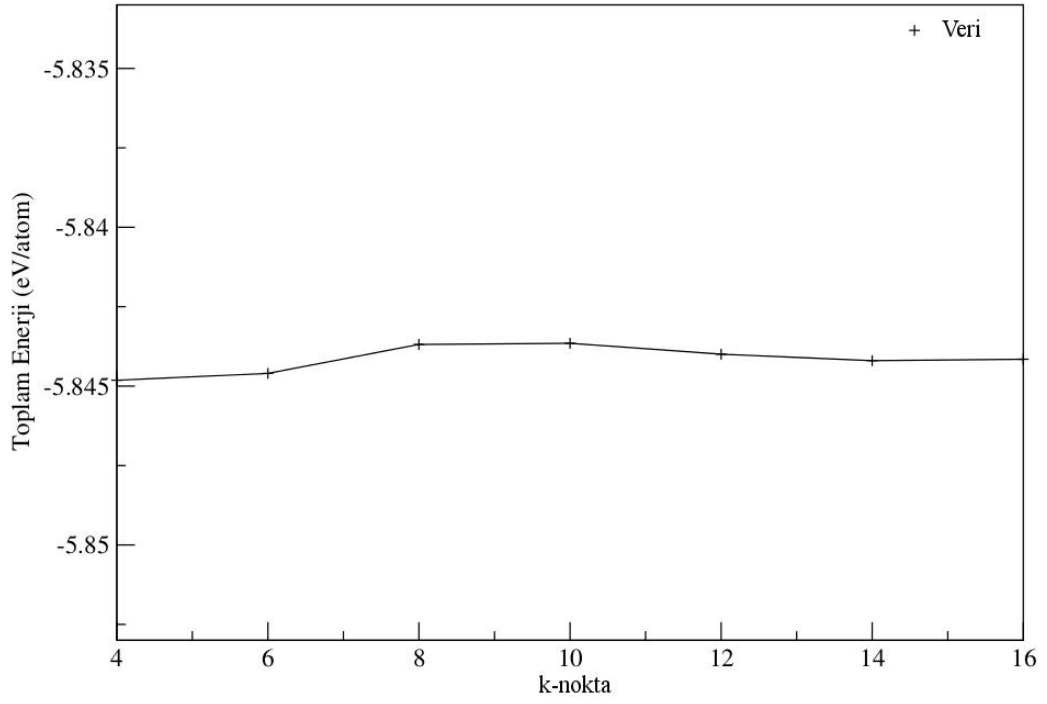
Şekil 3.9: 5M modülasyon yapısı için toplam enerjinin enerji kesme (E_{kes}) değerine göre değişimi (k -nokta: $10 \times 2 \times 8$).



Şekil 3.10: $L2_1$ yapısı için toplam enerjinin k -nokta değerine göre değişimi (E_{kes} : 600 eV).



Şekil 3.11: L1₀ yapısı için toplam enerjinin k -nokta değerine göre değişimi (E_{kes} :400 eV).



Şekil 3.12: 5M yapısı için toplam enerjinin k -nokta değerine göre değişimi (E_{kes} : 600 eV).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde ilk olarak, Ni₂FeGa alaşımının stokiyometrik austenitik L2₁, martensit NM ve 5M modülasyonlu kristal yapılarının yapısal, manyetik, mekanik ve elektronik özellikleri için elde ettiğimiz sonuçlar verilecektir. Daha sonra, Ni_{8+x}Fe_{4-x}Ga₄ (x = -7, -6, -5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3) formundaki stokiyometrik olmayan yapıların yapısal özellikleri ile ilgili sonuçlar sunulacaktır.

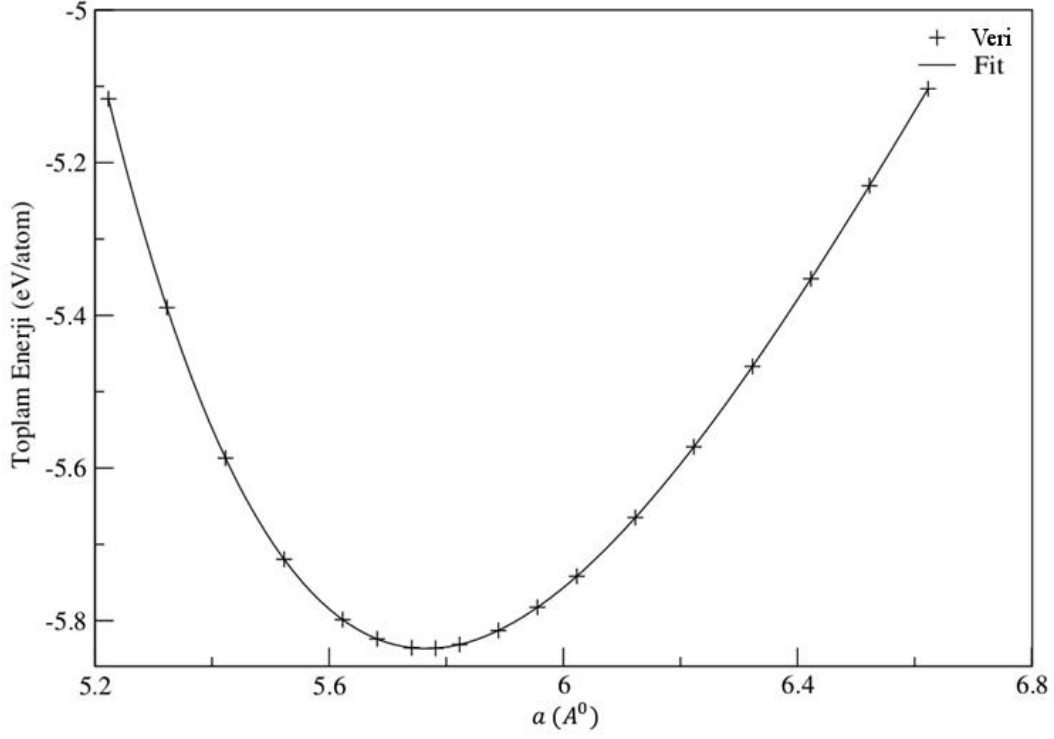
4.1 Stokiyometrik Kristal Yapılar

Ni₂FeGa alaşımının stokiyometrik yapıları, austenitik kübik L2₁, martensit NM ve ortorombik 5M modülasyonlu kristal yapılarından oluşmaktadır. Austenitik L2₁ yapısının birim hücresi 16 atom, martensit NM yapısının ki 8 atom ve martensit 5M modülasyonlu yapısının ki ise 40 atomdan oluşmaktadır. Bu atomların kristal yapıdaki örgü noktalarına dağılımları 1Fe ve 1Ga başına 2Ni atomu şeklindedir. Bu nedenle Ni₂FeGa alaşımı katlı oranlar kuralına uyan stokiyometrik bir malzemedir.

4.1.1 Ni₂FeGa MSMA'ın Yapısal Özellikleri

Şekil 3.1'de gösterilen austenitik L2₁ kristal yapısının örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi gibi yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla, deneysel hacim değeri etrafında farklı hacim değerlerinde öz-uyumlu hesaplar yapılmıştır. Her bir hacim değeri ve o hacme karşılık gelen birim hücre şekli sabit tutularak, sistemin atomları üzerindeki kuvvet, zor ve iyonların konumlarının değişmesine izin verilmiştir. Böylece her bir hacim değeri için toplam enerjiler belirlenmiş ve Şekil 4.1' de verilmiştir. Şekilde de gösterildiği gibi, elde edilen veriler üçüncü dereceden Birch – Murnaghan durum denkleminde (Denklem (3.3)) uydurularak en düşük enerjiye karşılık gelen örgü

sabiti, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi gibi yapısal özellikler elde edilmiştir. Tablo 4.1’de bu durum denklem parametreleri listelenmiştir.



Şekil 4.1 : Kübik austenitik $L2_1$ yapısının toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.

Hesaplarımızda, $L2_1$ fazının örgü sabiti 5.760 \AA , birim hücre hacmi ise 191.10 \AA^3 olarak elde edilmiştir. Bulduğumuz örgü sabiti, 5.740 \AA ve 5.760 \AA aralığında değişen deneysel örgü sabitleri (Liu ve diğ. 2003; Sutou ve diğ. 2004; Perez ve diğ. 2009; Du ve diğ. 2011;) ve diğer DFT bazlı *ab-initio* hesaplarıyla (Bai ve diğ. 2011; Bai ve diğ. 2010; Şehitoğlu ve diğ. 2012; Qawasmeh ve Hamad 2012; Sahariah ve diğ. 2013) uyumludur. Bulk modülü 165.10 GPa ve bulk modülünün basınca göre türevi 4.82 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bulk modülü değeri deneysel değerden % 13.4 oranında sapma göstermekte olup (Perez ve diğ. 2009), önceki DFT çalışmaları ile karşılaştırıldığında uyumludur (Bai ve diğ. 2011; Qawasmeh ve Hamad 2012; Sahariah ve diğ. 2013). Bulk modülünün basınca göre türevi ise, Qawasmeh ve Hamad tarafından elde edilen 4.80 değeri ile tutarlıdır (Qawasmeh ve Hamad 2012). Fakat, karşılaştırma

Tablo 4.1: Ni₂FeGa alaşımının L2₁, NM ve 5M yapılarının, örgü sabitleri $a(A^0)$, $b(A^0)$ ve $c(A^0)$, yapısal parametre c/a , bulk modülü B (GPa), bulk modülün basınca göre türevi B' , toplam ve her bir atom için ayrı ayrı manyetik momentler (μ_B) gibi yapısal ve manyetik özellikler.

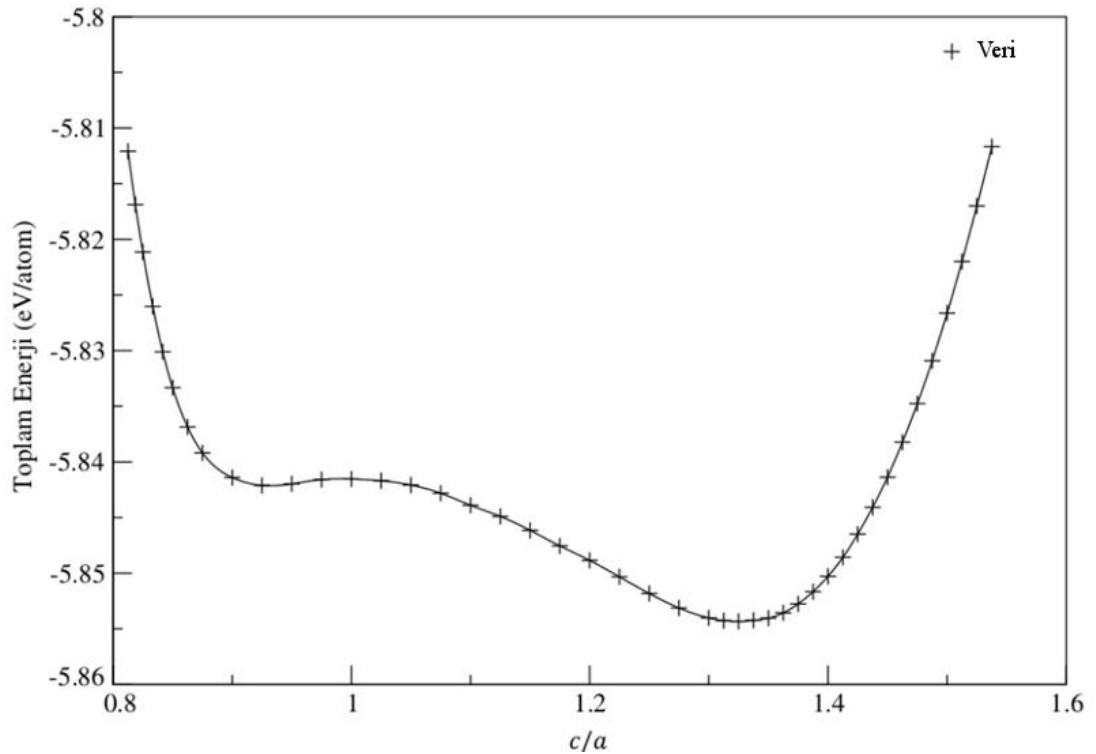
Yapılar	Metod	Yapısal Özellikler						Manyetik Özellikler					
		$a (A^0)$	$b (A^0)$	$c (A^0)$	c/a	$B (GPa)$	B'	Ref	$\mu_{top}(\mu_B)$	$\mu_{Ni}(\mu_B)$	$\mu_{Fe}(\mu_B)$	$\mu_{Ga}(\mu_B)$	Ref
Austenit L2 ₁	Bizim	5.76	5.76	5.76	1.0	165.10	4.82		3.29	0.25	2.82	-0.04	
	Deneysel	5.76	5.76	5.76	1.0			a	3.035				b
		5.74	5.74	5.74	1.0			c,d					
		5.75	5.75	5.75	1.0	145.60		e					
	Teorik	5.75	5.75	5.75	1.0	164.0		f,g	3.41	0.28	2.91	-0.04	f,g
		5.77	5.77	5.77	1.0	169.95	4.80	h	3.25	-0.05	2.82	-0.03	h
5.76		5.76	5.76	1.0			i	3.13	0.24	2.67	-0.02	b	
		5.77	5.77	5.77	1.0	164.40		j	3.31	0.29	2.87		j
Martensit NM	Bizim	5.22	5.22	6.94	1.33	165.80	4.92		3.31	0.34	2.69	-0.06	
	Deneysel	4.62	4.62	5.38	1.17			a					
Martensit 5M	Teorik	5.24	5.24	6.97	1.33			j	3.36	0.37	2.75		j
					1.35			h	3.31	0.37	2.67	-0.03	h
	Bizim	4.26	5.34	4.21	0.99	167.20	4.54		3.05	0.30	2.79	-0.04	
Deneysel	4.24	5.38	4.18	0.98				a					
	Teorik	4.20	5.43	4.17	0.99			i					

^a(Sutou ve diğ. 2004), ^b(Liu ve diğ. 2004), ^c(Du ve diğ. 2011), ^d(Liu ve diğ. 2003), ^e(Perez ve diğ. 2009), ^f(Bai, 2011), ^g(Bai, 2010), ^h(Qawasmeh ve Hamad 2012), ⁱ(Şehitoğlu ve diğ. 2012), ^j(Sahariah ve diğ. 2013).

yapabilmek için deneysel veri mevcut değildir. Ayrıca, Ni_2FeGa MSMA'ı için yapılmış diğer deneysel ve teorik çalışmaların EoS parametreleri de karşılaştırmak amacıyla Tablo 4.1'de verilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar, Ni_2FeGa alaşımının ana fazı olarak bilinen austenitik kübik $L2_1$ yapısına çekme zoru uygulandığında martensit 5M ve/veya 7M modülasyonlu yapılara dönüştüğünü göstermiştir (Oikawa ve diğ. 2002^a; Sutou ve diğ. 2004; Barandiaran ve diğ. 2008; Şehitoğlu ve diğ. 2012). Zor uygulanmaya devam edildiğinde ise, 7M modülasyon yapısı MT ile tetragonal NM yapıya dönüşmektedir (Sutou ve diğ. 2004; Şehitoğlu ve diğ. 2012).

Martensit NM yapının minimum enerjiye karşılık gelen geometrisini elde edebilmek için, austenitik $L2_1$ yapısının c/a örgü sabitleri oranını değiştirerek kübik yapı tetragonal deformasyona uğratılmıştır. Toplam enerjinin c/a oranına göre değişimi Şekil 4.2'da gösterilmiştir.

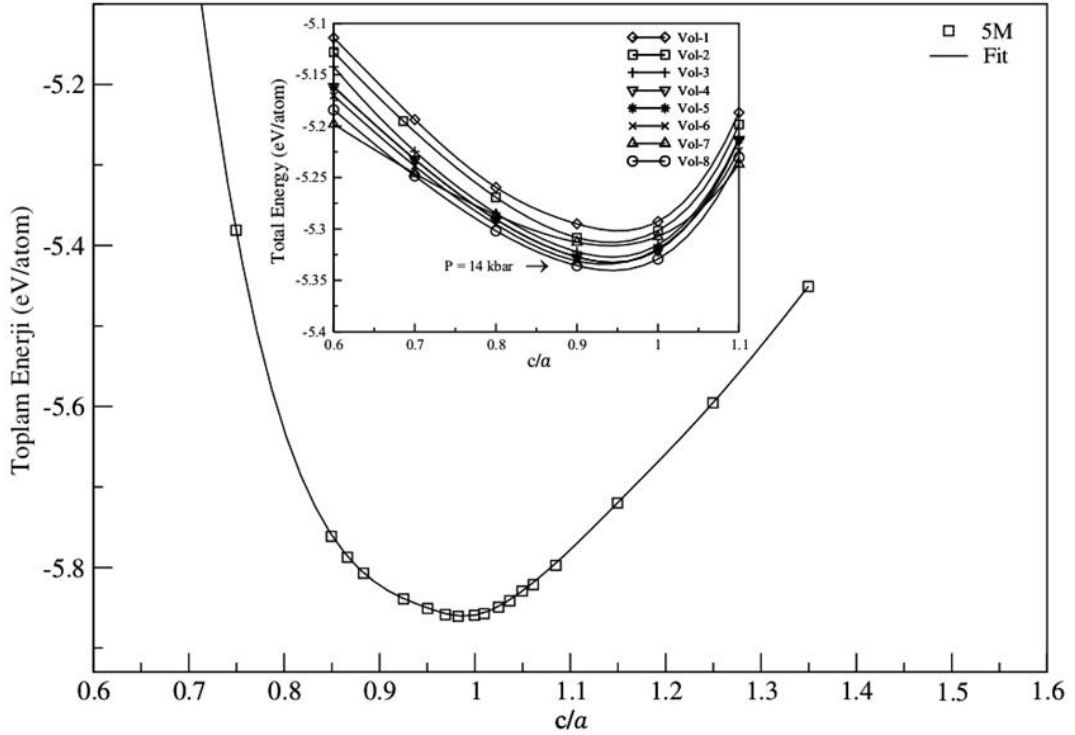


Şekil 4.2 : Modüle olmayan NM yapının denge hacminde ($V = 189.30 \text{ Å}^3$) toplam enerjinin c/a 'nın bir fonksiyonu olarak değişim grafiği. Minimum enerjiye karşılık gelen $c/a = 1.33$ olarak belirlenmiştir.

Şekil incelendiğinde, iki tane yerel minimum enerjiye karşılık gelen nokta bulunmaktadır. Birinci nokta yaklaşık olarak $c/a \approx 0.92$ değerine karşılık gelen yaklaşık kübik $L2_1$ fazını, ikincisi ise $c/a = 1.33$ değerine karşılık gelen tetragonal $L1_0$ fazını göstermektedir. Tetragonal NM fazı, yaklaşık kübik yapının denge enerjisinden yaklaşık olarak 10^{-4} eV/atom kadar daha düşük enerjiye sahip daha kararlı bir yapıdır. Bu durum, tetragonal fazın daha düşük sıcaklık fazı olduğunu rapor eden deneyleri desteklemektedir. Tablo 4.1’de verildiği gibi, elde ettiğimiz $c/a = 1.33$ değeri düzlem dalga pseudopotansiyel yaklaşımı (Sahariah ve diğ. 2013) ve FP-LAPW yöntemi (Qawasmeh ve Hamad 2012) kullanılarak yapılan diğer DFT hesapları ile uyumludur. Ayrıca, bu çalışmada hesaplanan c/a oranı NM fazının $c/a > 1$ değerinde kararlı olduğunu rapor eden deneysel çalışma (Sutou ve diğ. 2004) ile de desteklenmiştir. NM yapının deneysel örgü parametreleri $a = 4.620 \text{ \AA}$, $b = 4.620 \text{ \AA}$, $c = 5.380 \text{ \AA}$ ve birim hücrenin hacmi 114.83 \AA^3 (Sutou ve diğ. 2004) olarak verilmektedir. Yaptığımız hesaplamalarda örgü parametreleri $a = 5.221 \text{ \AA}$, $b = 5.221 \text{ \AA}$ ve $c = 6.944 \text{ \AA}$ şeklinde elde edilmiştir. Birim hücrenin hacmi ise 189.28 \AA^3 olup, sonuçlarımız deneysel ve diğer teorik çalışmalar ile uyumludur. Bulk modülü ve bulk modülün basınca göre türevi sırasıyla 165.80 GPa ve 4.92 olarak hesaplanmış olup, $L2_1$ yapısının sonuçlarından fazla sapma göstermemiştir. Bu değerlerin karşılaştırılabileceği herhangi bir deneysel veya teorik çalışma mevcut olmadığı için, sonuçlarımız literatüre yeni katkılar sağlamaktadır.

Sırada, Zayak (Zayak 2003^a) tarafından Ni_2MnGa MSMA’ı için tasarlanan, Ni_2FeGa alaşımının beş katmanlı modülasyon yapısının *ab-initio* hesaplarının sonuçları sunulmaktadır. Modülasyonun süper hücreni oluşturmak için kübik $L2_1$ yapısından elde edilen ve Şekil 3.4’de gösterilen bct ilkel hücrenin beş atomsal düzlemi kullanıldı. 5M modülasyonu oluşturmak için takip edilen simülasyon yöntemi (Zayak 2003^a) referansında detaylı olarak verilmektedir. 40 atomdan oluşan ortorombik 5M yapısının örgü parametreleri kübik $L2_1$ örgü parametresi ile şu şekilde ilişkilidir: $a_{5M} = a_{L2_1}/\sqrt{2}$, $b_{5M} = 5a_{L2_1}/\sqrt{2}$ ve $a_{5M} = a_{L2_1}$. Bu yapının sekiz farklı hacim değeri için, birim hücrenin hacmi ve ortorombik şekli sabit tutulup, yapıyı oluşturan atomlar üzerindeki kuvvetler, zor tensörleri ve iyonların pozisyonlarının değişmesine izin verilerek, sistemin toplam

enerjisi hesaplanmıştır. Elde edilen enerji- c/a değişim grafikleri Şekil 4.3’da iç grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.3 : 5M Modülasyonlu yapının denge hacminde ($V = 191.32 \text{ \AA}^3$) toplam enerjinin c/a 'nın bir fonksiyonu olarak değişim grafiği. İç grafikte, farklı hacimlerde c/a 'nın bir fonksiyonu olarak enerji değişimi verilmiştir. Vol-1: 191.66 \AA^3 , Vol-2: 191.86 \AA^3 , Vol-3: 193.73 \AA^3 , Vol-4: 195.70 \AA^3 , Vol-5: 197.62 \AA^3 , Vol-6: 199.54 \AA^3 , Vol-7: 201.46 \AA^3 ve Vol-8: 203.38 \AA^3 . Minimum enerjiye karşılık gelen $c/a = 0.99$ olarak belirlenmiştir.

Şekilde de gözlendiği gibi, yapı $V = 203.38 \text{ \AA}^3$ minimum enerjiye ulaşmaktadır. Fakat, bu hacimde sistem 14 kbar'lık bir basınç altındadır. Basınç değerini düşürmek ve sistemi tam olarak dengeye getirebilmek için, yapının $V = 203.38 \text{ \AA}^3$ hacmi simülasyon başlangıcı olarak seçilerek sistem üzerindeki kuvvetler, zor tensörleri, iyonların hareketleri, birim hücrenin şekli ve hacminin değişmesine izin verilen ek simülasyonlar yapılmıştır. Yaklaşık sıfır basınç

altında, ortorombik 5M yapısı monoklinik yapıya dönüşmüş olup, süper hücrenin yeni örgü parametreleri $a = 4.26 \text{ \AA}$, $b = 5.34 \text{ \AA}$ ve $c = 4.21 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. 5M modülasyonun denge sonuçları da deneysel ve diğer teorik çalışmaların değerleri ile birlikte Tablo 4.1’de listelenmiştir. 5M fazının denge durumundaki hacmi $V = 191.32 \text{ \AA}^3$, tetragonallik oranı $c/a = 0.99$ ve monoklinik açı $\gamma = 89.7^\circ$ olarak elde edilmiştir. Hesaplanan örgü sabitleri ve monoklinik açı değeri DFT bazlı diğer teorik çalışma (Şehitoğlu ve diğ. 2012) ve deneysel çalışma (Sutou ve diğ. 2004) ile uyumludur. Bulk modülü ve bunun basınca göre türevi sırasıyla 167.20 GPa ve 4.54 olarak hesaplanmıştır. Bu verilerin karşılaştırılabileceği deneysel ve teorik çalışma mevcut olmadığı için sonuçlarımız literatürde yenidir.

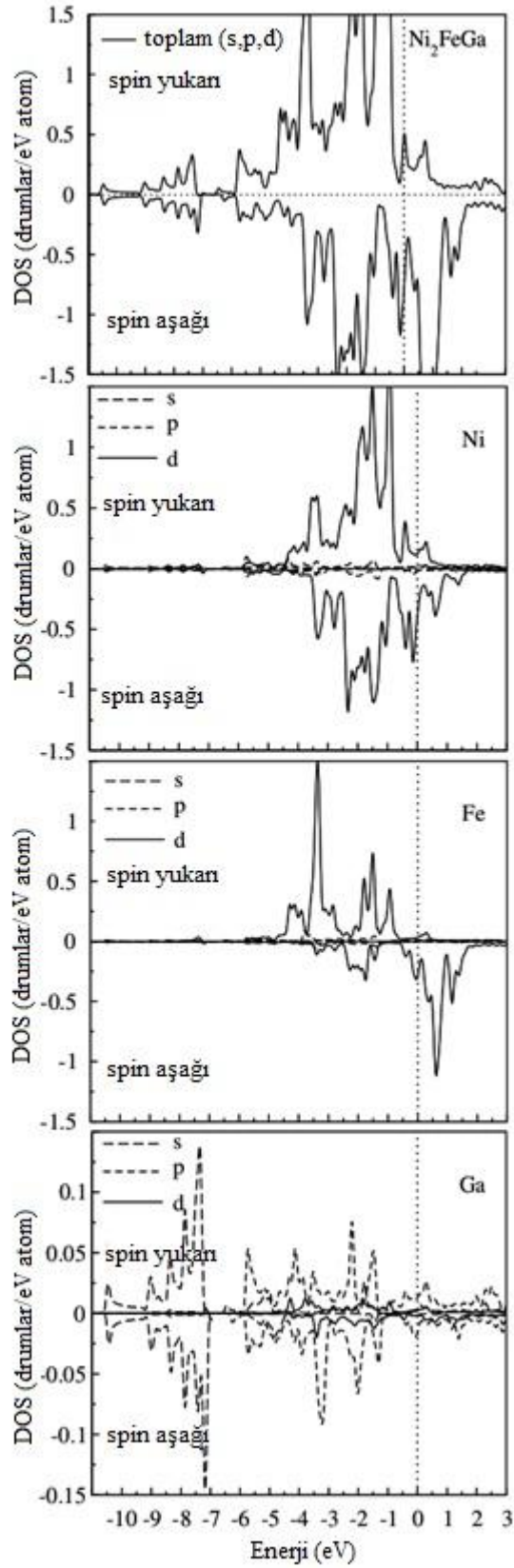
4.1.2 Ni₂FeGa MSMA’ın Manyetik Özellikleri

Ni₂FeGa MSMA’nın austenitik ve martensit fazının manyetik özelliklerini belirlemek amacıyla toplam ve her bir atomun bireysel manyetik momentleri hesaplanmıştır ve karşılaştırmak amacıyla deneysel ve diğer teorik çalışmaların sonuçları ile birlikte Tablo 4.1’de verilmiştir. Kübik fazın toplam manyetik momentleri, Ni, Fe ve Ga atomlarının bireysel momentleri sırasıyla $3.29 \mu_B$, $0.25 \mu_B$, $2.82 \mu_B$ ve $-0.04 \mu_B$ olarak bulunmuştur. Literatürde, sadece ana fazın manyetik momentlerinin deneysel verileri bulunmaktadır. Hesapladığımız toplam manyetik moment değeri, $3.035 \mu_B$ olarak gözlenen değerinden biraz yüksektir (Liu ve diğ. 2004). Gözlenen manyetik moment ile ideal moment arasındaki farklılıklar, teori tarafından göz ardı edilen manyetik etkili alanlar (domains), ikiz yapılar, kristal atomlarının ters yerlerde bulunması kusurları (antisite defects), modülasyonlar ve stokiometrik olmama faktörü gibi etkenlerden kaynaklanabilmektedir. Fe atomlarının mıknatıslanması lokalize olmuş bir karakter sergilemesi, Fe-3d orbitallerindeki aşağı yönlü spin elektronlarının bulunmamasından kaynaklıdır. Bu durum, toplam manyetik momente Fe atomlarının 3d yörüngelerinden gelen katkı diğer bireysel atomlarınkinden gelen katkılardan büyük olmasına neden olmaktadır. Deneysel verileri bulunmayan NM yapı için hesaplanan manyetik moment değerleri FP-LAPW yöntemi (Qawasmeh ve Hamad 2012) ve düzlem dalga pseudopotansiyel yaklaşımı (Sahariah ve diğ.

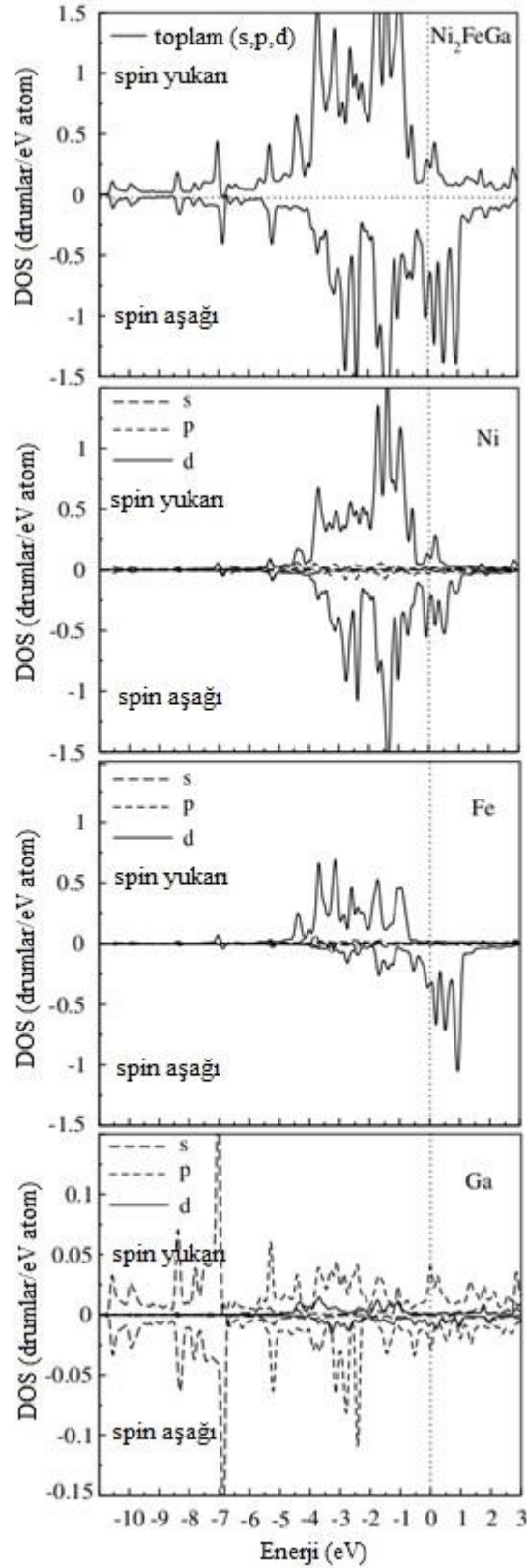
Kübik $L2_1$ yapısının sırasıyla 5M ve/veya 7M, ve NM martensit fazları soğutulularak ve deformasyon uygulanarak (Oikawa ve diğ. 2002^a; Sutou ve diğ. 2004; Zhang ve diğ. 2008; Du ve diğ. 2011) martensit faz dönüşümü sağlandığında, Ni_2FeGa alaşımı miknatislanmasında değişimler göstermektedir. $L2_1$ yapısında martensit 5M ve 5M'den NM yapısına (7M aracılığı ile) faz dönüşümü durumunda Ni atomlarının manyetik momenti artarken, Fe atomlarınınki azalmaktadır. Bur durum, Sahariah ve çalışma arkadaşları tarafından da rapor edildiği gibi (Sahariah ve diğ. 2013), manyetik momentin Fe'den Ni'e transfer edildiğini göstermektedir. Toplam manyetik moment ise ana fazdan 5M fazına geçişle azalırken, 5M'den NM yapısına geçişte artmaktadır. Ana fazdan NM martensit faza direk olarak geçtiğinde, toplam manyetik moment Ni atomunun davranışını sergilemekte olup, bu faz dönüşümünde Ni atomları manyetik momenti yönetmektedir.

4.1.3 Ni_2FeGa MSMA'nın Elektronik Özellikleri

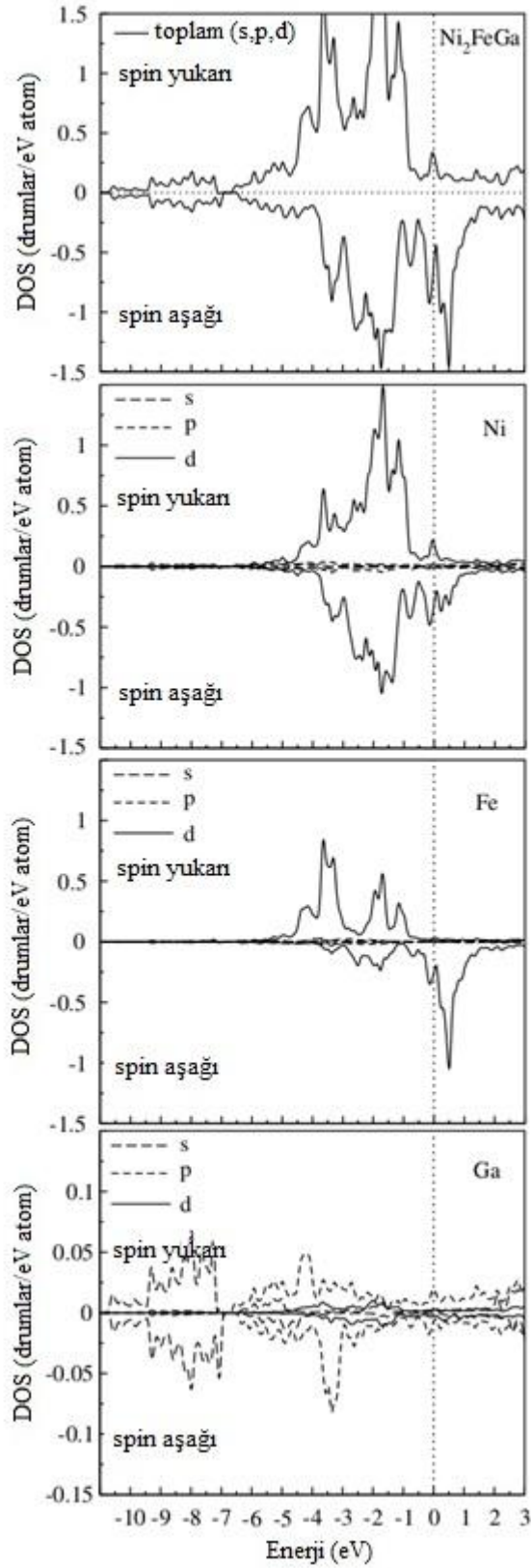
Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 sırasıyla $L2_1$ austenitik, $L1_0$ martensit ve 5M modülasyonlu martensit fazların toplam elektronik durumlar yoğunluğunu ve bireysel elektronik durumlardan gelen katkıları açıklayan spin pDOS'u sergilemektedir. Şekil 4.4'de verilen $L2_1$ yapısının elektronik özellikleri incelendiğinde, -10.5 eV ile -5 eV arasında bulunan en düşük değerlilik bandları başlıca Ga (4s ve 4p) durumlarından kaynaklanmaktadır. Bu bandların çoğunluk (majority) ve azınlık (minority) durumlarının DOS davranışı simetrik olduğu için miknatislanmaya oldukça az katkıda bulunmaktadır. DOS'a gelen katkıların çoğu, Fermi seviyesi civarındaki -5 eV ile 2 eV'e kadar uzanan Ni ve Fe atomlarının d durumlarından gelmektedir. Valans bandındaki Ni-3d azınlık spin durumları ile çoğunluk spin durumları yaklaşık olarak eşit olduğu için, Ni_2FeGa MSMA'nın miknatislanması çoğunlukla Fe-3d durumlarından kaynaklanmaktadır. Çoğunluk spin durumları incelendiğinde, valans bandının Ni-3d durumları birçok pik gösterirken Fermi seviyesinin yukarısında bu enerji durumları yavaş bir şekilde azalmaktadır. Diğer bir yandan, Fe-3d durumları neredeyse tamamen işgal edilmiştir. Azınlık spin durumları incelendiğinde ise, Fermi seviyesinin altında Ni atomları baskın iken, Fermi seviyesinin yukarısında da Fe atomlarından daha fazla



Şekil 4.4 : Kübik Austenitik L2₁ yapı için spin yönelimli toplam DOS ve parçalı DOS grafiği. Dikey noktalı doğru ile Fermi seviyesi 0 eV'e çekilmiştir.



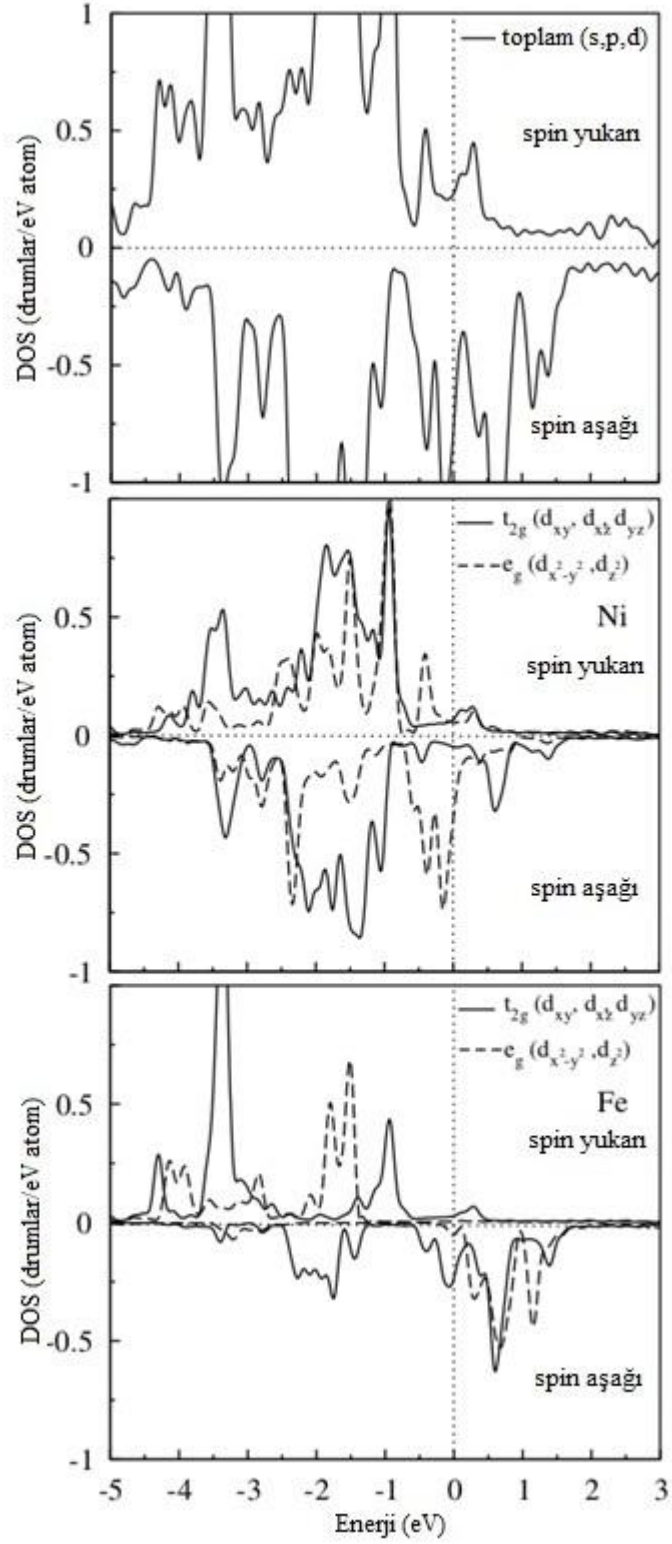
Şekil 4.5 : Modüle olmayan NM yapı için spin katkılı toplam DOS ve parçalı DOS grafiği. Dikey noktalı doğru ile Fermi seviyesi 0 eV'e çekilmiştir.



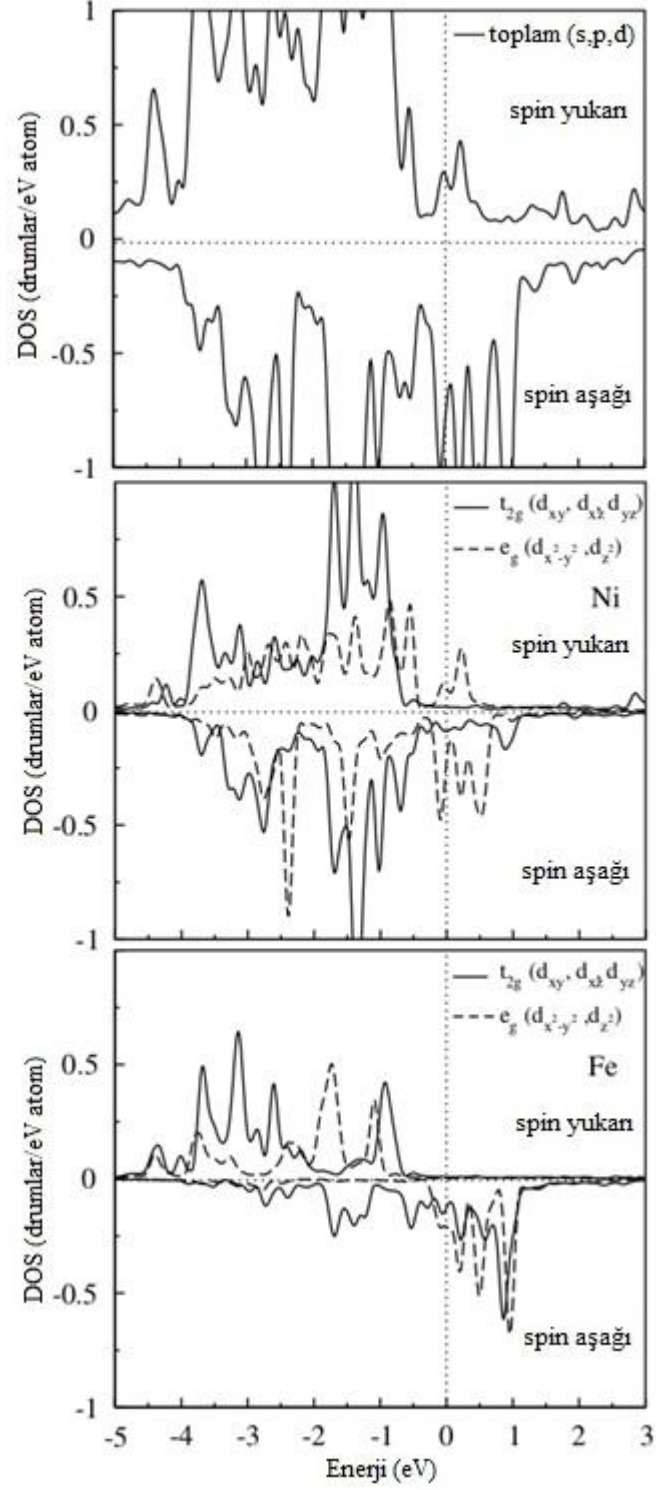
Şekil 4.6 : 5M modülasyonlu yapı için spin katkılı toplam DOS ve parçalı DOS grafiği. Dikey noktalı doğru ile Fermi seviyesi 0 eV'e çekilmiştir.

DOS'a katkı geldiği görülmektedir. Liu ve çalışma arkadaşlarının da rapor ettiği gibi (Liu ve diğ. 2003), Ni₂FeGa alaşımının yerleşmiş katkının çoğu Fermi enerji seviyesinin üzerindeki Fe atomlarının spin aşağı durumlarından gelmektedir.

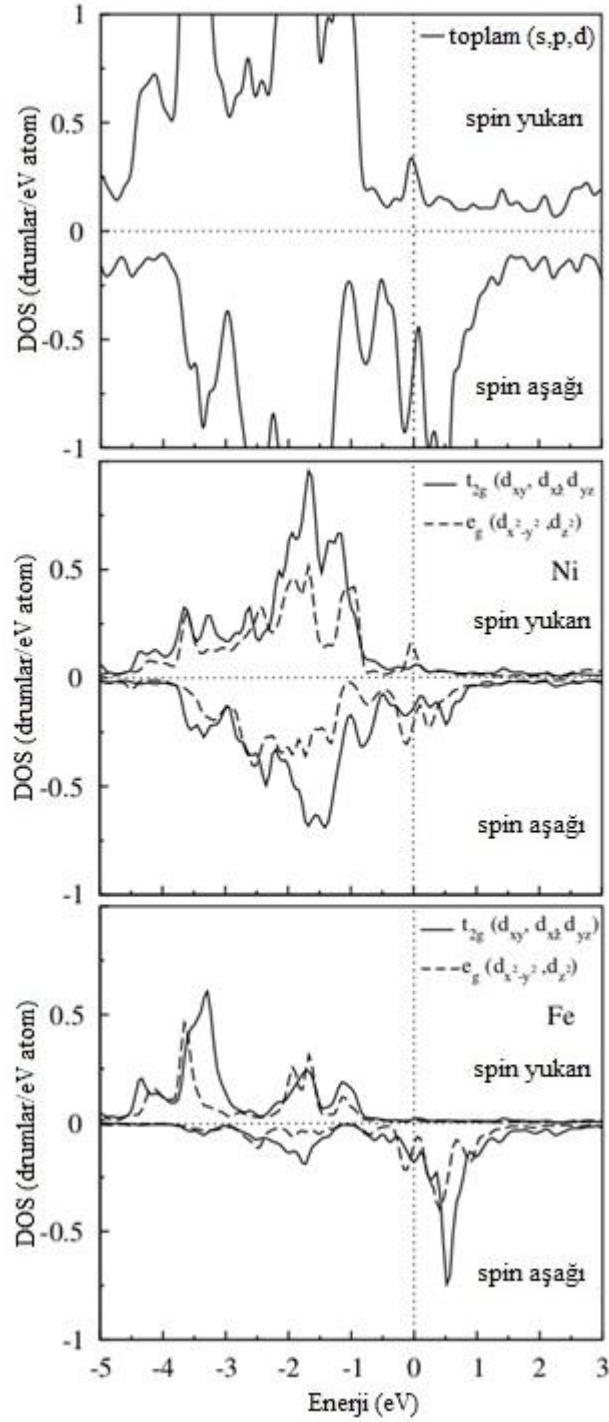
Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de görüldüğü üzere, Ni₂FeGa MSMA'nın bu çalışmada düşünülen üç yapısının elektronik DOS'undaki temel farklılık Fermi seviyesinin yakınındaki azınlık durumlarında oluşmaktadır. Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 grafikleri sırasıyla kübik L2₁, tetragonal L1₀ ve ortorombik 5M yapılarının Ni-3d ve Fe-3d atomlarından gelen spin aşağı ve spin yukarı parçalı DOS'a katkılarını göstermektedir. Şekil 4.7 incelendiğinde, austenitik L2₁ fazının Fermi seviyesinin altında, Fe-t_{2g} durumlarının nispeten küçük katkısı ile birlikte Ni-e_g durumlarından kaynaklanan çift pik görülmektedir. Ana fazdan NM (Şekil 4.8) veya 5M (Şekil 4.9) yapılar martensit faz geçişi sağlandığında, bu çift pik bütünüyle Ni ve Fe'in e_g durumlarından kaynaklanan tek pike dönüşmektedir. Fermi seviyesinin hemen üstünde, iletim bandındaki azınlık durumlarından gelen iki ana çift pik bulunmaktadır. 0.5 eV civarında yerleşen ilk pik, Ni-t_{2g}'nin küçük miktarı ile birlikte Fe'in e_g ve t_{2g} durumlarından gelen eşit katkılardan oluşmaktadır. Sahariah ve çalışma arkadaşlarının da (Sahariah ve diğ. 2013) rapor ettiği gibi, bu çift pik Ni-3d ve Fe-3d durumların hibritleşmesinden kaynaklanmaktadır. İkinci çift pik 1.4 eV civarında yerleşmiş olup, Fe-3d elektronik durumlarıyla ilişkilidir (Şekil 4.7). Ni₂FeGa alaşımı tetragonal bozulma sonucunda (Şekil 4.8), L2₁ yapısındaki ilk pik, Fe-e_g ve Ni-e_g durumlarının hibritleşmesinden dolayı keskin iki pike ayrılmıştır. İkinci çift pik ise DOS yoğunluğu artarak ve enerjisi 1 eV'a kayarak tek pike dönüşmektedir. Diğer bir yandan, L2₁ fazından 5M yapısına faz geçişi gerçekleştiğinde (Şekil 4.9), yüksek sıcaklık fazındaki ilk pik şeklini korurken, DOS yoğunluğunda Fe-t_{2g} durumlarının miktarı artmaktadır. Bu değişim, t_{2g} durumları e_g durumlarında daha düşük enerjiye sahip olduğunda, enerjinin düştüğünü göstermekte olup, martensit faz dönüşümünden sonra yapının daha kararlı olduğunu teyit etmektedir. Şekil 4.9'de görüldüğü gibi, Fe-3d durumlarından oluşan ikinci pik 5M modülasyonlu yapıda kaybolmaktadır. Buna ek olarak, Şekil 4.6'de gözlendiği gibi, DOS'a küçük katkıda bulunarak, azınlık Ni-3d durumlarında da başka bir çift



Şekil 4.7 : Kübik austenitik $L2_1$ için spin yukarı (spin up) ve spin aşağı (spin down) toplam DOS ve Ni-3d ile Fe-3d parçalı DOS grafiği. Kesik çizgi e_g durumlarını, düz çizgi ise t_{2g} durumlarını vermektedir. Dikey noktali doğru ile Fermi seviyesi 0 eV'e çekilmiştir.



Şekil 4.8 : Modüle olmayan NM yapı için spin yukarı (spin up) ve spin aşağı (spin down) toplam DOS ve Ni-3d ile Fe-3d parçalı DOS grafiği. Kesik çizgi e_g durumlarını, düz çizgi ise t_{2g} durumlarını vermektedir. Dikey noktali doğru ile Fermi seviyesi 0 eV'e çekilerek temsil edilmiştir.



Şekil 4.9 : 5M modülasyonlu yapı için spin yukarı (spin up) ve spin aşağı (spin down) toplam DOS ve Ni-3d ile Fe-3d parçalı DOS grafiği. Kesik çizgi e_g durumlarını, düz çizgi ise t_{2g} durumlarını vermektedir. Dikey noktalı doğru ile Fermi seviyesi 0 eV'e çekilmiştir.

pik 0.5 eV civarında görülmüştür. Yoğunluğu düşük olmasına rağmen, Ga-p parçalı DOS 0.5 eV civarında bir çift pik oluşturmakta olup, bu durum zayıf bir Ni d- Ga p hibritleşmesine karşılık gelmektedir.

Sonuç olarak, martensit faz dönüşümü oluştuğunda, Fermi enerjisinin aşağısındaki azınlık spin Ni-e_g durumlarından kaynaklanan çift pikin tek pike dönüşmesi ve band aralığını azalması, sistemin enerjisini azalmakta, bu da martensit fazı kararlı hale getirmektedir. Faz geçişi esnasında, Ni atomlarından gelen DOS'un azalması, Ni'in yaklaşık dolu 3d bandından Fe'nin yarıdan daha fazla dolu 3d bandına elektron transferi olduğunu işaret eder. Bu da Ni'in manyetik momentinde artışa neden olur. Fermi seviyesinin üzerindeki DOS'a eşit katkıda bulunan Fe-e_g ve Fe-t_{2g} durumlarının yerini sadece Fe-t_{2g} durumlarının alması, ve Ga 4p ve Ni 3d durumlarının hibritleşmesi, ana fazın 5M yapısına geçişini tercih etmesine neden olmaktadır. Ayrıca, faz dönüşümü 5M'den NM'e gerçekleşirse, Fermi seviyesinin yukarısındaki Fe-d durumları Fermi enerjisi civarında üç pike ayrılmakta ve bu bandların şiddetleri aşamalı olarak azalmaktadır (Şekil 4.8 ve Şekil 4.9). Bu etki sistemin toplam enerjisini azaltarak martensit NM yapının kararlı olmasını sağlamaktadır.

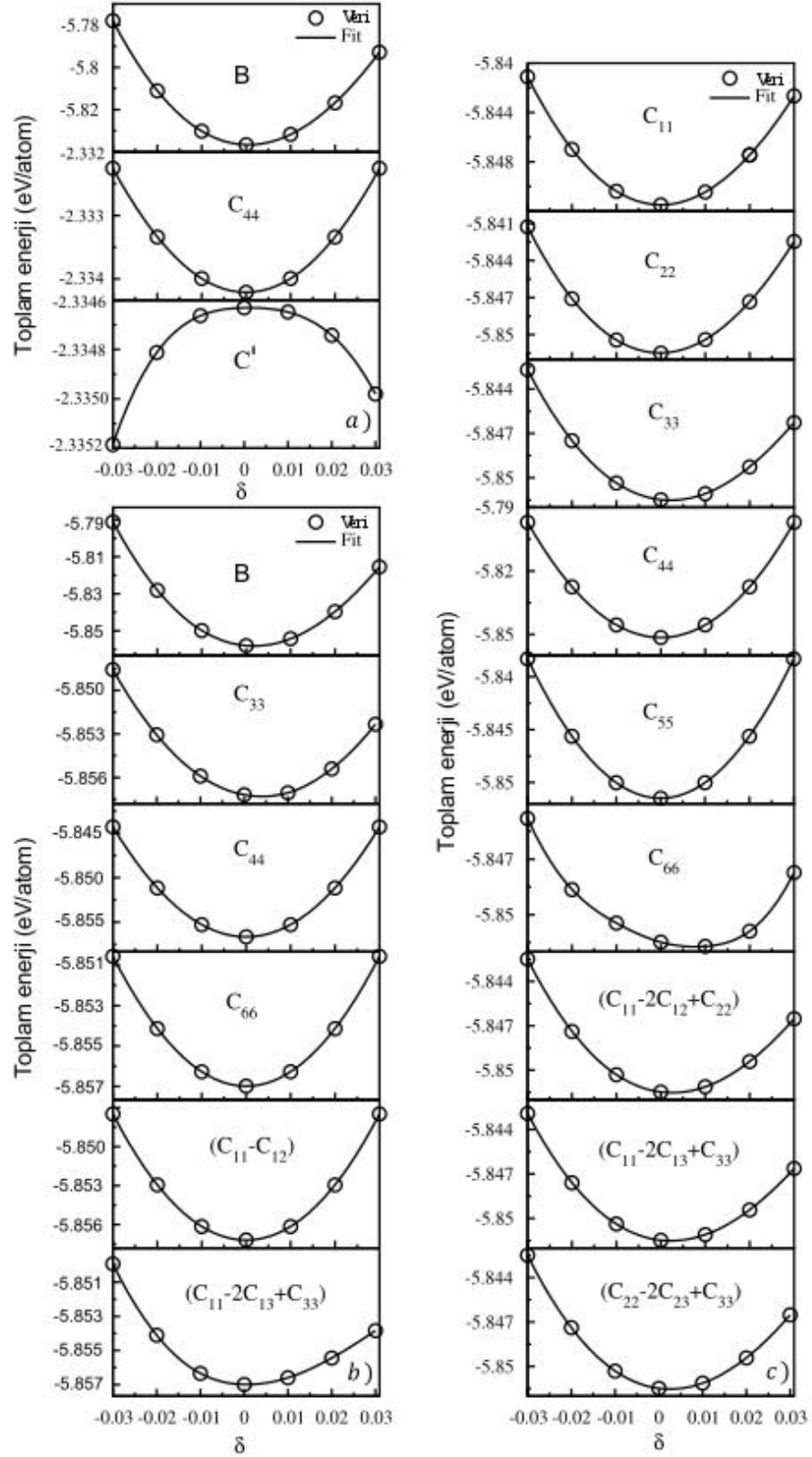
4.1.4 Ni₂FeGa MSMA'nın Mekanik Özellikleri

Bu tez çalışmasında, bir dış zor altında kristalin göstereceği direnci tanımlamak, mekaniksel kararlılığı anlamak ve martensit faz dönüşümünün oluşmasına neden olan etkenleri araştırmak için, Ni₂FeGa alaşımının üç fazının elastik sabitleri belirlendi. Elastik sabitleri kübik L₂₁, tetragonal NM ve ortorombik 5M yapıları sırasıyla üç, altı ve dokuz farklı deformasyon uygulayarak elde edilmiştir. Voight notasyonunda verilen her zorlanma tensörünün bileşenleri ve bunlara karşılık gelen zorlanma enerji yoğunlukları Tablo 3.1'de verilmiştir. Her bir kristal deformasyonunda, bozulma parametresini -0.03 değerinden 0.03 değerine 0.01 adım aralığında değiştirerek, her bir değere karşı toplam enerjiler hesaplanmıştır. Deformasyona uğramış L₂₁, NM ve 5M fazlarının toplam enerjisinin bozulma parametresine göre fonksiyonu sırasıyla Şekil 4.10 a, 4.10 b ve 4.10 c'de gösterilmiştir. Bu şekillerde de görüldüğü gibi, L₂₁ fazı için üç çeşit deformasyon, NM yapısı için altı çeşit deformasyon, 5M fazı için dokuz çeşit

deformasyon takımı için enerji-bozulma parametresi ilişkisi bulunmaktadır. Bozulma parametresinin karesine δ^2 karşı çizilen deformasyon enerji grafiği verilerine üçüncü dereceden polinomun uydurulması sonucunda elde edilen ikinci derece uydurma katsayısı elastik sabitlerini belirler. Bu çalışmada, 5M yapısının elastik sabitlerinin hesaplanmasında, monoklinik yapı, monoklinik açının yaklaşık ($\gamma = 89.7^\circ$) 90° olmasından dolayı ortorombik yapı olarak düşünüldü.

Austenitik faz üç tane bağımsız elastik sabitine sahiptir. Bunlar, C_{11} ve C_{12} 'nin lineer toplamı olan bulk modülü $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$, tetragonal kesme sabiti $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ ve C_{44} kesme modülüdür. B , C_{44} ve C' elastik modüllerini hesaplayabilmek için sırasıyla Tablo 3.1'de verilen kübik C1, monoklinik C2 ve tetragonal C3 zorlanma matrisleri dengedeki birim hücreye uygulanır. Tablo 4.2'de hesaplanan bütün elastik sabitleri C_{ij} , bulk modülü B , tetragonal kesme sabitinin C' simülasyon değerleri diğer teorik (Qawasmeh ve Hamad 2012; Sahariah ve diğ. 2013) ve deneysel (Perez ve diğ. 2009) çalışmaların sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Hesapladığımız bulk modülü ve iki kesme modülleri ile diğer DFT çalışması (Sahariah ve diğ. 2013) arasındaki uyumluluk farkedilebilir boyutta olup, bu değerler $300 K$ 'de ölçüm yapılan deneysel değerlerden (Perez ve diğ. 2009) biraz yüksektir. Bununla birlikte, kübik yapı için elde edilen tüm elastik sabitleri, $(C_{11} - C_{12}) > 0$ şartı haricinde tüm mekanik kararlılık şartlarını sağlamaktadır (Wallace 1972). Sonuçta, ana fazın mekaniksel kararsız olduğunu söyleyebiliriz. Bu sonuç diğer teorik çalışmalar (Qawasmeh ve Hamad 2012; Sahariah ve diğ. 2013) tarafından desteklenmekte olup, deneysel çalışmalar (Perez ve diğ. 2009) ile zıtlılaşmaktadır.

Martensit NM yapının elastik sabitlerini hesaplamak üzere Tablo 3.1'de verilen altı tane (T1-T6) zorunu, malzemeye uygulayarak, malzemenin mekanik tepkisi incelenmiştir. Hacim korunumlu monoklinik zor olan T1 ve T2, ve izokorik olmayan, fakat $L2_1$ örgüsünün simetrisini sağlayan T3 zoru, sırasıyla direk olarak C_{44} , C_{66} ve C_{33} elastik sabitlerini verir. Diğer elastik sabitleri olan C_{11} , C_{12} ve C_{13} 'ler, T4 ve T5 hacim korunumlu ortorombik zor tensörlerini ve T6 izotropik zor tensörünü dengedeki birim hücreye uygulayarak elde edilir. Ayrıca, hidrostatik zor tensörü olan T6 ile NM yapının bulk modülü de $(9B/2 = C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + C_{33}/2)$ bulunur. Sonuçlar Tablo 4.2'de listelenmiştir.



Şekil 4.10: a) Kübik austenitik $L2_1$, b) tetragonal NM ve c) ortorombik 5M modülasyon yapıları için deformasyon parametresi (δ)'nın bir foksionu olarak toplam enerji grafikleri.

Tablo 4.2: Ni₂FeGa alaşımının L2₁, NM ve 5M yapılarının, elastik sabitleri C_{ij} (GPa), bulk modülü B (GPa) ve tetragonal elastik sabitinin C' (GPa) uygun deneysel ve diğer teorik çalışmalar ile karşılaştırılması. * ile işaretlenmiş elastik sabiti literatürde rapor edilmiş değerlerden hesaplanmıştır.

Yapılar		Elastik Sabitler C_{ij} (GPa)											Ref
		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	B	C'	
Austenit L2 ₁	Bizim	166.0	168.9					109.8			168.0	-1.5	
	Deneysel	163 ± 17	136.9*					86 ± 5			145.6	13 ± 2	e
	Teorik	162.2	165.5					103.8			164.4	-1.6	j
Martensit NM	Bizim	248.5	96.0	158.1			207.1	104.8		45.3	169.8	76.3	h
	Bizim	285.6	68.6	147.8	285.2	144.1	207.9	397.5	98.0	20.0	166.5	108.5	
Martensit 5M	Bizim												

^e(Perez ve diğer. 2009), ^h(Qawasmeh ve Hamad 2012), ^j(Sahariah ve diğer. 2013).

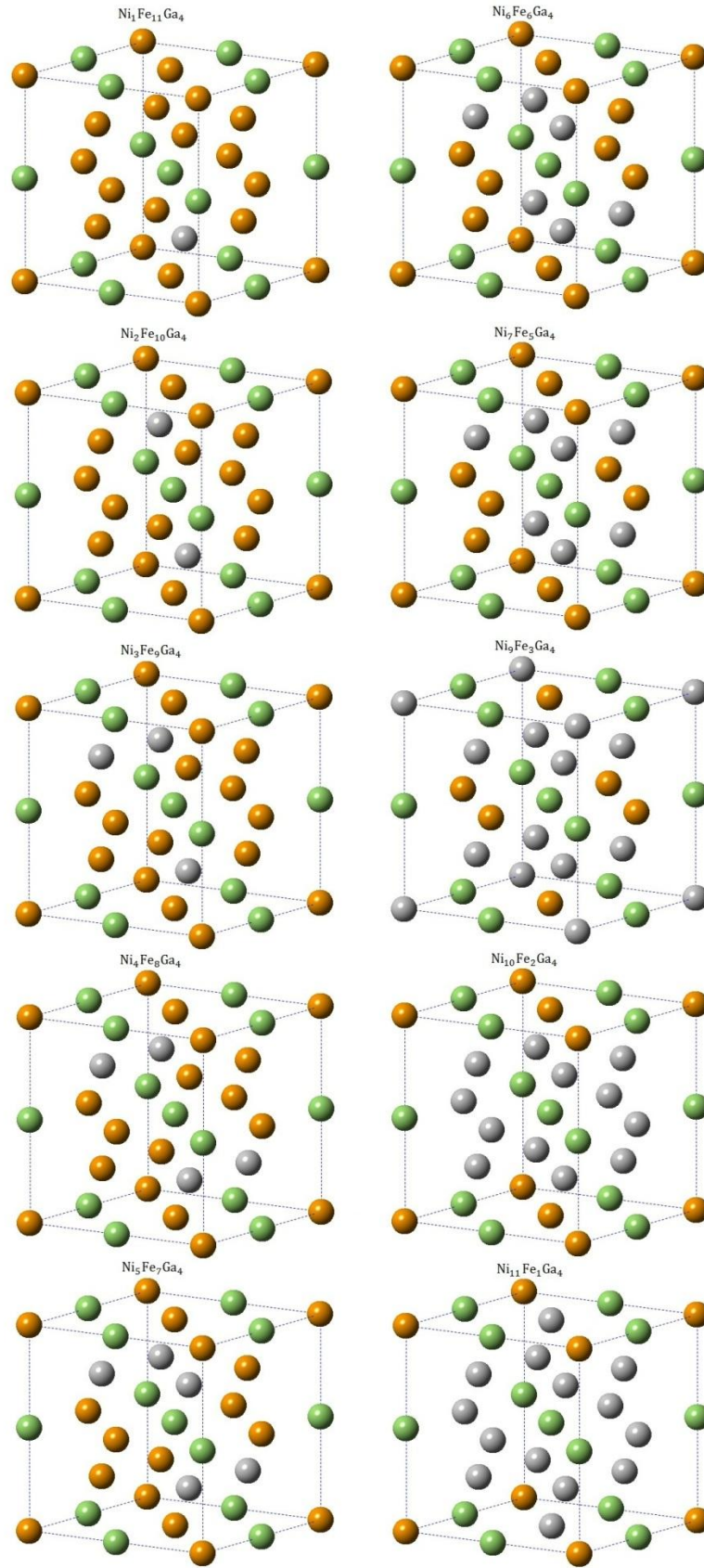
Bu tez çalışmasında, 5M modülasyonlu martensit yapısında izotropik elastik sabitlerinin hesaplamaları da gerçekleştirildi. Sonuçlar, yine Tablo 4.2’de verilmiştir. Tablo 3.1’de bulunan ortorombik simetriyi koruyan O1, O2 ve O3 zor tensörleri ile hacim korunumlu monoklinik kesme zoru olan O4, O5 ve O6 tensörleri sistem üzerine uygulanarak enerji yoğunluğu ifadesinden direk olarak sırasıyla C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} ve C_{66} elastik sabitleri hesaplanmıştır. C_{12} , C_{13} ve C_{23} elastik sabitlerini bulmak için de, örgüye O7, O8 ve O9 ortorombik zor tensörleri uygulanarak deforme edilmiştir. Literatürde, NM ve 5M martensit yapının elastik sabitleri ile ilgili herhangi bir ölçülmüş ve hesaplanmış veriler bulunmadığı için, bu alandaki çalışmalarımız yenidir. Martensit fazın her iki yapısının elastik sabitleri genelleştirilmiş mekaniksel kararlılık koşullarını (Wallace 1972) sağlamakta olup, örgünün mekaniksel kararlılığını göstermektedir.

$L2_1$ austenitik, NM ve 5M martensit fazların bulk modülü sırasıyla 168.0 GPa, 169.8 GPa ve 166.5 GPa olarak hesaplandı. Martensit fazın hesaplanan bulk modülleri elastik kararlılık şartlarından (Beckstein ve diğ. 2001; Piskunov ve diğ. 2004) bazı kriterleri sağlarken, ana fazın bu kriterleri (Wallace 1972) sağlamadığı ortaya çıkmıştır. Tablo 4.2’de görüldüğü üzere, ana fazın tetragonal kesme sabitini oldukça küçük bir değer olan $C' = -1.5$ GPa olarak hesaplandı. Bu değer NM yapınıninkinden 51 ve 5M yapınıninkinden de 72 kez daha küçüktür. Neutron saçılma ölçümleri, martensit faz dönüşümüne yaklaştıkça düşük akustik TA_2 [110] fonon kolunda fonon yumuşamasının akabinde oluşan tetragonal kesme sabitinin C' düştüğünü göstermektedir (Manosa ve diğ. 1997; Perez ve diğ. 2009). Elde ettiğimiz düşük C' değeri deneysel çalışmaları da desteklediği gibi, $L2_1$ ana fazın martensit fazına dönüşümüne neden olmaktadır. Eğer austenitik fazdan 5M modülasyonlu yapıya faz dönüşümü olduğunda, her iki kesme modülü (C' ve C_{44}) anormal bir şekilde artmaktadır. Öte yandan, bu değerler 5M’den NM martensit yapıya faz dönüşümünde düşmektedir.

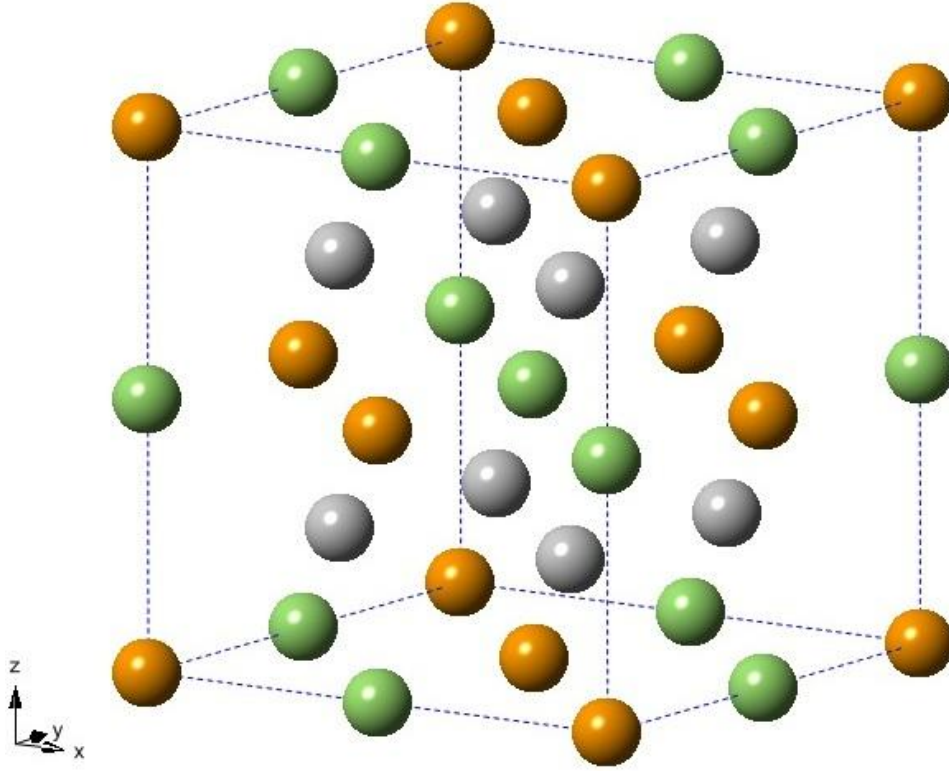
4.2 Stokiyometrik Olmayan Kristal Yapılar

Stokiyometrik olmayan bileşikler, bileşimlerinde yer alan elementlerin atomlarının birbirine oranı küçük tamsayılar ile ifade edilemeyen katı kimyasal bileşiklerdir. Bu tezde, düzenli örgü noktalarında bulunan yanlış (farklı) atomların oluşturduğu kusurlar incelenmiştir. $Ni_{8+x}Fe_{4-x}Ga_4$ ($x = -7, -6, -5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$) formülüne göre toplam atom sayısı sabit tutularak, düzenli örgü noktalarında bulunan atomların yerleri değiştirilmiş ve onbir farklı kristal yapı oluşturulmuştur. Her bir yapıda, toplam 16 tane atom bulunmaktadır. Her bir farklı dağılımda Ga atomlarının sayısı sabit tutulmuş, Ni ve Fe atomlarının sayısı değiştirilmiştir. Tüm stokiyometrik olmayan kristal yapıların birim hücreleri Şekil 4.11’de gösterilmiştir.

Stokiyometrik olmayan yapıların oluşturulmasında ilk adım olarak, Şekil 4.12’de verilen $Ni_{8+x}Fe_{4-x}Ga_4$ alaşımında $x = 0$ seçilerek ($L2_1$ yapısı), kristal yapının birim hücresi oluşturulmuştur. Daha sonra, $Ni_7Fe_5Ga_4$ stokiyometrik olmayan alaşımı oluşturmak için (0.25, 0.25, 0.25) konumunda bulunan Ni atomunun yerine bir tane Fe atomu eklenmiştir (Şekil 4.12). Benzer şekilde, x değerleri $-2, -3, -4, -5, -6$ ve -7 seçilerek, birim hücre içerisinde bir tane Ni atomu kalana kadar Ni atomlarının konumlarına Fe atomları yerleştirilmiştir. Bununla birlikte, $Ni_9Fe_3Ga_4$, $Ni_{10}Fe_2Ga_4$ ve $Ni_{11}Fe_1Ga_4$ alaşımlarının oluşturulması işlemi eklenen ve çıkartılan atomlar birim hücrenin köşelerinde ve yan yüzeylerinde bulunmaktadır. Bu durum göz önüne alınarak, $Ni_9Fe_3Ga_4$ alaşımı oluşturulurken sekiz tane Ni atomu birim hücrenin köşelerine yerleştirilmiştir. Bu atomlardan birim hücreye $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ tane katkı gelmektedir. Böylece, alaşımda Ni atomları bir artarken, Fe atomları bir azalmıştır. $Ni_{10}Fe_2Ga_4$ alaşımını oluşturmak için, Şekil 4.12’de gösterilen $x-z$ ve $y-z$ düzlemlerinin orta noktalarında bulunan Fe atomları yerine ikişerli olacak şekilde dört tane Ni atomu yerleştirilmiştir. Bu atomlardan birim hücreye gelen katkı ise $\left(\frac{1}{2} \times 1\right) \times 2 + \left(\frac{1}{2} \times 1\right) \times 2 = 2$ atom olup, Ni atomlarının sayısı iki artarken Fe atomlarının sayısı iki azalmıştır. Son olarak, $Ni_{11}Fe_1Ga_4$ alaşımını oluşturmak için, Şekil 4.12’deki



Şekil 4.11: $\text{Ni}_{8+x}\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_4$ ($-7 \leq x \leq 3$) formundaki stokiyometrik olmayan yapılarının birim hücreleri (Ni: gri; Fe: turuncu; Ga: yeşil).



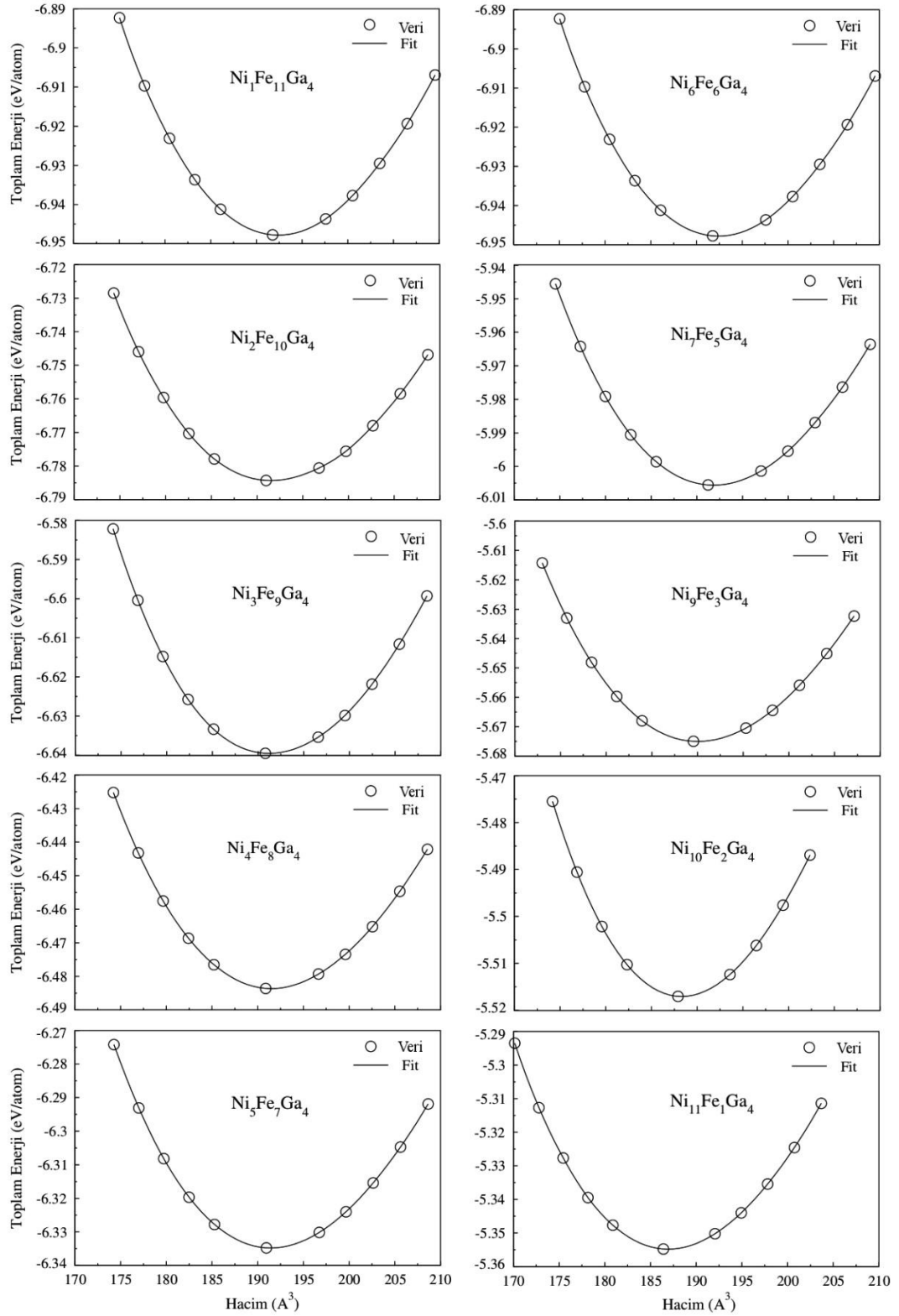
Şekil 4.12: $\text{Ni}_8\text{Fe}_4\text{Ga}_4$ ($x = 0$) stokiyometrik olmayan yapıların oluşturulmasında başlangıç birim hücresi (Ni: gri; Fe: turuncu; Ga: yeşil).

x-z, x-y ve y-z düzlemlerine karşılık gelen karşılıklı yan yüzeylerin orta noktalarında bulunan altı tane Fe atomunun yerine Ni atomları yerleştirilmiştir. Bu yüzeylerdeki atomlardan birim hücreye $\left(\frac{1}{2} \times 1\right) \times 2 + \left(\frac{1}{2} \times 1\right) \times 2 + \left(\frac{1}{2} \times 1\right) \times 2 = 3$ tane katkı gelmektedir. Bu nedenle, Ni atomlarının sayısı üç artarken, Fe atomlarının sayısı üç azaltılarak birim hücreye gelen katkı sabitlenmiş ve stokiyometrik olmayan yapı elde edilmiştir.

Stokiyometrik yapılar oluşturulduktan sonra, sistem üzerindeki kuvvetler, zor tensörleri, iyonlar, birim hücrenin şekli ve hacminin değişmesine izin verilerek yapısal optimizasyon hesapları gerçekleştirilmiştir. Simülasyondan elde edilen veriler Şekil 4.13’de gösterildiği gibi üçüncü dereceden Birch-Murnaghan EoS’e uydurularak, örgü sabiti, manyetik momentler, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi gibi yapısal özellikler hesaplanmış olup, Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3: Stokiyometrik olmayan yapılarının, örgü sabitleri $a(A^0)$, $b(A^0)$ ve $c(A^0)$, hacim $V (A^3)$, bulk modülü B (GPa), bulk modülün basınca göre türevi B' , toplam ve bireysel manyetik momentler (μ_B) gibi yapısal ve manyetik özellikler.

Yapılar	Yapısal Özellikler						Manyetik Özellikler			
	$a (A^0)$	$b (A^0)$	$c (A^0)$	$V (A^3)$	B (GPa)	B'	$\mu_{top}(\mu_B)$	$\mu_{Ni}(\mu_B)$	$\mu_{Fe}(\mu_B)$	$\mu_{Ga}(\mu_B)$
Ni ₁ Fe ₁₁ Ga ₄	5.76665	5.76665	5.76665	191.77	156.32693	4.00194	1.51995	0.32600	2.21872	-0.10450
Ni ₂ Fe ₁₀ Ga ₄	5.75890	5.75890	5.75890	190.99	150.97008	4.81711	1.39612	0.39700	2.19480	-0.10050
Ni ₃ Fe ₉ Ga ₄	5.78330	5.70457	5.78330	190.80	159.18809	5.14203	1.29787	0.33133	2.23700	-0.09000
Ni ₄ Fe ₈ Ga ₄	5.67923	5.67923	5.91801	190.88	162.14922	4.27061	1.22800	0.35800	2.31825	-0.82500
Ni ₅ Fe ₇ Ga ₄	5.65814	5.65814	5.96448	190.95	167.83372	4.89310	1.14012	0.34380	2.39843	-0.06650
Ni ₆ Fe ₆ Ga ₄	5.75977	5.75977	5.75977	191.08	166.43342	4.74404	1.06075	0.34800	2.51800	-0.05550
Ni ₇ Fe ₅ Ga ₄	5.76132	5.76132	5.76132	191.23	165.50737	4.64628	0.94425	0.28543	2.65780	-0.04450
Ni ₈ Fe ₄ Ga ₄	5.76298	5.76298	5.76298	191.40	165.10120	4.82448	3.29453	0.25120	2.82480	-0.04000
Ni ₉ Fe ₃ Ga ₄	5.74446	5.74446	5.74446	189.56	169.13147	4.79171	0.63431	0.20756	2.80100	-0.03050
Ni ₁₀ Fe ₂ Ga ₄	5.89125	5.89125	5.41392	187.90	171.21910	5.01920	0.40675	0.11020	2.75600	-0.02650
Ni ₁₁ Fe ₁ Ga ₄	5.71251	5.71251	5.71251	186.41	174.14787	4.73024	0.24900	0.10809	2.83400	-0.00975



Şekil 4.13 : $Ni_{8+x}Fe_{4-x}Ga_4$ ($-7 \leq x \leq 3$) formundaki stokiometrik olmayan yapılarının toplam enerji – hacim değişim grafikleri.

Tablo 4.3'deki örgü sabitleri her bir yapı için incelendiğinde, stokiyometrik yapı civarındaki ($\text{Ni}_8\text{Fe}_4\text{Ga}_4$) stokiyometrik olmayan yapılar kübik fazı gösterirke, Ni miktarı arttıkça veya azaldıkça yapı tetragonal yapıya dönüşmekte veya kübik kristal yapısını korumaktadır. Hacimsel değişim oranı her bir faz için çok büyük olmamasına rağmen, $\text{Ni}_3\text{Fe}_9\text{Ga}_4$ kristal yapısının a ve c örgü sabitleri büyürken b küçülmüştür. $\text{Ni}_4\text{Fe}_8\text{Ga}_4$ ve $\text{Ni}_5\text{Fe}_7\text{Ga}_4$ fazlarında ise, a ve b örgü sabitleri küçülürken, c 'nin büyüdüğü gözlenmiştir. Son olarak, $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_2\text{Ga}_4$ alaşımında tersine a ve b örgü sabitleri büyürken, c küçülmüştür.

Bu değişimlerle birlikte, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi düzensiz bir şekilde değişmekte olup, değişim miktarı hacimsel değişimde olduğu gibi çok küçüktür. Aynı düzensiz değişim Ni, Fe ve Ga atomlarının bireysel manyetik moment değerlerinde görülmektedir. Fakat, Ni atomları arttıkça sistemin toplam manyetik momentini düzenli bir şekilde azalmaktadır. Bu durum, Fe atomlarının manyetik momentlerinin Ni ve Ga atomlarının manyetik momentlerinden daha büyük olmasıyla açıklanabilir. Böylece, Fe atomları azaldıkça kristal yapıların toplam manyetik momentlerinin azalması beklenen bir sonuçtur.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, stokiyometrik Ni₂FeGa alaşımının L₂₁, NM ve 5M yapılarının faz davranışlarını inceleyebilmek için yapısal özellikleri, manyetik momentleri, elastik sabitleri ve elektronik DOS özelliklerini analiz yaparak, DFT bazlı spin yönelimli toplam enerji hesapları gerçekleştirildi. Stokiyometrik olmayan Ni-Fe-Ga alaşımları oluşturularak, durum denklemleri parametreleri hesaplandı. Ana sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Toplam enerjiye karşılık hacim verilerinin değişimleri analiz edilerek austenitik L₂₁ ve, NM ve 5M modülasyonlu martensit fazların yapısal kararlılıkları araştırıldı. Analizlerden anlaşılmıştır ki, austenitik, martensit NM ve martensit 5M yapıları, sırasıyla $a = 5.76 \text{ \AA}$, $c/a = 1.33$ ve $c/a = 0.99$ değerlerinde minimum enerji durumunda bulunmaktadır. Kübik austenitik fazın, tetragonal deformasyon uygulandığında, enerji hacim ilişkisinden yarı kararlı bir davranış sergilediği gözlenmektedir.

- Bu çalışmada, manyetik özellikleri belirlemek için üç yapının manyetik momentleri hesaplandı. Austenitik fazın toplam manyetik momentinin deneysel değerden daha yüksek, fakat diğer çalışmalar ile karşılaştırılabilir olduğu görüldü. Austenitik yapıdan martensit yapıya doğru faz geçişi gerçekleştiğinde, Ni atomlarının manyetik momentleri artarken, Fe atomlarının manyetik momentlerinin azaldığı belirlendi. Bu durum, Ni atomlarından Fe atomlarına elektron transferi gerçekleştirildiğini göstermektedir. L₂₁ yapısından 5M yapısına ve 5M yapısından NM yapıya gerçekleşen her iki faz geçişi esnasında, elektron transferinin gerçekleştiği Fermi seviyesi yakınlarındaki Ni atomlarının azınlık pDOS'larında gözlenen eksilme ile de doğrulanmaktadır. Mıknatıslanmanın yerleşmiş karakteri temel olarak Fe atomlarının manyetik momentinden (en büyük manyetik momente sahip olduğu için) kaynaklansa da, toplam manyetik momentinin genel davranışını Ni atomları belirlemektedir. Literatürde, martensit Ni₂FeGa alaşımlarının manyetik momentlerinin deneysel verileri eksiktir. Bu yüzden, NM ve 5M martensit yapılarının manyetik momentleri ile ilgili bu tez

çalışması ile elde edilen sonuçlar, deneysel çalışmalar için bir referans noktası olabilir.

- Üç fazın spin-yönelimli DOS'ları analiz edildiğinde, miknatislanmaya en büyük katkının Fe-3d durumlarından geldiği görülmektedir. Ni-3d durumlarının valans bandında azınlık ve çoğunluk durumları eşit şekilde dağıldıkları için manyetizasyona katkıları azalmaktadır. Martensit faz dönüşümü esnasında, azınlık spin durumlarında son fazı kararlı yapan bazı önemli farklılıklar oluşmaktadır. Ana fazda 3d-geçiş metal durumları arasında oluşan hibritleşme austenitik faz durumundan 5M modülasyonlu martensit yapıya faz dönüşümünde Ni d-Ga p hibritleşmesine dönüşmektedir. Ayrıca, 5M-NM faz dönüşümleri esnasında Ni- e_g ve Fe- e_g durumları arasında hibritleşme meydana gelmektedir. 5M martensit yapının elektronik DOS hesapları ilk kez bu çalışmada yapılmıştır.

- C_{11} ve C_{12} elastik sabitlerinin kararlılık şartları, austenitik fazda bir mekanik kararsızlık durumunun olduğunu göstermektedir ki, bu durum [110] doğrultusunda elastik yumuşama ile ilişkili olabilir. Ana fazda tetragonal kesme sabiti C' oldukça küçük bir değer almaktadır. Bu elastik kararsızlığın martensitik faz dönüşümüne yol açtığını göstermektedir. 5M yapısının saf kesme elastik sabiti (C_{66}) 20 GPa olarak hesaplanmıştır. Bu değer, NM martensit fazın saf kesme elastik sabiti ($C_{66} = 45.3$ GPa) değerinin yarısından daha azdır. Buna rağmen, bu değer austenitik fazın tetragonal kesme elastik sabiti ($C' = -1.5$) değerinden oldukça büyüktür. Bu durum, malzemenin 5M martensit fazdan NM martensit yapıya dönüşümüne neden olabilmektedir. Ni₂FeGa alaşımının NM ve 5M martensit fazlarının elastik sabitleri ilk kez bu çalışmada hesaplanmıştır.

- Ni₂FeGa alaşımının L2₁ yapısının birim hücresi kullanılarak Ni_{8+x}Fe_{4-x}Ga₄ ($x = -7, -6, -5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$) formunda oluşturulan stokiyometrik olmayan yapıları tasarlanmıştır. Genel olarak, Ni atomları arttıkça toplam manyetik moment azalmaktadır. Bu tez çalışmasında, bilgisayar hafızası yetersizliğinden dolayı yaklaşık 100 atomlu süper hücreler üzerinde *ab-initio* hesapları stokiyometrik olmayan yapılar için gerçekleştirilememiştir. Hesaplamalarda, oluşturulan süper hücrelerde (16 atom) atom sayılarının değişimleri hücrenin toplam atom sayısına göre çok yüksektir. Bu nedenle, bu yüksek değişimler fiziksel özelliklerin sonucunu fazlaca etkilemektedir. Gelecek

Çalışmalarda, bu hesapların yüksek atomlu süper hücrelerde tekrar yenilenmesi ile deneysel çalışmalarla karşılaştırılabilir hale gelecektir.

6. KAYNAKLAR

- AdaptaMat Ltd.:** <http://www.adaptamat.com/>, Helsinki, Finland (1995).
- Alder, B.J. ve Wainwright, T.E.:** Phase transition for a hard sphere system, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- Allen, M.P. ve Tildesley, D.J.:** Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford (1987).
- Anderson, D. L.:** Theory of the Earth, Blackwell Scientific Publications, 366p. (1989).
- Bai, J., Raulot, J. M., Zhang, Y. D., Esling, C., Zhao, X. ve Zuo, L.:** Defect formation energy and magnetic structure of shape memory alloys Ni–X–Ga (X=Mn, Fe, Co) by first principle calculation, *Journal of Applied Physics* **108**, 064904 (2010).
- Bai, J., Raulot, J. M., Zhang, Y. D., Esling, C., Zhao, X. ve Zuo, L.:** Crystallographic, magnetic, and electronic structures of ferromagnetic shape memory alloys Ni₂XGa (X=Mn,Fe,Co) from first-principles calculations, *Journal of Applied Physics* **109**, 014908 (2011).
- Barandiaran, J.M., Gutierrez, J., Lazpita, P., Chernenko, V.A., Segui, C., Pons, J., Cesari, E., Oikawa, K. ve Kanomata, T.:** Martensitic transformation in Ni–Fe–Ga alloys, *Mater. Sci. Eng. A* **478**, 125-129 (2008).
- Barth, U. V. ve Hedin, L.:** A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- Becke, A. D.:** Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- Becke, A. D.:** Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).

- Beckstein, O., Klepeis, J. E., Hart, G.L.W. ve Pankratov, O.:** First-principles elastic constants and electronic structure of α -Pt₂Si and PtSi, *Phys. Rev. B* **63**, 134112 (2001).
- Binnur, T.:** Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve Uygulamaları, Ph.D. Thesis, Gazi University, Turkey (2007).
- Birch, F.:** The variation of seismic velocities within a simplified Earth model in accordance with the theory of finite strain, *Bulletin of the Seismological Society of America* **29**, 463p. (1939).
- Birch, F.:** Finite Elastic Strain of Cubic Crystals., *Phys. Rev.* **71**, 809-824 (1947).
- Blöchl, P.E.:** Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **50**, 17953-17979 (1994).
- Buchheit, T. E. ve Wert, J. A.:** Predicting the Orientation-Dependent Stress-Induced Transformation and Detwinning Response of Shape Memory Alloy Single Crystals, *Metall. And Mater. Trans. A*, **27A**, 269-279 (1996).
- Burkart, M. W. ve Read, T.A.:** Diffusionless phase change in the indium-thallium system., *Trans. AIME* **197**, 1516-1524 (1953).
- Ceperley, D. M. ve Alder, B.J.:** Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 7, 566-569 (1980).
- Chang, L.C. ve Read, T.A.:** Plastic deformation and diffusionless phase change in metals the gold-cadmium beta phase., *Trans. Met. Soc. AJME* **47**, 191 (1951).
- Chernenko, V.A., Fujita, A., Besseghini, S., Perez-Landazabal, J.I. ve Magn, J.:** Low-temperature specific heat of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys, *J. Magn. Mater.* **320**, 156-159 (2008).
- Chernenko, V.A., Pons, J., Segui, C. ve Cesari, E.:** Premartensitic phenomena and other phase transformations in Ni-Mn-Ga alloys studied by dynamical mechanical analysis and electron diffraction, *Acta Mater.* **50**, 53-60 (2002).
- Clapp, P.C.:** How Would we Recognize a Martensitic Transformation if it Bumped into us on a Dark & Austy Night, *J. De Physique III* **5**, C8, 11-19 (1995).
- Ducher, R., Kainuma, R. ve Ishida, K.:** Phase equilibria in the Ni-Fe-Ga alloy system, *J. Alloys Compd.* **463**, 213 (2008).

- Du, Z. W., Shao, B. L., Liu, A.S., Wu, G.H., Qian, J.F., Zhang, Z.Y. ve Gao, Z.:** Martensitic transition and structural modulations in Ni₅₁Fe₂₄Ga₂₅ ferromagnetic shape-memory alloy, *J. Mater. Sci.* **46**, 2733-2740 (2011).
- Enkovaara, J., Ayuela, A., Nordström, L. ve Nieminen, R.M.:** Structural, thermal, and magnetic properties of Ni₂MnGa, *J. Appl. Phys.* **91**, 7798-7800 (2002).
- Enkovaara, J.:** Atomistic simulations of magnetic shape memory alloys, Ph.D. Thesis, Helsinki Technology University, Finland (2003).
- Entel, P., Buchelnikov, V.D., Khovailo, V.V., and Zayak, A.T., Adeagho, W.A., Grun, M.E., Herpor, H.C. ve Wassermann, E.F.:** Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 865–889 (2006).
- Fermi, E.:** 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).
- Frenkel, D. ve Smit, B.:** Understanding Molecular Simulation, 2nd Edition Academic Press, San Diego, CA (2002).
- Hafner, J., Wolverton, C. ve Ceber, G.:** Toward Computational Materials Design: The impact of Density Functional Theory on Materials Research, *Mrs. Bulletin* **31**, (2006).
- Harrison, N. M.:** An introduction to density functional theory, *Phys., Stat., Sol. (b)* **244**, No.3 (2007).
- Hamann, S., Gruner, M.E., Irsen, S., Buschbeck, J., Bechtold, C., Kock, I., Mayr, S.G., Savan, A., Thienhaus, S., Quandt, E., Fahler, S., Entel, P. ve Ludwig, A.:** The ferromagnetic shape memory system Fe–Pd–Cu, *Acta Materialia* **58**, 5949–5961 (2010).
- Heczko, O., Sozinov, A. ve Ullakko, K.:** Giant field-induced reversible strain in magnetic shape memory NiMnGa alloy, *IEEE Trans. Magn.* **36**, 3266-3268 (2000).
- Hedin, L.:** New Method for Calculation the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem, *Phys. Rev.* **139**, A796 (1965).
- Heusler, F., Starck, W. ve Haupt, E.:** Über magnetische Manganlegierungen, *Verb. Dtsch. Phys. Ges.* **5**, 219 (1902).

- Hohenberg P. ve Kohn, W.:** Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B* **136**,864-871 (1964).
- Humbeeck, J.Van., Chandrasekaran, M. ve Stalmans, R.:** Copper Based Shape Memory Alloys and the Martensitic Transformation, *Proc. of ICOMAT-92*, Monterey Institute for Advanced Studies, 1015-1025 USA (1993).
- Kadau, K., Germann, T.C., Lomdahl, P.S. ve Holian, B.L.:** Microscopic view of structural phase transitions induced by shock waves, *Science* **296**, 1681 (2002).
- Kittle, C.:** Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, Canada (2005).
- Kohn, W. ve Sham, L.J.:** Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* **140**, 1133-1138 (1965).
- Kresse, G. ve Hafner, J.:** *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev B* **47**, 558 (1993).
- Kresse, G. ve Hafner, J.:** Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements, *J. Phys. Condens. Matter*, 8245 (1994).
- Kresse, G. ve Furthmüller, J.:** Efficient iterative schemes for ab-initio total energy calculations using a plane-wave set, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- Kresse, G. ve Joubert, D.:** From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **59**, 1745 (1999).
- Langreth, D.C. ve Mehl, M.J.:** Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties, *Phys. Rev. B* **28**, 1809-1834 (1983).
- Langreth, D.C. ve Perdew, J.P.:** Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works, *Phys. Rev. B* **21**, 5469-5493 (1980).
- Leach, A.R.:** Molecular Modelling. Principles and Applications, 2nd Edition, Prentice-Hall, Harlow (2001).
- Lee, C., Yang, W. ve Parr, R. G.:** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- Levine, I.N.:** Quantum Chemistry. 3rd Edition. Allyn and Bacon, Boston (1983).

- Lin, Y. C. ve Lee, H. T.:** Magnetostriction and magnetic structure in annealed recrystallization of strain-forged ferromagnetic shape memory Fe–Pd–Rh alloys, *Journal of Applied Physics* **107**, 09d312 (2010).
- Liu, Z.H., Liu, H., Zhang, X.X., Zhang, M., Dai, X.F., Hu, H.N., Chen, J.L. ve Wu, G.H.:** Martensitic transformation and magnetic properties of Heusler alloy Ni–Fe–Ga ribbon, *Phys. Lett. A* **329**, 214-220 (2004).
- Liu, Z. H., Hu, H.N., Liu, .G.D., Cui, Y. T., Zhang, M., Chen, J.L. ve Wu, G.H.:** Electronic structure and ferromagnetism in the martensitic-transformation material Ni₂FeGa, *Phys. Rev. B* **69**, 134415 (2004).
- Liu, Z. H., Zhang, M., Cui, Y.T., Zhou, Y.Q, Wang, W.H., Wu, G.H., Zhang, X.X. ve Xiao, G.:** Martensitic transformation and shape memory effect in ferromagnetic Heusler alloy Ni₂FeGa, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 424 (2003).
- Malarria, J. ve Sade, M.:** The Effect of Temperature on Pseudoelastic Cycling of Cu-Zn-Al Single Crystals, *Scripta Metall.et Mater.* **30**, 241-246 (1994).
- Martynov, V. ve Kokorin, V.:** The crystal structure of thermally and stress-induced martensites in Ni₂MnGa single crystals, *J. Phys. III (France)* **2**, 739-749 (1992).
- Manosa, L., Gonzalez-Comas, A., Obrado, E., Planes, A., Chernenko, V.A., Kokorin, V.V. ve Cesari, E.:** Anomalies related to the TA₂-phonon-mode condensation in the Heusler Ni₂MnGa alloy, *Phys. Rev. B.* **55**, 11068-11071 (1997).
- Mehl, M.J., Singh, D.J. ve Papaconstantopoulos, D.A.:** Properties of ordered intermetallic alloys: first-principles and approximate methods, *Materials Science and Engineering A*, **170**,49-57 (1993).
- Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Augusta, H.T. ve Edward, T.:** Equation of state calculation by fast computing mashines, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- Miyazaki, S. ve Otsuka, K.:** Development of Shape Memory Alloys, *ISIF International* **29** (5), 353-377 (1989).
- Monkhorst, H. J. ve Pack, J. D.:** Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* **13**, 5188-5192 (1976).
- Morito, H., Oikawa, K., Fujita, A., Fukamichi, K., Kainuma, R. ve Ishida, K.:** Large magnetic-field-induced strain in Co–Ni–Al single-variant

- ferromagnetic shape memory alloy, *Scripta Materialia* **63**, 379–382 (2010).
- Murray, S.J., Marioni, M., Allen, S.M., O’Handley, R.C. ve Lograsso, T.A.:** 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni–Mn–Ga, *Appl. Phys.Lett.* **77**, 886–888 (2000).
- Nielsen, O. H. ve Martin, R. C.:** First-Principles Calculation of Stress, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 697-700 (1983).
- Nishiyama, Z.:** Martensitic Transformations, Academic Press, New York (1978).
- O’Handley, R. C.:** Modern Magnetic Materials Principles and Applications, John-Wiley & Sons Inc. Newyork, USA (1999).
- Oikawa, K., Ota, T., Ohmori, T., Tanaka, Y., Morito, H., Fijita, A., Kainuma, R., Fukamichi, K. ve Ishida, K.:** Magnetic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni–Ga–Fe shape memory alloys, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5201 (2002^a).
- Oikawa, K., Ota, T., Sutou, Y., Ohmori, T., Kainuma, R. ve Ishida, K.:** Magnetic and Martensitic Phase Transformations in a Ni₅₄Ga₂₇Fe₁₉ Alloy, *Mater. Trans.* **43**, 2360-2362 (2002^b).
- Oikawa, K., Omori, T., Kainuma, R. ve Ishida, K.:** Effects of annealing on martensitic and magnetic transitions of Ni–Ga–Fe ferromagnetic shape memory alloys, *J. of Magn.and Magn. Mater.* **272**, 2043-2044 (2004).
- Otsuka, K. ve Shimizu, K.:** Pseudoelasticity and Shape Memory Effects in Alloys, *International Metal Review* **31** (3), 93-114 (1986).
- Otsuka, K. ve Wayman, C. M.:** Shape Memory Materials, Cambridge University, Cambridge, UK (1992).
- Özdemir Kart, S., Uludogan, M., Karaman, I. ve Cagin, T.:** DFT studies on structure, mechanics and phase behavior of magnetic shape memory alloys: Ni₂MnGa, *Phys. Stat. Sol. (a)* **205**, 1026–1035 (2008).
- Özdemir Kart, S. ve Çağm, T.:** Elastic properties of Ni₂MnGa from first-principles calculations, *J. Alloys Compd.* **508**, 177-183 (2010).
- Panagiotopoulos, A.Z.:** On the Equivalence of Continuum and Lattice Models for Fluids, *J. Chem. Phys.* **112**, 7132 (2000).
- Parr, R.G. ve Yang, W.:** Density functional approach to the frontier-electron theory chemical reactivity., *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4049-4050 (1989).

- Perdew, J.P. ve Zunger, A.:** Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* **23**, 10, 5048-5079 (1981).
- Perdew, J.P., Burke, K. ve Ernzerhof, M.:** Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865-3868 (1996).
- Perdew, J.P. ve Wang, Y.:** Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B* **33**, 8800-8802 (1986).
- Perdew, J.P. ve Wang, Y.:** Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* **45**, 13244-13249 (1992).
- Perez-Landazabal, J. I., Recarte, V., Sanchez-Alarcos, V., Rodriguez Velamazán, J. A., Jimenez-Ruiz, M., Link, P., Cesari, E. ve Chumlyakov, Y. I.:** Lattice dynamics and external magnetic-field effects in Ni-Fe-Ga alloys, *Phys. Rev. B* **80**, 144301 (2009).
- Phillips, J.C. ve Kleinman, L.:** New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules, *Phys. Rev. B* **116**, 287-294 (1959).
- Piskunov, S., Heifets, E., Eglitis, R.I. ve Borstel, G.:** Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an *ab-initio* HF/DFT study, *Comput. Mater. Sci.* **29**, 165-178 (2004).
- Poirier, J.P. ve Tarantola A.:** A logarithmic equation of state, *Phys. Earth Planet Int.* **109**, 1-8 (1998).
- Qawasmeh, Y. ve Hamad, B.:** Investigation of the structural, electronic, and magnetic properties of Ni-based Heusler alloys from first principles, *J. Appl. Phys.* **111**, 033905 (2012).
- Rajini Kantha, B., Ramaraob, N.V., Pandac, A.K., Gopalanb, R., ve Mitrac, A. ve Mukhopadhyaya, P.K.:** Effect of annealing on the martensitic transformation of a CoNiAl ferromagnetic shape memory alloy, *Journal of Alloys and Compd.* **491**, 22–25 (2010).
- Recarte, V., Perez-Landazabal, J.I., Gomez-Polo, C. Sanchez-Alarcos, V., Cesari, E. ve Pons, J.:** Vibrational and magnetic contributions to the entropy change associated with the martensitic transformation of Ni–Fe–Ga ferromagnetic shape memory alloys, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 416001 (2010).
- Sahariah, M. B., Ghosh, S., Singh, C. S., Gowtham, S. ve Pandey, R.:** First-principles computation of structural, elastic and magnetic

- properties of Ni₂FeGa across the martensitic transformation, *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 025502 (2013).
- Saito, T., Koshimaru, Y. ve Kuji, T.:** Structures and magnetic properties of Co–Ni–Ga melt-spun ribbons, *Journal of Applied Physics* **103**, 07b322 (2008).
- Santamarta, R., Font, J., Muntasell, J., Masdeu, F., Pons, J., Cesari, E. ve Dutkiewicz, J.:** Effect of ageing on the martensitic transformation of Ni–Fe–Ga alloys, *Scripta Mater.* **54**, 1105-1109 (2006).
- Santiso, E.E. ve Gubbins, K.E.:** Multi-Scale Molecular Modeling of Chemical Reactivity, *Mol. Simul.* (2004).
- Sehitoğlu, H., Wang, J. ve Mailer, H. J.:** Transformation and slip behavior of Ni₂FeGa, *Int. Plasticity* 39-61 (2012).
- Sharma, R. C.:** Principles of Heat Treatment of Steels, New Age International Ltd., New Delhi, India (2003).
- Sholl, D. S. ve Steckel, J.A.:** Density Functional Theory, A Practical Introduction, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, Canada (2009).
- Siewert, M.:** Electronic, magnetic and thermodynamic properties of magnetic shape memory alloys from first principles, Ph.D Thesis, Duisburg-Essen University, Germany (2012).
- Soner, Ö.:** Sayısal Hesaplama Yöntemlerinin Şekil Hatırlamalı Alaşımlarda Difüzyonsuz Dönüşümlere Uygulanması, Ph.D. Thesis, Fırat University, Turkey (1997).
- Sozinov, A., Likhachev, A.A., Lanska, N. ve Ullakko, K.:** Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1746–1748 (2002).
- Sutou, Y., Kamiya, N., Omori, T., Kainuma, R. ve Ishida, K.:** Stress-strain characteristics in Ni–Ga–Fe ferromagnetic shape memory alloys, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1275 (2004).
- Szabo, A. ve Ostlund N.:** Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Dover, New York (1996).
- Uijtewaal, M. A., Hickel, T., Neugebauer, J., Gruner, M.E. ve Entel, P.:** Understanding the phase transitions of the Ni₂MnGa magnetic shape memory system from first principles, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 035702 (2009).

- VASP site:** <http://www.vasp.at/>, Vienna, Austria (2003).
- Vinet, P., Smith, R.S., Ferrante, J. ve Rose, J.H.:** Temperature effects on the universal equation of state of solids, *Phys. Rev. B* **35**, 1945-1953 (1987).
- Von Barth, U. ve Hedin, L.:** A local exchange-correlation for the spin polarized case. *J. Phys. C* **5**, 1629-1642 (1972).
- Vosko, S. H., Wilk L. ve Nusair, M.:** Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies of local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- Wallace, D. C.:** Thermodynamics of Crystals, Wiley, New York (1972).
- Webster, P. J.:** Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1221-1231 (1972).
- Webster, P. J. ve Zeibeck, K. R. A.:** Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and titanium, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 1647-1654 (1973).
- Wood, W.W. ve Jacobsen, J.D.:** Preliminary results from a recalculation of the Monte-Carlo equation of state of hard spheres. *J. Chem. Phys.* **27**, 1207 (1957).
- Zayak, A.T.:** A first-principles investigation of the magnetic, structural and dynamical properties of Ni₂MnGa, Ph.D. Thesis, Duisburg-Essen University, Germany, 12-14p (2003^a).
- Zayak, A.T., Entel, P., Enkovaara, J., Ayuela, A. ve Nieminen, R.M.:** First-principles investigations of homogeneous lattice-distortive strain and shuffles in Ni₂MnGa, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 159-164 (2003^b).
- Zayak, A.T., Entel, P. ve Hafner, J.:** A first-principles investigation of tetragonal and orthorhombic deformations in the ferromagnetic Heusler alloy Ni₂MnGa, *J. Phys. IV (France)* **112**, 985 (2003^c).
- Zhang, H.R., Ma, C., Tian, H.F., Wu, G.H. ve Li, J.Q.:** Martensitic transformation of Ni₂FeGa ferromagnetic shape-memory alloy studied via transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy, *Phys. Rev. B* **77**, 214106 (2008).

7. ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Cengiz SOYKAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Kastamonu / 05.06.1978
Lisans Üniversitesi : Pamukkale Üniversitesi
Y. Lisans Üniversitesi : Pamukkale Üniversitesi
Elektronik posta : cengizsoykan78@gmail.com
İletişim Adresi : Pamukkale Üniversitesi Fizik Bölümü

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :

- C. Soykan, S. Özdemir Kart, T. Çağın, “Structural and mechanical properties of ZnTe in the zincblende phase”, *Archives of Materials Science and Engineering* **46**, Issue 2, 115-119 (2010).
- C. Soykan, S. Özdemir Kart, “Structural, mechanical and electronic properties of ZnTe polymorphs under pressure”, *Journal of Alloys and Compounds* **529**, 148-157, (2012).

- C. Soykan, S. Özdemir Kart, C. Sevik, T. Çağın “Ab initio calculations of martensitic phase behavior in Ni₂FeGa magnetic shape memory alloys”, DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.05.042 (2014).

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler :

- C. Soykan, S. Özdemir Kart, C. Sevik, T. Çağın, “Ab-initio calculations of some physical properties of magnetic shape memory alloy: Ni₂FeGa”, Advanced Materials World Congress, 16-19 Eylül 2013, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir, Türkiye.
- C. Soykan, S. Özdemir Kart, C. Sevik, T. Çağın, “The Stability Properties of Ni₂FeGa Magnetic Shape Memory Alloys from First-Principles Calculations”, International Conference on Nanoscale Magnetism, 2-6 Eylül 2013, İstanbul Bahçeşehir Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- C. Soykan, S. Özdemir Kart, C. Sevik, T. Çağın, “DFT Studies on The Physical Properties of Ni-Fe-Ga Magnetic Shape Memory Alloys”, Türk Fizik Derneği 30. Uluslararası Fizik Kongresi, 2-5 Eylül 2013, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- C. Soykan, S. Özdemir Kart, T. Çağın, “Structural and Mechanical Properties of B3 Zinblend Phase of ZnTe Under High Pressure”, 13th International Materials Symposium (IMPS’2010), 13-15 Ekim 2010, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.

C. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

- C. Soykan, S. Özdemir Kart, “Yüksek Basınç Altında ZnTe Kristalinin Rocksalt (B1) ve Zinblend (B3) Fazlarındaki Yapı ve Elastik Özellikleri”, 21-22 Mayıs 2010, Adım Fizik Günleri I, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon, Türkiye.
- C. Soykan, S. Özdemir Kart, “Ni₂FeGa Manyetik Şekil Hafızalı Alaşımının Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisiyle İncelenmesi”, Adım Fizik Günleri II, 26-28 Nisan 2012, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.