

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



**MgAgAs (C1_b) YAPIDAKİ XPtBi (X=Gd, Sc, Y)
BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK,
TİTREŞİMSSEL VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ: BİR
İLK PRENSİPLER ÇALIŞMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CÜNEYT ŞAMİL GÜVEN

BALIKESİR, OCAK - 2018

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI



MgAgAs (C1_b) YAPIDAKİ XPtBi (X=Gd, Sc, Y)
BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK,
TİTREŞİMSSEL VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ: BİR
İLK PRENSİPLER ÇALIŞMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CÜNEYT ŞAMİL GÜVEN

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Cansu ÇOBAN (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Ersen METE

Doç. Dr. Halil BABACAN

BALIKESİR, OCAK - 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Cüneyt Şamil GÜVEN tarafından hazırlanan “MgAgAs (C_{1b}) YAPIDAKİ XPtBi (X=Gd, Sc, Y) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, TİTREŞİMSSEL VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ: BİR İLK PRENSİPLER ÇALIŞMASI” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 29.01.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. Cansu ÇOBAN

Üye
Prof. Dr. Ersen METE

Üye
Doç. Dr. Halil BABACAN


.....

.....

.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

**MgAgAs (C1_b) YAPIDAKİ XPtBi (X=Gd, Sc, Y) BİLEŞİKLERİNİN
YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, TİTREŞİMSSEL VE
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ: BİR İLK PRENSİPLER ÇALIŞMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
CÜNEYT ŞAMİL GÜVEN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: DOÇ.DR. CANSU ÇOBAN)
BALIKESİR, OCAK – 2018**

MgAgAs (C1_b) yapıda kristalleşen XPtBi bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, titreşimsel ve termodinamik özellikleri ilk prensipler hesaplamaları ile araştırıldı. Örgü parametreleri, bulk modülü ve onun basınca göre birinci türevi, bant yapısı ve durum yoğunlukları (DOS), elastik sabitler (C_{ij}) ve elastik özellikler örneğin Zener anizotropi faktörü, Young modülü vs. öncelikle 0 GPa'da hesaplandı. C_{ij} -basınç ilişkisi 100 GPa'a, bant yapısı-basınç ilişkileri de 50 GPa'a kadar incelendi. Ayrıca, Debye sıcaklığı, enine, boyuna ve ortalama ses hızları elastik sabitler kullanılarak hesaplandı. Fonon frekansları ve fonon DOS ile serbest enerji, entropi, ısı kapasitesi gibi termodinamik özellikler de ayrıca hesaplandı. Hesaplanan parametrelerin literatürdeki verilerle uyumlu olduğu, elastik sabitlerin kararlılık kriterlerine uyduğu, fonon dispersiyon (dağılım) eğrilerinde negatif frekans bulunmadığı ve bu nedenle bileşiklerin dinamik kararlı olduğu belirlendi.

ANAHTAR KELİMELER: Yoğunluk fonksiyonel teorisi, ilk prensipler hesaplamaları, yarı-Heusler, MgAgAs yapı.

ABSTRACT

**STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTICAL, VIBRATIONAL AND
THERMODYNAMIC PROPERTIES OF XPtBi (X=Gd, Sc, Y)
COMPOUNDS IN MgAgAs (C1_b) STRUCTURE:
A FIRST PRINCIPLES STUDY
MSC THESIS
CÜNEYT ŞAMİL GÜVEN
BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS**

**(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. CANSU ÇOBAN)
BALIKESIR, JANUARY - 2018**

The structural, electronic, elastical, vibrational and thermodynamic properties of XPtBi (X=Gd, Sc, Y) compounds which are crystallized in MgAgAs (C1_b) structure were investigated by first principles calculations. Lattice parameters, bulk modulus and its first pressure derivative, band structure and density of states (DOS), elastic constants (C_{ij}) and elastic properties such as Zener anisotropy factor, Young's modulus etc. were calculated firstly at 0 GPa. The C_{ij} -pressure relations were examined up to 100 GPa and band structure-pressure relations were examined up to 50 GPa. Besides, Debye temperature, transverse, longitudinal, and average sound velocities were calculated from elastic constants. Phonon frequencies and phonon DOS, thermodynamic properties such as heat capacity, entropy and free energy were also calculated. It is determined that the calculated parameters are in compliance with the literature, the elastic constants obey the stability criterion, the phonon dispersion curves have no negative frequency, and therefore the compounds were determined to be dynamically stable.

KEYWORDS: Density Functional Theory, first principles calculations, half-Heusler, MgAgAs structure.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
2. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ	3
2.1 Çok Cisim Problemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı	3
2.2 Dalga Fonksiyonu için Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımları	4
2.2.1 Hartree Yaklaşımı	4
2.2.2 Hartree-Fock Yaklaşımı.....	6
2.3 DFT’de Yaklaşımlar	7
2.3.1 Thomas – Fermi Modeli	7
2.3.2 Hohenberg - Kohn Teoremleri	8
2.3.3 Kohn-Sham Metodunun Temel İlkeleri	11
2.3.4 Değiş-tokuş Korelasyon (x_c) Enerji Fonksiyonelleri	14
2.3.4.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	14
2.3.4.2 Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (GGA)	15
2.4 Düzlem Dalga Baz Setleri ve Bloch teoremi	16
2.5 Pseudopotansiyel Yaklaşım	17
2.6 İzdüşümsel Arttırılmış Dalga Yöntemi.....	19
2.7 DFT+U Yöntemi.....	22
3. TEMEL ÖZELLİKLER VE HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	24
3.1 MgAgAs (C_{1b}) Kristal Yapısı ve Temel Hesaplama Bilgileri	24
3.2 Yapısal Özelliklerin Hesabı	25
3.3 Elektronik Özellikler.....	26
3.3.1 Bant yapısı ve Durum Yoğunluğu	26
3.3.2 Bant yapısı ve Durum Yoğunluğunun Hesaplanması	26

3.4 Elastik Özelliklerin Hesabı	27
3.5 Titreşimsel Özellikler	32
3.5.1 Örgü Dinamiği ve Durum Yoğunluğu.....	32
3.5.2 Hellmann-Feynman Teoremi	35
3.5.3 Titreşimsel Özelliklerin Hesabı	35
3.6 Termodinamik Özelliklerin Hesabı	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	38
4.1 Yapısal Parametreler İçin Elde Edilen Veriler	38
4.2 Elektronik Bant Yapısı ve DOS.....	40
4.3 Elastik sabitler ve Özellikler.....	64
4.4 Titreşimsel Özellikler: Fonon dispersiyon eğrileri ve durum	
yoğunluğu	73
4.5 Termodinamik Özellikler.....	76
5. SONUÇLAR.....	80
6. KAYNAKLAR.....	81

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Pseudo dalga fonksiyonu ψ_{PS} ve potansiyel VPS 'nin düzeltici etkisinin şematik gösterimi.	18
Şekil 3.1 : C1b kristal yapısı.	24
Şekil 3.2 : Yüzey merkezli kübik yapı için 1. Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları [84].	27
Şekil 4.1 : (a) GdPtBi, (b) ScPtBi, (c) YPtBi bileşiklerinin $E-V$ eğrileri.	38
Şekil 4.2 : GdPtBi bileşiğinin $P=0, 25, 50$ GPa'da PW91 için bant yapısı.	41
Şekil 4.3 : GdPtBi bileşiğinin $P=0, 25, 50$ GPa'da PBE için bant yapısı.	42
Şekil 4.4 : ScPtBi bileşiğinin $P=0, 25, 50$ GPa'da PW91 için bant yapısı.	43
Şekil 4.5 : ScPtBi bileşiğinin $P=0, 25, 50$ GPa'da PBE için bant yapısı.	44
Şekil 4.6 : YPtBi bileşiğinin $P=0, 25, 50$ GPa'da PW91 için bant yapısı.	45
Şekil 4.7 : YPtBi bileşiğinin $P=0, 25, 50$ GPa'da PBE için bant yapısı.	46
Şekil 4.8 : GdPtBi bileşiğinin GGA+U yaklaşımı altında PW91 için bant yapısı.	47
Şekil 4.9 : GdPtBi bileşiğinin GGA+U yaklaşımı altında PBE için bant yapısı.	47
Şekil 4.10 : ScPtBi bileşiğinin GGA+U yaklaşımı altında PW91 için bant yapısı. ..	48
Şekil 4.11 : ScPtBi bileşiğinin GGA+U yaklaşımı altında PBE için bant yapısı.	49
Şekil 4.12 : YPtBi bileşiğinin GGA+U yaklaşımı altında PW91 için bant yapısı.	49
Şekil 4.13 : YPtBi bileşiğinin GGA+U yaklaşımı altında PBE için bant yapısı.	50
Şekil 4.14 : GdPtBi bileşiğinin PW91 için $P=0,25,50$ GPa'da DOS grafikleri.	51

Şekil 4.15 : GdPtBi bileşiğinin PBE için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.	52
Şekil 4.16 : ScPtBi bileşiğinin PW91 için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.	54
Şekil 4.17 : ScPtBi bileşiğinin PBE için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.	55
Şekil 4.18 : YPtBi bileşiğinin PW91 için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.	57
Şekil 4.19 : YPtBi bileşiğinin PBE için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.	58
Şekil 4.20 : GdPtBi bileşiğinin PW91 için DFT+U DOS grafiği.	60
Şekil 4.21 : GdPtBi bileşiğinin PBE için DFT+U DOS grafiği.	60
Şekil 4.22 : ScPtBi bileşiğinin PW91 için DFT+U DOS grafiği.	61
Şekil 4.23 : ScPtBi bileşiğinin PBE için DFT+U DOS grafiği.	61
Şekil 4.24 : YPtBi bileşiğinin PW91 için DFT+U DOS grafiği.	62
Şekil 4.25 : YPtBi bileşiğinin PBE için DFT+U DOS grafiği.	62
Şekil 4.26 : (a) GdPtBi, (b) ScPtBi, (c) YPtBi bileşiklerinde basınçla bant aralığının değişimi.	63
Şekil 4.27 : Elastik Sabitlerin basınç altında değişimi.	65
Şekil 4.28 : Debye sıcaklığının basınca bağlı davranışı.	71
Şekil 4.29 : (a) GdPtBi, (b) ScPtBi, (c) YPtBi için ses hızlarının basınca bağlı davranışı.	72
Şekil 4.30 : GdPtBi için (a) PW91, (b) PBE ile çizilmiş fonon dispersiyon eğrileri.	74
Şekil 4.31 : ScPtBi için (a) PW91, (b) PBE ile çizilmiş fonon dispersiyon eğrileri... ..	75
Şekil 4.32 : YPtBi için (a) PW91, (b) PBE ile çizilmiş fonon dispersiyon eğrileri... ..	76
Şekil 4.33 : GdPtBi için (a) PW91, (b) PBE ile çizilmiş ısı kapasitesi, serbest enerji ve entropinin sıcaklığa bağlı davranışı.	77

Şekil 4.34 : ScPtBi için (a) PW91, (b) PBE ile çizilmiş ısı kapasitesi, serbest enerji ve entropinin sıcaklığa bağlı davranışı.....	78
Şekil 4.35 : YPtBi için (a) PW91, (b) PBE ile çizilmiş ısı kapasitesi, serbest enerji ve entropinin sıcaklığa bağlı davranışı.....	79

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1 : C1 _b yapıdaki XPtBi (X=Gd, Sc, Y) bileşiklerinin 0 GPa basınç için örgü sabiti a_0 , bulk modülü B_0 ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi B_0'	39
Tablo 4.2 : XPtBi(X= Gd, Sc, Y) bileşiklerinin 0 GPa basınçta elastik sabit sonuçları (C_{ij} (GPa)) ve Cauchy basıncı (P_c (GPa)).....	65
Tablo 4.3 : Elastik sabitlerin basınca göre birinci türevi (dC_{ij}/dP).....	66
Tablo 4.4 : Kristal yapısı C1 _b olan XPtBi(X=Gd, Sc, Y) için P=0-100 GPa arası basınçta Young modülü (E (GPa)), Zener anizotropi faktörü (A), Poisson oranı (σ) ve izotropik makaslama modülü (G (GPa)).	67
Tablo 4.5 : P=0-100 GPa için Bulk modülleri ile B/G ve B^*/G oranları.....	69
Tablo 4.6 : XPtBi (X=Gd, Sc, Y) için enine (v_t), boyuna (v_l) ve ortalama(v_m) ses hızları ve Debye sıcaklığı ($\theta_D(K)$).....	71

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince, akademik anlamda bana katmış olduğu tecrübe, paylaşmış olduğu bilgi birikimi, göstermiş olduğu büyük sabır ve özveri için sayın hocam Doç.Dr. Cansu ÇOBAN'a, manevi desteklerinden dolayı annem Fatma GÜVEN ve babam Vacip GÜVEN'e, çalışmamda yardımlarını eksik etmeyen BAUN Fen Bilimleri Enstitüsü aileme saygılarımı sunar, teşekkürü borç bilirim.

1. GİRİŞ

Son yıllarda, yarı-Heusler bileşikleri ilginç manyetik [1,2], termoelektrik [3] ve topolojik [4–7] özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir. Sahip oldukları sıra dışı termoelektrik özellikler örneğin güç jeneratörü ve soğutma gibi çeşitli endüstriyel uygulamalar için bu malzemeleri önemli hale getirmiştir. Ayrıca geleceğin elektroniği olarak görülen spintronik'te de kullanılmaktadırlar [8].

Günümüzde katıhal fiziğinde yapılmakta olan çalışmalarla topolojik malzemeler ve Weyl yarı-metaller şeklinde iki yeni malzeme grubu ortaya çıkmıştır. Topolojik malzemeler yeni geliştirilen cihaz teknolojisinde önemlidir ve yaygın olarak kullanılmaktadır [9–14]. İki ve 3 boyutlu topolojik malzemelerden sonra topolojik yalıtkanlar keşfedilmiştir [10,15–18]. Bir topolojik yalıtkanın yüzeyinde iletken durumlar varken, bütün halinde yalıtandır. Genellikle bant yapılarında bant inversiyonu gerçekleşir. Topolojik yarı-metaller bant geçişlerinin boyutu ve dejenerasyonuna dayalı olarak karakterize edilmişlerdir [19-23].

Yarı-Heusler bileşikler şimdiye kadar genellikle potansiyel topolojik yalıtkan olarak tanımlanmıştır. Topolojik yarı-metal olanların sayısı daha azdır. Ancak, çok yakınlardaki çalışmalarda, Weyl yarı-metal, kobalt tabanlı tamamen manyetik tam Heusler bileşikler [24] ve yarı-Heusler GdPtBi [25] bileşiğinde belirlenerek rapor edilmiştir.

XPtBi (X=Gd, Y, Sc) bileşikler de yarı-Heusler bileşiklerindedir. Kristal yapıları MgAgAs (C1_b) dir [26]. Literatürde, GdPtBi bileşiğindeki antiferromanyetik ve ferromanyetik düzenlenmeler [27,28] ile ilgili araştırmalar mevcuttur. GdPtBi ve YPtBi'nin yapısal, elektronik ve manyetik özellikleri ve Gd_xY_{1-x}PtBi (x=0;0,25;0,5;0,75;1) alaşımlarında topolojik fazların varlığı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile incelenmiştir [29]. Gschneidner ve grubu GdPtBi ve YPtBi için deneysel örgü sabitini rapor etmiştir [30]. Al-Sawai ve grubu, ScPtBi için teorik örgü sabitini GGA ile hesaplamıştır [7]. Sentezlenen manyetik olmayan ScPtBi bileşiğinin manyeto-taşıma ölçümleri gerçekleştirilmiştir [31]. Ayrıca, zor altındaki yarı-Heusler topolojik yalıtkanlar MPtBi (M = Sc, Y, La) bileşiklerinin elektronik ve termoelektrik

özellikleri ilk prensipler ve Boltzmann taşıma teorisi ile çalışılmıştır [32]. YPtBi'de alışılmadık süperiletkenlik ve merkezi simetrik olmayan süperiletken YPtBi'nin düşük alan manyetik tepkisi deneysel olarak araştırılmıştır [33,34]. Ayrıca Butch ve grubu, topolojik yarı-metal YPtBi'de süperiletkenlik üzerine çalışma yapmışlardır [35]. RPtBi (R = Lu, Dy, Gd) için metalik yüzey elektronik yapı ölçümleri angle resolved photo emission spectroscopy (ARPES) ile gerçekleştirilmiştir [36].

Bu çalışmalara rağmen, yarı-Heusler XPtBi (X=Gd, Sc, Y) bileşiklerinin mekanik, elastik, titreşimsel ve termodinamik özellikleri ile ilgili literatürde önemli eksiklikler bulunmaktadır. Bu nedenle, bu tez çalışmasında, ilk prensipler hesaplamaları ile örgü sabiti, bulk modülü, elastik sabitler ve makaslama (shear) modülü, Young modülü vs. gibi elastik özellikler, elektronik bant yapıları ile toplam ve kısmi durum yoğunlukları (TDOS ve PDOS), fonon frekansları ve fonon durum yoğunlukları, ısı kapasitesi, entropi, serbest enerji gibi termodinamik parametreler hesaplanarak sistemli bir araştırma yapılmıştır. Tüm hesaplamalar Vienna Ab Initio Simülasyon Paket (VASP) [37–40] ile gerçekleştirilmiştir. Fonon hesaplamalarında ayrıca PHONOPY [41] kodu kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk bölümü, teorik temel üzerine kuruludur. İkinci bölümde kristal yapı ve hesaplama teknikleri, üçüncü bölümde ise elde edilen sonuçlar ve tartışma kısmı yer almaktadır. 5. bölümde ise sonuçlar özetlenmiştir.

2. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

2.1 Çok Cisim Problemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Katıların elektronik, fonon, termodinamik vs. gibi çok sayıda temel fiziksel taban durum özelliklerinin belirlenmesi ancak Schrödinger denkleminin çözülmesi ile gerçekleştirilebilir. Çok parçacıklı sistemlerin çözümü oldukça güçtür. Bu sistemlerin çözülebilmesi için sistemin Hamiltonyen operatörünün tanımlanması gerekmektedir. Tek parçacıklı sistemler için rölativistik olmayan, zamandan bağımsız Schrödinger denklemi, denklem (2.1)'de verilmiştir.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Burada \hat{H} Hamiltonyen operatörü, Ψ dalga fonksiyonu ve E enerjidir. Çok parçacıklı sistemler için zamandan bağımsız Hamiltonyen operatörü:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \sum_{I=1}^{N_e} \sum_{j>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (2.3)$$

şeklinindedir. Burada ∇_i^2 Laplasyen operatörü, M_I kütle, Z proton sayısı, \vec{r}_i elektronların, \vec{R}_I ise çekirdeklerin koordinatlarıdır. İlk terim elektronların, ikinci terim ise çekirdeklerin kinetik enerjisini verir. Üçüncü, dördüncü, beşinci terimler ise sırayla çekirdek ve elektron, elektron ve elektron, çekirdek ve çekirdek arasındaki Coulomb etkileşimleridir.

Rölativite veya elektromanyetik alanlarla etkileşimler göz önüne alındığında, Hamiltonyen 'de ek terimler görülebilir [42].

Analitik çözümü mümkün olmayan bu problemde, elektronik davranışı ayırabilmek için M. Born ve J.R. Oppenheimer bir yaklaşım geliştirdiler [43]. Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak adlandırılan bu yaklaşımda, çekirdeklerin kütleleri, elektronun kütlesinden çok fazla olduğundan, çekirdekler durağan olarak kabul edilmektedir. Dolayısıyla, çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşmesi de çekirdeklerin hareketsiz kabul edilmesi ile sabit olarak alınabilir. Buna göre, N_e adet elektronun hareketsiz olduğu kabul edilen N_i tane çekirdeğin alanındaki hareketini tanımlayan elektronik Hamiltonyen aşağıdaki gibidir.

$$\widehat{H}_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

Çekirdek ile elektron hareketlerinin birbirinden ayrılmadığı durumlarda Born-Oppenheimer yaklaşımı geçersizdir. Dalga fonksiyonu belirlendikten sonra molekülün herhangi bir özelliği hakkında bilgi elde edilebilir. Sonuç olarak sistemin toplam Hamiltonyen'i:

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{II} \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir. Burada \widehat{T}_e elektronların kinetik enerjisi, \widehat{V}_{ne} elektron-çekirdek, \widehat{V}_{ee} elektron-elektron etkileşiminden kaynaklanan Coulomb potansiyelleri, \widehat{V}_{II} çekirdeklerin etkileşiminden kaynaklanan potansiyeldir.

2.2 Dalga Fonksiyonu için Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımları

2.2.1 Hartree Yaklaşımı

1928'de Hartree [44], atomlar ve iyonlar için dalga fonksiyonu ve enerjileri yaklaşık olarak hesaplama yöntemi ile bizi tanıştırdı ve bu yöntem Hartree yaklaşımı

olarak tanımlandı. Hartree yaklaşımında çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \approx \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilebilir. Elektronlar birbirinden bağımsızdır ve sadece ortalama alan Coulomb potansiyeli aracılığıyla etkileşirler. Buna göre tek elektron Schrödinger denklemi:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.7)$$

şeklinde yazılır. Burada $V(\vec{r})$ elektronların hareket ettiği potansiyeldir ve çekirdek-elektron etkileşmesi $V_i(\vec{r})$ ile diğer tüm elektronlardan kaynaklanan ortalama alan etkisini yani Hartree potansiyelini $V_H(\vec{r})$ içerir, $V(\vec{r})$ potansiyeli:

$$V(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|} - \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilir. İlk terim $V_i(\vec{r})$, ikincisi de $V_H(\vec{r})$ dir. Burada $\rho(\vec{r}')$ yoğunluk terimidir ve tek elektron öz durumları cinsinden:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\vec{r}_i)|^2 \quad (2.9)$$

şeklinde yazılır. Toplama tüm dolu durumlar için yapılır. Buna göre Hartree denklemi:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_i(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir. Hartree yaklaşımı elektronik dalga fonksiyonu, Pauli dışarlama ilkesine uymaz ve değiş tokuş korelasyon etkilerini içermez.

2.2.2 Hartree-Fock Yaklaşımı

Fock ve Slater, elektron antisimetrisinin yok sayılmasının üstesinden gelmek için Pauli ilkesini ve çok elektron dalga fonksiyonunu dikkate alıp tutarlı bir model geliştirdiler [45,46]. Hartree-Fock yaklaşımında elektronik dalga fonksiyonu, elektronik orbitallerin antisimetrik çarpımından oluşur ve:

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (2.11)$$

şeklinde ifade edilir. Buna göre, Pauli dışarlama ilkesi gereğince yer değiştirmesi antisimetrik olan sistemin Slater determinantı [46] şeklindeki en basit dalga fonksiyonu:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

şeklinde verilir. Hartree denklemine benzer biçimde, Hartree-Fock denkleminde de, enerjinin beklenen değerini minimize eden tek elektron dalga fonksiyonları elde edilir ve:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_i(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) \\ - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.13)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemin analitik çözümü mümkün değildir. Çünkü denklemdaki \vec{r} ve \vec{r}' değişkenlerini birbirinden ayırmak ikiden fazla parçacıklı sistemlerde mümkün olmamaktadır.

Hartree-Fock yaklaşımı, korelasyonu içermediği ve yerel değiş tokuş terimine sahip olmadığı için toplam enerjinin hesaplanması DFT'e göre oldukça uzun olsa da, tek elektron dalga fonksiyonu içermesi, varyasyonel olması, Slater determinantı ve taban durum enerjili bir deneme dalga fonksiyonu kullanması nedeniyle oldukça avantajlıdır. Taban durum enerjisi ile Hartree-Fock enerjisinin farkı korelasyon enerjisidir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir [47]:

$$E^{kor} = E^{taban} - E^{HF} \quad (2.14)$$

2.3 DFT'de Yaklaşımlar

DFT çözülmesi zor olan atom, molekül ve yoğun maddelerin kuantum davranışlarını tanımlayan çok parçacıklı Schrödinger denkleminin analitik çözümünü bulmamızı sağlayan bir teoridir. DFT ile bir maddedeki elektronların kuantum mekanik yasaları ile taban durum enerjisi hesaplanır ve bu enerjiden yararlanılarak elektronik, termodinamik, elastik vs. gibi pek çok taban durum özellikleri belirlenebilir. Yöntem bunları yaparken Schrödinger denkleminin çözümü için değişken olarak dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunu kullanmaktadır.

2.3.1 Thomas – Fermi Modeli

Thomas [48] ve Fermi [49] geliştirdikleri modelde, bir atomun kinetik enerjisinin elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabileceğini varsaymışlardır. Sistemin toplam enerjisi:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = T_{TF}[\rho(\vec{r})] + \int V_{dış}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilebilir [50,51]. Burada $V_{dış}(\vec{r})$ çekirdeğin yükünden kaynaklanan, elektrona etkileyen dış potansiyeldir. Thomas ve Fermi daha sonra bazı sınırlar altında taban durumunu karakterize eden yoğunluğun enerji fonksiyonelinini minimize ettiğini varsaymışlardır. Bu sınırlar:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \quad (2.16)$$

şeklinde. Bu noktada kinetik enerji fonksiyonelinin hesaplanması gereklidir. Enerji ifadesindeki ilk terim kinetik enerji terimidir. İlk olarak, Thomas ve Fermi'nin varsayımlarına göre kinetik enerji fonksiyoneli ifadesi:

$$T[\rho(\vec{r})] = \int t_s(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.17)$$

şeklinde yazılır ve homojen bir elektron gazında elektronların birbiriyle etkileşmediği varsayılarak kinetik enerji fonksiyoneli hesaplanabilir. Bu ortamda, birbiriyle etkileşmeyen her bir elektronun kinetik enerjisi $t_s(\rho(\vec{r}))$ ise ve her birinde $\rho(\vec{r})d\vec{r}$ elektron bulunan hücreler üzerinden toplam alınırsa toplam kinetik enerjiye ulaşılır.

Thomas-Fermi modeli aynı $t_s(\rho(\vec{r}))$ 'i homojen olmayan, elektronların birbiriyle etkileşim halinde olduğu ortam için de kullanır. Böylece, Thomas-Fermi kinetik enerji fonksiyoneli:

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} \quad (2.18)$$

şeklinde elde edilir [51]. Burada C_F değeri 2.871 au olan bir katsayıdır.

Thomas-Fermi modeli değiş-tokuş enerjisini içermediğinden verdiği sonuçların doğruluğu tartışılmıştır. Değiş-tokuş enerjisi 1928'de Paul Dirac [52] tarafından eklenmiştir. 1935'te kinetik enerji fonksiyoneline bir düzeltme de elektron yoğunluğu gradyanı ile Weizsäcker [53] tarafından yapılmış fakat model çok fazla kullanılmamıştır.

2.3.2 Hohenberg - Kohn Teoremleri

DFT için ilk teorik buluşlar 1964'de Hohenberg ve Kohn [54] tarafından teoremler şeklinde ileriye sürüldü. Hohenberg ve Kohn yaptıkları bu çalışmada, taban durum

elektron yoğunluğunun tek başına bir sistemin bütün temel özelliklerini belirlediğini, ayrıca bir dış potansiyel altındaki çok elektronlu bir sistemin toplam enerjisinin yoğunluğun tek fonksiyoneli olduğunu ispatladılar.

Hohenberg-Kohn teoremleri DFT'nin temelini oluşturur. Bir dış potansiyelin etkisi altında hareket eden elektronlardan oluşan herhangi bir sistemle ilgilidir ve iki teoremden oluşur. Bunlardan birincisi:

"Bir dış potansiyel ($V_{dış}(\vec{r})$) içinde etkileşmekte olan N elektronlu bir sistem için $V_{dış}(\vec{r})$ potansiyeli, küçük bir sabitle toplanan taban durum yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ belirler." Yoğunluk elektron sayısını belirlediğinden, taban durum dalga fonksiyonunu ve sistemin tüm diğer elektronik özelliklerini de belirler. Örneğin yoğunluk $\rho(\vec{r})$, taban durumunun kinetik enerjisi $T[\rho(\vec{r})]$, potansiyel enerjisi $V[\rho(\vec{r})]$ ve toplam enerjisi $E[\rho(\vec{r})]$ 'i belirler. Thomas-Fermi Enerji fonksiyoneli yerine yeni enerji fonksiyoneli:

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{dış}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.19)$$

şeklinde ifade edilir [51]. Burada $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ terimi dış alandan bağımsız, evrensel, tüm sistemler için eşdeğer bir fonksiyoneldir ve:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.20)$$

şeklindedir. Burada $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ elektron-elektron itme enerjisini ifade eder ve:

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + \text{klasik olmayan terim} \quad (2.21)$$

şeklinde verilir [51]. Burada $J[\rho(\vec{r})]$, klasik Coulomb etkileşme enerjisidir ve:

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.22)$$

şeklinde [51]. Klasik olmayan terim oldukça önemli bir niceliktir ve bu değiş tokuş-korelasyon (xc) enerjisinin temel bölümünü oluşturur.

Teoremi ispatlamak için elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ olan ve dejenere olmayan N elektronlu bir sistemin taban durumunu ele alalım. Aralarındaki fark bir sabitten daha fazla olan iki farklı dış potansiyel ($V_{dış}$ ve $V'_{dış}$) olduğunu varsayalım. Bu potansiyellerin her biri aynı taban durum yoğunluğunu verir. Böylece bu potansiyeller, \hat{H} ve \hat{H}' şeklinde taban durum yoğunluğu aynı olan iki Hamiltonyen ve ψ ve ψ' şeklinde farklı taban durum dalga fonksiyonuna sahip olurlar. \hat{H} problemi için ψ' bir deneme dalga fonksiyonu olarak alındığında:

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle &= \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [V_{dış}(\vec{r}) - V'_{dış}(\vec{r})] d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.23)$$

bulunur [51]. Burada, E_0 ve E'_0 sırasıyla \hat{H} ve \hat{H}' için taban durum enerjileridir. Aynı yol izlenerek \hat{H}' problemi için deneme fonksiyonu olarak ψ alınır:

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(\vec{r}) [V_{dış}(\vec{r}) - V'_{dış}(\vec{r})] d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.24)$$

bulunur. Denklem 2.23 ve 2.24 toplandığında:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (2.25)$$

elde edilir. Bu ifade üst indisler değiştirildiğinde de geçerlidir.

İkinci teorem ise enerji varyasyonel ilkesini sağlar ve: "Bir sistemin taban durum toplam enerjisi elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ 'a göre varyasyoneldir. Kısacası $\rho(\vec{r})$ ile bir sistemin taban durumunun mümkün olan en düşük toplam enerjisine ulaşılabilir. Diğer bir ifadeyle evrensel enerji fonksiyoneli yoğunluk $\rho(\vec{r})$ cinsinden tanımlanabilir."

şeklinde ifade edilir. Bu nedenle sistemin taban durumunun enerjisi, enerji fonksiyoneli $E[\rho(\vec{r})]$ taban durum yoğunluğuna göre minimize edilerek hesaplanır. $V_{dış}(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$ ile belirlendiğinden, ayrıca $V_{dış}(\vec{r})$ taban durum dalga fonksiyonunu da belirlediğinden kinetik enerji gibi sistemin tüm diğer özellikleri de belirlenebilir. Denklem (2.15) ile verilen Thomas-Fermi enerji fonksiyoneli yerine yazılan enerji fonksiyoneli [51]:

$$E_{HK}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{dış}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{II} \quad (2.26)$$

şeklinde ifade edilir. Burada E_{II} çekirdek-çekirdek etkileşmesini ifade eden enerji terimidir. Varyasyonel ilkesine göre yoğunluk değişince taban durum enerjisinden daha yüksek bir enerji elde edilir ve bir deneme yoğunluğu $\tilde{\rho}(\vec{r})$ ve dalga fonksiyonu $\tilde{\psi}$ ise enerji:

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = E_{HK}[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (2.27)$$

şeklinde yazılır [51]. Teoreme göre taban durum enerjisi:

$$E_0 \leq E_{HK}[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (2.28)$$

şeklindedir.

2.3.3 Kohn-Sham Metodunun Temel İlkeleri

Thomas-Fermi yaklaşımının en büyük hatası kinetik enerjiye bir yoğunluk fonksiyoneli gibi yaklaşmasıdır. Hohenberg-Kohn teoremlerinden bu yana homojen olmayan, birbiriyle etkileşen elektron sisteminin iyileştirilmesi için yaklaşım metotları geliştirilmiştir ve bunlar yüksek yoğunluklu ya da yavaş değişen sistemler için geçerlidir. Kohn ve Sham [55], orbitaller ile kinetik enerjinin basitçe iyi doğrulukla hesaplanabileceğini ileri sürdüler. Birbiriyle etkileşen elektronlardan oluşan herhangi bir sistem için sonsuz sayıda kinetik enerji ve yoğunluk terimi mevcuttur. Kohn ve Sham bu zorluğu ortadan kaldıracak bir teori öne sürdüler ve kinetik enerji ile yoğunluk, N orbital için tek elektron Kohn Sham orbitalleri ϕ_i cinsinden aşağıdaki gibi ifade edildi.

$$T_S[\rho(\vec{r})] = \sum_i^N \langle \phi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \phi_i \rangle \quad (2.29)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (2.30)$$

Bu ifadeler, determinant şeklindeki dalga fonksiyonu için doğrudur ve N tane birbiriyle etkileşmeyen elektrondan oluşan bir sistemi tanımlar.

Kohn ve Sham, taban durum yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ olan birbiriyle etkileşen gerçek elektron sistemi ile aynı yoğunluğa sahip birbiriyle etkileşmeyen elektron sistemi olduğunu varsayarak çok cisim problemini çözmek için yeni bir yaklaşım geliştirdiler. Birbiriyle etkileşmeyen parçacık sistemi için tek parçacık Kohn-Sham Hamiltonyen'i [51]:

$$\hat{H}_S = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_S(\vec{r}_i) \right) \quad (2.31)$$

şeklinde ifade edilir. Bu sistem için tek parçacık orbitallerin determinanı alınarak, taban durum dalga fonksiyonu :

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \phi_N(\vec{r}_N)] \quad (2.32)$$

şeklinde bulunur. Tek parçacık için Schrödinger denklemi ise:

$$-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \phi_i + V_S(\vec{r}_i) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.33)$$

şeklinde ifade edilir. Böylece etkileşmeyen parçacık sistemi için elektronların kinetik enerjisi:

$$T_S[\rho(\vec{r})] = \langle \Phi_S \left| \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \Phi_S \rangle \quad (2.34)$$

şeklinde elde edilir. Kohn ve Sham [55] yaklaşımında, Hohenberg-Kohn teoreminde tanımlanan evrensel $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ fonksiyoneli modifiye edilerek aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.35)$$

Buradaki son terim xc enerjisi:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \equiv T[\rho(\vec{r})] - T_S[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})] \quad (2.36)$$

şeklinindedir. Taban durum elektron yoğunluğu enerji fonksiyoneli minimize eder ve Euler denklemini sağlar. Burada Euler denklemine göre:

$$\mu = V_{etk}(\vec{r}) + \frac{\delta T_S[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.37)$$

bulunur. Burada μ Lagrange çarpanı, V_{etk} etkin Kohn-Sham potansiyelidir ve:

$$\begin{aligned} V_{etk}(\vec{r}) &= V_{dış}(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= V_{dış}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.38)$$

şeklinindedir [51]. Son terim xc potansiyeli de:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.39)$$

şeklinde ifade edilir. Kohn-Sham'ın yaptığı düzenleme ile bir dış potansiyel $V_S(\vec{r}) = V_{etk}(\vec{r})$ içinde birbiriyle etkileşmeyen N elektronlu sistemin Schrödinger denklemi:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{etk} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.40)$$

şeklini alır. V_{etk} görüldüğü gibi yoğunluğa bağlıdır. Denklem (2.30), Denklem (2.38) ve Denklem (2.40) Kohn-Sham denklemleri olarak adlandırılır.

Kohn-Sham denklemlerinin çözümü için xc fonksiyoneli gerekmektedir. İçinde tüm bilinmezlikleri barındıran terim budur. xc enerjisinin çözümü için birçok yöntem geliştirilmiştir. xc enerji fonksiyonelleri genel olarak ikiye ayrılır: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation - LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation - GGA). Bu çalışmada, xc enerji terimi olarak GGA kullanılmıştır.

2.3.4 Değiş-tokuş Korelasyon (xc) Enerji Fonksiyonelleri

2.3.4.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Yoğunluğun homojen bir elektron gazında yerleşmiş olduğunu kabul eden en basit yaklaşımdır. Yoğunluğun çok yavaş değiştiği sistemler için en elverişli yaklaşımdır. Bu yaklaşımına göre, bir sistemde her bir noktanın bir elektron yoğunluğu vardır. Bir noktadaki elektronun çevresindeki eş yoğunluklu diğer elektronlarla etkileştiği kabul edilir. Bu çok parçacık etkileşmesi aynıdır ve toplam xc enerjisi tüm uzay boyunca integral alınarak belirlenir.

LDA yaklaşımı Kohn-Sham tarafından ilk olarak öne sürülmüştür [55,56]. Kohn-Sham yöntemine göre yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ olan homojen elektron gazında parçacık başına düşen xc enerjisi $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ise xc enerjisi:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.41)$$

şeklinde ifade edilir. ε_{xc} terimi, ε_x değiş-tokuş ve ε_c korelasyon olarak iki kısımda incelenebilir. Değiş-tokuş kısmı:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (2.42)$$

şeklinde Dirac [57] xc formülüyle verilir. Korelasyon kısmı ε_c Ceperley ve Alder [58] tarafından Kuantum Monte Carlo hesaplamalarından bulunmuştur. Korelasyon için ilk yaklaşımı E. P. Wigner [59] 1938 yılında yapmıştır. LDA, korelasyon enerjisi hesabında hata yapmakta fakat yaptığı yaklaşım ile bu hatayı minimuma indirmektedir. Çekirdek elektronlarının sayısı arttıkça hata yüzdesi artmaktadır.

2.3.4.2 Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (GGA)

LDA yoğunluğun hızla değiştiği sistemlerde iyi sonuç vermez. Bu nedenle GGA yaklaşımı [60] geliştirilmiş ve yoğunluk gradyeni devreye girmiştir. Yerel elektron yoğunluğuna ve yoğunluğun gradyenine bağlıdır. Bu yaklaşımın temel fikri, xc enerjisinin, homojen olmayan sistemler için yoğunluk dağılımını bulmak üzere formüle edilmek istenmesidir. GGA yaklaşımında spin polarizesiz durum için xc enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] F_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \nabla^2\rho(\vec{r}), \dots] d\vec{r} \quad (2.43)$$

Bu yaklaşımın en büyük hatası korelasyon terimine gradyen katkısından kaynaklanır. Korelasyon terimi problemini Langreth ve Mehl [61,62] tarafından önerilen kesilim yöntemi bir şekilde iyileştirebilmiştir. Korelasyondan sonra gelen sorun değiş-tokuş enerjisidir. Değiş-tokuş enerjisi için iyileştirmeyi Perdew-Wang [63, 64] yapmıştır. GGA'nın çeşitli parametrizasyonları bulunmaktadır. Bunlardan en çok Perdew-Wang [63,64] tarafından öne sürülen PW91 fonksiyoneli kullanılmaktadır.

GGA yaklaşımında xc fonksiyoneli PW91'in yanısıra Perdew, Burke ve Enzerhof (PBE) [65] ile tanımlanabilir. PW91 ve PBE farklı analitik yapıdadır ve farklı yollardan

türetilir. Aslında PBE, PW91'in basitleştirilmiş formudur ve daha basit formüller ile PW91 ile bulunan sonuçların hemen hemen aynısını verir. Çünkü iki fonksiyonele ait xc fonksiyonları arasında çok az fark vardır.

2.4 Düzlem Dalga Baz Setleri ve Bloch teoremi

İlk prensipler hesaplamalarında kullanılan temel baz setlerinden birisi düzlem dalga baz setidir ve düzlem dalgaların doğrusal kombinasyonundan oluşur. Bu çalışmada kullanılan VASP kodu, hesaplamalarda düzlem dalga baz setlerini kullanmaktadır. Düzlem dalga baz setleri, atom çekirdeklerini merkez almayan, bütün uzayı kapsayan baz kümeleridir. Çünkü düzlem dalgalar sonsuz uzaysal boyuttadır. Sonlu bir sistem için sonlu düzlem dalga seti kullanılamaz. Bu nedenle, periyodik sınır şartları gereklidir.

Kohn-Sham orbitalleri bilgisayarda, genellikle seçilen baz fonksiyonlarının toplamı olarak temsil edilir. Buna göre, tek elektron Kohn-Sham orbitallerinin doğrusal açılımı düzlem dalgalar ile:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N_f} C_{i\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (2.44)$$

şeklindedir. Burada, i dalga fonksiyonunu belirleyen parametre, N_f bazdaki orbital sayısı, $C_{i\alpha}$ baz fonksiyonlarının açılımdaki katsayılarıdır. Periyodik sınır şartları ve Bloch teoremine [66] göre dalga fonksiyonu:

$$\Psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_{\alpha=1}^{N_f} C_{i\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (2.45)$$

şeklindedir. Burada \vec{k} Brillouin bölgesindeki dalga vektörünü temsil etmektedir. $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$ Fonksiyonu periyodiktir. Bu da bize bu fonksiyonu aşağıdaki gibi Fourier serisine açabilme olanağı sağlar.

$$\varphi_{\alpha}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_k(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.46)$$

Burada Ω ilkel hücre hacmini, \vec{G} ters örgü vektörünü, $C_k(\vec{G})$ ise Fourier dönüşüm katsayılarını temsil etmektedir. Böylece düzlem dalga baz fonksiyonları:

$$\varphi_{\vec{G}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.47)$$

şeklinde tanımlanır [67]. Düzlem dalga baz fonksiyonları diklik şartına uyar. Bu fonksiyonlar kullanılarak kinetik enerji matrisi elde edilir. Ancak, oluşan matrise belirli sınırlar koyulması gerekmektedir. Aksi halde sonsuz sayıda düzlem dalgadan oluşan baz seti oluşur. Bu sınıra kesilim enerjisi denir ve E_{cut} ile gösterilir. E_{cut} :

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (2.48)$$

şeklindedir.

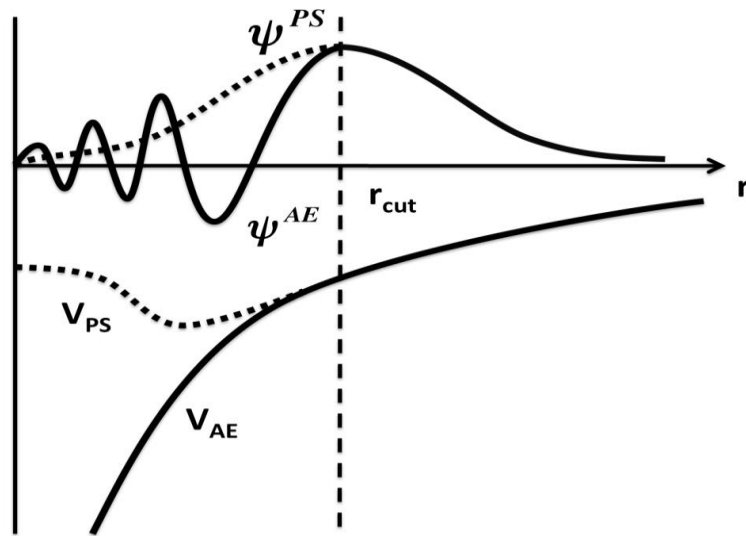
2.5 Pseudopotansiyel Yaklaşım

Sınırlı düzlem dalga baz setleri, kor bölgesindeki güçlü titreşimleri yeterince ve kolaylıkla tanımlayamaz. Dolayısıyla hesaplamamanın yakınsaması, güvenilir olması için gerekli çok sayıda düzlem dalga, hesaplama süresini oldukça uzatır. Sağlıklı bir sonucu daha kısa sürede elde etmek için çeşitli teknikler kullanılır. Pseudopotansiyel yaklaşım [68,69] bunlardandır. Pseudopotansiyel yaklaşım, daha az sayıda düzlem dalga ile sonuca ulaştırır. Kor elektronları, çekirdeğe sıkıca bağlanmaları nedeniyle katıların fiziksel özelliklerini değerlik elektronlarından daha az etkilemektedirler. Bu yaklaşım ile elektronların yüksek enerji salınımlarının var olduğu kor bölgesini daha düzgün bir pseudo kor bölgesi ile değiştirerek Kohn-Sham Hamiltonyen matrisinin boyutu azaltıldı.

Bu nedenle, pseudopotansiyel yaklaşımın ana fikri çekirdek etrafında kimyasal olarak aktif olmayan kor elektronlarını dışarıda tutarak, kordan kaynaklanan gerçek Coulomb potansiyeli yerine sadece değerlik elektronlarına etki eden ancak orijinal potansiyele benzeyen, yeni, daha zayıf bir potansiyel kullanmaktır. Bu potansiyel, pseudopotansiyel olarak adlandırılır. Yaklaşım “Frozen Core (Donmuş çekirdek)” yaklaşımı olarak da düşünülebilir.

Şekil 2.1'de pseudopotansiyel'in sağladığı kolaylık görülebilmektedir. Dalgalı durumda çözümü zor olan tüm elektron (AE) dalga fonksiyonu ψ^{AE} yerine, daha kolay çözülebilen pseudo dalga fonksiyonu ψ^{PS} kullanılır. AE potansiyeli V_{AE} ifadesi yerine ise pseudopotansiyel V_{PS} kullanılır. Pseudopotansiyel elde etme yolları norm-koruma ve ultrasoft şeklindedir. Pseudopotansiyel özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir [70]:

- I. Pseudopotansiyel'in değerlik bandı elektronları özdeğeri ile AE'lerin dikkate alındığı hesaplamalardaki elektronların özdeğeri aynıdır.
- II. Kor yarıçapının kesilim değerinde (r_{cut}) dalga fonksiyonlarında süreksizlik yoktur.
- III. r_{cut} 'da dalga fonksiyonlarının logaritmik türevlerinde süreksizlik yoktur.
- IV. Pseudo ve gerçek dalga fonksiyonlarının logaritmik türevlerinin enerjiye göre birinci türevi r_{cut} 'da uyumludur.
- V. Her dalga fonksiyonu için integre edilmiş yük, r_{cut} civarında uyumludur. (Sadece norm koruma potansiyellerine uygulanabilir.)
- VI. r_{cut} 'ın dışında potansiyel ve dalga fonksiyonu doğru hesaplanır. Kor bölgesinin içinde dalga fonksiyonu gerçeğinden farklıdır ve elektron sayısını tam verir. Kimyasal olarak farklı sistemlere uygulanabilmeleri için pseudopotansiyel, farklı konfigürasyonlara uyacak şekilde oluşturulur.



Şekil 2.1: Pseudo dalga fonksiyonu ψ^{PS} ve potansiyel V_{PS} 'nin düzeltici etkisinin şematik gösterimi.

2.6 İzdüşümsel Arttırılmış Dalga Yöntemi

1994 yılında Blöch [69,71] tarafından öne sürülen İzdüşümsel Arttırılmış Dalga (PAW, Projector Augmented Wave) yöntemi, arttırılmış düzlem dalga (APW) ve pseudopotansiyel yaklaşımının genişletilmiş halidir. Arttırılmış dalga yöntemlerinde, temel fonksiyonlar, atomik bölgelerdeki atom benzeri dalga fonksiyonlarından ve bunları birbirine bağlayan bir dizi fonksiyondan oluşur. Uzay buna göre atomik bölgeleri tanımlayan atom merkezli kürelere ve bunların arasındaki bir geçiş bölgesine bölünür. Farklı bölgelerin kısmi çözümleri atomik-geçiş bölgesi sınırında eşleştirilir. Kor elektronları çekirdeğe çok yakın olduklarından diğer elektronlarla etkileşim halinde değillerdir ve donmuş kabul edilirler. Bu durumda kor bölgesi dışındaki değerlik elektronları dikkate alınır. PAW yönteminin temelini, doğru AE dalga fonksiyonlarına tamamen uygun değerlik elektronları için pseudo dalga fonksiyonları oluşturmak için gerçekleştirilen dönüşüm oluşturur. Amaç, hızla yakınsayan bir düzlem dalga açılımına sahip yumuşak pseudo dalga fonksiyonlarını elde etmektir. Böyle bir dönüşümle pseudo dalga fonksiyonları düzlem dalgalar gibi uygun bir baz seti halinde açılabilir. Bu şekilde AE dalga fonksiyonları yeniden yapılandırılır ve sistemle ilgili tüm fiziksel özellikler elde edilir.

Tek parçacık dalga fonksiyonu $|\Psi_n\rangle$ ve pseudo dalga fonksiyonu $|\tilde{\Psi}_n\rangle$ bir doğrusal dönüşüm ile aşağıdaki gibi birbirine bağlıdır [69].

$$|\Psi_n\rangle = \hat{T}|\tilde{\Psi}_n\rangle \quad (2.49)$$

Burada n tek bir parçacık durumunu göstermektedir. \hat{T} Burada operatördür ve yumuşak (soft) pseudo dalga fonksiyonunu her bir atomik bölgede değiştirmek zorundadır. Bu nedenle, aşağıdaki şekilde verilir [69]:

$$\hat{T} = 1 + \sum_R S_R \quad (2.50)$$

buradaki ikinci terim atomik katkıları temsil etmektedir. Yerelleşmiş S_R , izole atom için Schrödinger denkleminin $r_{cut,R}$ kesilim yarıçapındaki $|\phi_i\rangle$ çözümleri cinsinden

tanımlanır ve baz seti gibi davranır. R atomik bölgenin hangisi olduğunu gösterir. Böylece çekirdeğin yakınında doğru AE dalga fonksiyonları kısmi dalgaların üst üste çakışmasıyla $|\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{cut,R}$ için aşağıdaki gibi ifade edilir [69].

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{i \in R} \phi_i(\vec{r}) c_i \quad (2.51)$$

Pseudo dalga fonksiyonları $|\tilde{\phi}_i\rangle$ $r_{cut,R}$ 'in ötesinde kısmi dalga fonksiyonlarına eşdeğerdir. Her bir kısmi dalga için bir pseudo dalga fonksiyonu seçilerek aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$|\phi_i\rangle = (1 + S_R)|\tilde{\phi}_i\rangle \quad (i \in R \text{ için}) \quad (2.52)$$

$$S_R|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.53)$$

Burada dönüşüm operatörüne S_R nin yerel katkısı tanımlanır. $I + S_R$ dalga fonksiyonlarını yerel olarak değiştireceğinden kısmi dalga fonksiyonları $|\phi_i\rangle$ ve onların pseudo dalga fonksiyonlarının $r_{cut,R}$ 'in ötesinde eşlenik olmaları istenir ve bu:

$$\phi_i(\vec{r}) = \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \quad (|\vec{r} - \vec{R}_R| > r_{cut,R} \text{ için}) \quad (2.54)$$

şeklinde ifade edilir. Dönüşüm pseudo dalga fonksiyonuna uygulanırsa pseudo dalga fonksiyonu pseudo kısmi dalga fonksiyonlarına açılarak:

$$\tilde{\Psi}_n = \sum_{i \in R} \tilde{\phi}_i(\vec{r}) c_i = \sum_{i \in R} \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (|\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{cut,R} \text{ için}) \quad (2.55)$$

bulunur. Burada \tilde{p}_i arttırılmış fonksiyonu ifade eder. Böylece dönüşüm operatörü \hat{T} :

$$\hat{T} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \quad (2.56)$$

ise doğru *AE* dalga fonksiyonu da:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_R (|\Psi_R^1\rangle - |\tilde{\Psi}_R^1\rangle) \quad (2.57)$$

olarak tanımlanır [69,72]. $|\Psi_R^1\rangle$ ve $|\tilde{\Psi}_R^1\rangle$ *AE* ve pseudo dalga fonksiyonlarının *R* merkezli radyal bir grid üzerindeki temsilleridir ve:

$$|\Psi_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle \quad (2.58)$$

$$|\tilde{\Psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle \quad (2.59)$$

şeklinindedir. Çözümler aşağıdaki denklemlerde verildiği gibi, atomların dışında $|\Psi_R^1\rangle = |\tilde{\Psi}_R^1\rangle$, bir atomun içinde $\tilde{\Psi} = |\tilde{\Psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle$ olur.

Yaklaşım, pseudopotansiyel yaklaşımında olduğu gibi, kor elektronları için donmuş çekirdek yaklaşımını ve sonlu baz setlerini kullanır. Bunların yanında kısmi dalga genişlemesi kesiklidir, yani her atom için bir veya iki parçalı dalga veya dalgalar mevcuttur. Hangi sebep ile PAW yöntemini kullanmamız gerektiği ise iki madde halinde verilebilir:

1. Baz setleri atomik koordinatlara bağlı değildir. Böylece toplam enerjinin atomik koordinatlara göre türevi olan kuvvetlerin hesaplanması kolaylaşır.
2. Baz setlerini sistematik olarak tamamlamamıza olanak sağlar.

Bu tez çalışmasında da, PAW yöntemi ile hazırlanmış pseudopotansiyel dosyaları kullanılmıştır.

2.7 DFT+U Yöntemi

DFT+U yönteminin temelini, yerleşmiş elektronların yerinde kuvvetli Coulomb etkileşmelerini düzeltmek oluşturur. Bu, LDA ya da GGA'ya eklenen bir Hubbard benzeri terimle mümkündür. Özellikler yerleşmiş d ve f elektronları için yerinde Coulomb etkileşmeleri çok kuvvetlidir. Fakat bu, yerleşmiş p orbitalleri için de önemli olabilir. Yerinde etkileşmelerin gücü genellikle U ve J parametreleriyle tanımlanmaktadır. Coulomb etkileşmelerini U, değiş-tokuş etkileşmelerini J ifade eder. DFT+U düzeltmeleri çeşitli ilk prensipler hesaplamaları ile farklı yollar ile ileri sürülmüştür. Öncelikle, Anisimov ve arkadaşları [73,74] tarafından geliştirilen LDA+U yöntemi, LDA'da olmayan Coulomb ve değiş-tokuş etkileşmelerinin orbital bağımlılığını dikkate alır. Bu yaklaşımda enerji fonksiyoneli:

$$E^{LDA+U}[\rho(\vec{r})] = E_{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_{Hub}[\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] - E_{dc}[\{n^{I\sigma}\}] \quad (2.60)$$

şeklinde ifade edilir [75]. Bu denklemde, E_{Hub} Hubbard Hamiltonyeninde modellenen elektron-elektron etkileşmesini içeren terimdir. Bu düzeltmenin katkı niteliği nedeniyle E_{LDA} 'dan, E_{Hub} 'un zaten içerdiği etkileşme enerjisinin bir parçasını elemek gerekmektedir. Böylece, çift-sayımlı problemlerden kaçınılır. Çift-sayım denklem 2.60'da E_{dc} terimi ile ifade edilmiştir. Burada $n_{mm'}^{I\sigma}$ orbitallerin işgal numaralarını temsil etmektedir ve:

$n_{mm'}^{I\sigma}$ ise:

$$n_{mm'}^{I\sigma} = \sum_{k,v} f_{kv}^{\sigma} \langle \varphi_{kv}^{\sigma} | \phi_m^I \rangle \langle \phi_m^I | \varphi_{kv}^{\sigma} \rangle \quad (2.61)$$

şeklinde verilir. Burada φ_{kv}^{σ} dolu Kohn-Sham orbitallerini, f_{kv}^{σ} Kohn-Sham durumlarının işgalini (Fermi-Dirac dağılımından belirlenir), ϕ_m^I yerleşmiş baz setlerini, k ve v sırayla k -nokta ve bant indislerini temsil etmektedir. Kohn-Sham dalga fonksiyonlarının minimizasyon işlemi için gerekli Hubbard düzeltme potansiyeli ise:

$$V|\varphi_{k,v}^\sigma\rangle = V_{LDA}|\varphi_{k,v}^\sigma\rangle + \sum_{l,m} U \left(\frac{1}{2} - n_m^{l\sigma}\right) |\phi_m^l\rangle \langle \phi_m^l | \varphi_{k,v}^\sigma\rangle \quad (2.62)$$

şeklindedir [76]. Liechtenstein ve grubu [74] tarafından birbirinden bağımsız U ve J düzeltmeleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, Dudarev ve arkadaşları [77] tarafından Coulomb etkileşmesi için $U_{\text{etk}} = U - J$ şeklinde tek bir etkin parametre tanımlanmış ve Anisimov ve grubunun öne sürdüğü enerji fonksiyoneli aşağıdaki gibi kovaryant formda düzeltilmiştir. Burada, daha yüksek çok kutuplu terimler ihmal edilir. DFT+U için enerji fonksiyoneli:

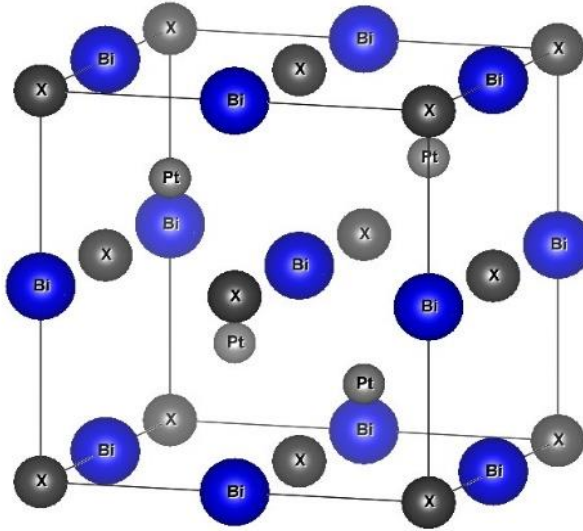
$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \sum_{\alpha} \frac{U - J}{2} \text{Tr}(\rho^{\alpha} - \rho^{\alpha} \rho^{\alpha}) \quad (2.63)$$

şeklinde verilir [77]. Burada ρ^{α} atomik doluluk matrisidir.

3. TEMEL ÖZELLİKLER ve HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

3.1 MgAgAs (C1_b) Kristal Yapısı ve Temel Hesaplama Bilgileri

Bu çalışmada incelenen XPtBi (X= Gd, Sc, Y) yarı-Heusler bileşikleri MgAgAs (C1_b) (uzay grubu $F\bar{4}3m$, No.216) yapıda kristalleşir. Yarı-Heusler bileşiklerinin genel formülü XYZ şeklindedir. Burada X bir ağır geçiş metali, Y bir hafif geçiş metali, Z ise p-elektron elementidir. Bu yapıda, X, Y ve Z atomları sırasıyla 4a (0,0,0), 4c (1/4,1/4,1/4) ve 4b (1/2,1/2,1/2) Wyckoff pozisyonlarına yerleştirilir. Şekil 3.1’de C1_b kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 3.1 : C1_b kristal yapısı.

Bu tez çalışmasında, XPtBi (X= Gd, Sc, Y) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, titreşimsel ve termodinamik özellikleri için yapılan tüm ilk prensipler hesaplamaları, düzlem dalga baz setini kullanan, DFT tabanlı VASP [37-40] paket programı kullanılarak gerçekleştirildi. Elektron-iyon etkileşmesi, PAW yöntemi ile yapıldı. Değiş-tokuş korelasyon terimi olarak genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA) [60] altında Perdew-Wang (PW91) [63] ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [78] fonksiyonelleri kullanıldı. ScPtBi bileşiğinin PW91 ile yapılan hesaplamalarında 700 eV kesilim enerjisi (E_{cut}) kullanılırken, PBE hesaplamaları 650 eV'luk E_{cut} ile yapıldı. Ancak,

diğer tüm bileşiklerin her iki fonksiyonel ile yapılan hesaplamalarında 650 eV'luk E_{cut} kullanıldı. Brillouin bölgesinde tüm hesaplamalar 15x15x15 Monkhorst-Pack [79] k-noktası ile yapıldı.

3.2 Yapısal Özelliklerin Hesabı

Bileşiklerin denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, kristallerin toplam enerjileri ve hacimleri farklı örgü sabitleri için hesaplandı. Daha sonra bu enerji değerleri ve hacim arasında çizilen toplam enerji-hacim ($E-V$) eğrisi denklem (3.1) ile verilen Murnaghan hal denklemine [80] fit edilerek sıfır basınçta örgü sabiti (a_0), bulk modülü (B_0) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B_0') hesaplandı ve sonuçlar Tablo 4.1'de sunuldu.

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B_0'} \left(\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (3.1)$$

Bulk modülü bir malzemenin hacmindeki değişime karşı gösterdiği direncin ölçüsü şeklinde tanımlanır. 0 GPa basınçtaki bulk modülü denklem 3.2 [81] , birinci türevi de denklem 3.3 ile hesaplandı.

$$B_0 = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (3.2)$$

$$B_0' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (3.3)$$

Bileşiklerin örgü sabitleri ve atomik koordinatları toplam enerji değişimi 1 meV ve atomlar arası kuvvet 10^{-5} eV/Å oluncaya kadar optimizasyon sürdürülerek en kararlı yapı elde edildi.

3.3 Elektronik Özellikler

3.3.1 Bant yapısı ve Durum Yoğunluğu

Bir atomda bulunan elektronlar enerji seviyelerine rastgele dizilmezler. Enerji seviyeleri, Pauli dışarlama ilkesine göre işgal edilir. İki atom birbirine çok uzak ise izole bir atom davranışı sergilerler. Atomlar çok yaklaştıklarında en dış orbitaldeki elektronlar birbiriyle etkileşir. Dolayısıyla elektronların enerjileri değişir. Denge mesafesinde enerjileri farklı iki seviye oluşur. Bunlardan bir tanesi izole atomun enerji seviyesinin altında diğeri ise üstündedir. Artık enerji seviyeleri bu atom çiftine aittir. Eğer bu durum N atomlu bir sistemde gerçekleşirse birbirinden farklı N tane enerji seviyesi elde edilir ve bunlar birkaç eV'luk alanı kapsar. Sonuç olarak komşu enerji seviyeleri arasındaki mesafe çok çok azalır ve sürekli bir enerji bandı meydana gelir [82].

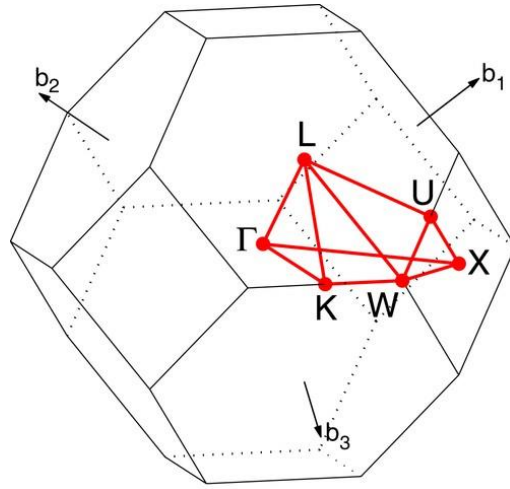
Malzemeler bant yapılarına bakılarak ayırt edilebilir. Yalıtkanlarda değerlik ve iletkenlik bantları tamamen doludur ve bu iki bant birbirinden oldukça geniş bir yasak enerji aralığı (E_g) ile ayrılmıştır. Dolayısıyla yalıtkan malzemelerde bir elektronun yakınlarında geçebileceği izinli bir enerji düzeyi yoktur ve elektriksel iletkenlik sergilemezler. Fermi enerjisi (E_f) yasak enerji aralığında bulunur. Metallerde E_g bulunmaz. Elektronun geçiş yapabileceği birçok izinli durum olduğundan iletkenlerdir. Bir yarıiletkende ise bant yapısı yalıtkanın bant yapısıyla aynıdır. Ancak, E_g daha dardır. Bu nedenle bir elektron değerlik bandından iletkenlik bandına kolayca geçer. Yarıiletken malzemeler elektriksel iletkenlerdir.

T sıcaklığında, E enerjisine sahip durumların işgal olasılığı Fermi-Dirac dağılımı ile belirlenir. Bu dağılım, elektronların enerjinin bir fonksiyonu olarak enerji seviyelerine nasıl dağıldıklarını ifade eder ancak her bir seviyedeki elektron sayısı hakkında bir bilgi vermez. Bunun için her bir seviyedeki kuantum durumlarının sayısının belirlenmesi gerekir. Durum Yoğunluğu (DOS) bize belli bir enerji seviyesindeki izinli elektron sayısını verir [83].

3.3.2 Bant yapısı ve Durum Yoğunluğunun Hesaplanması

Elektronik bant yapısı ile bir katının, elektronik iletkenlik, optik, elastik manyetik v.s. gibi pek çok özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu çalışmada da bu nedenle XPtBi

(X= Gd, Sc, Y) bileşiklerinin optimize edilen örgü sabiti, k-noktası ve E_{cut} kullanılarak bant yapısı için bir hesaplama gerçekleştirildi. Hesaplamanın ikinci aşamasında sadece mevcut yük yoğunluğunun kullanılması sağlanarak ilk aşamada elde edilen tüm dosyalar ile hesaplama tekrarlandı. Buradaki k-nokta dosyası ise yüksek simetri noktalarının koordinatlarını içerecek şekilde yeniden düzenlendi. Elde edilen veriler ile bant grafiği yüksek simetri noktaları boyunca çizildi (bk. Şekil 3.2). Ayrıca, bu hesaplama sonucunda hesaplanan DOS da çizilerek sunuldu.



Şekil 3.2: Yüzey merkezli kübik yapı için 1. Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları [84].

3.4 Elastik Özelliklerin Hesabı

Katı mekaniğinde kullanılan zor (stress), üzerine kuvvet uygulanan bir katının birim alanı başına düşen kuvvet şeklinde tanımlanır. Zorlanma (strain) ise zor altındaki bir katının, zor uygulanmadan önceki duruma göre şeklinin hangi oranda değiştiğini ifade eder. Zor yöne bağlıdır ve genellikle zor tensörü (stress tensor) σ_{ij} tarafından tanımlanır. Cisim dengede ve üzerine uygulanan herhangi bir kuvvet yoksa aşağıdaki ifade geçerlidir [85].

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0 \quad (3.4)$$

x_i sembolü kartezyen koordinatları belirtir. Zordan kaynaklanan deformasyonlar ise zorlanma tensörü ile ifade edilir ve zorlanma tensörü ϵ_{ij} :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.5)$$

şeklinde verilir [85]. Burada u_i deforme olmuş katıda x_j 'nin yer değiştirmesidir. Tensörün köşegen terimleri $\epsilon_{11}, \epsilon_{22}, \epsilon_{33}$ çekme zorlanmasını ifade eder. Diğer terimler de makaslama zorlanmasını belirtir. Bu sonuçlar malzemede oluşan zor ve zorlanma tensörlerinin simetrik olduğunu, yani uygulanan zor ile oluşan zorlanmanın birbiri ile orantılı olacağını belirtmektedirler. Bir katıdaki deformasyon uygulanan zor ile orantılıdır. Deformasyonlar elastik ve plastik olarak ikiye ayrılır [82]. Bunları birbirinden ayıran elastik sınırdır. Elastik sınırın altında elastik deformasyon görülür ve bu geri dönüşümlüdür. Zor arttıkça, elastik sınırın ötesinde zor ve zorlanma arasındaki doğru orantı ortadan kalkar ve geri dönüşümsüz plastik deformasyon ortaya çıkar.

Zor ve zorlanma tensörleri arasındaki bağıntı Hooke yasasına göre aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir [85,86].

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (3.6)$$

Burada C_{ijkl} dördüncü derece tensörün elemanları elastik sabitlerdir. Zor ve zorlanma tensörleri 6 elemanlıdır ve toplam 81 elastik sabit mevcuttur. Ancak, tensörler simetrik olduğundan bu 21'e indirgenir. Elastik enerji yoğunluğu U birim hacimdeki toplam enerji olarak tanımlanır ve:

$$U = \frac{E}{V} = C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad (3.7)$$

şeklinde ifade edilir [85]. Zor ve zorlanma tensörlerinin 6 bağımsız elemanı vektör ile ifade edilirse C_{ijkl} tensörü 6x6'lık C_{ij} matrisi şeklinde yazılabilir ve U :

$$U = \frac{E}{V} = C_{ij}\epsilon_i\epsilon_j \quad (3.8)$$

şeklini alır [85].

Kübik örgüler için birbirinden bağımsız C_{11} , C_{12} , C_{44} şeklinde üç adet elastik sabit vardır ve bunlardan oluşan elastik sabit matrisi aşağıdaki gibidir [85].

$$C_{kübik} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

İlk prensip yöntemle elastik sabit hesabı iki farklı yolla yapılır. Birincisi enerji-zorlanma, diğeri ise zor-zorlanma yöntemidir. Burada C_{11} , C_{12} , C_{44} değerlerinin hesaplanması, VASP kodu kullanılarak zor-zorlanma yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Zor-zorlanma yöntemi zor tensörünü doğrudan hesaplar. Zor tensörü ilk prensip hesaplamaları ile bir kez hesaplandığında elastik sabit matrisi direk olarak Hooke yasasından elde edilir. Kübik simetriden yararlanarak elastik sabitler:

$$C_{44} = \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial \epsilon_{12}} \quad (3.10)$$

$$C' = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) = -\frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial \epsilon_{33}} \quad (3.11)$$

$$B^* = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) = \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial \epsilon_{11}} \quad (3.12)$$

şeklinde zora bağlı olarak ifade edilir [85]. Burada C' tetragonal makaslama modülü, B^* ise elastik sabitler kullanılarak hesaplanan bulk modülüdür. Malzemelerin diğere elastik özellikleri de, B^* gibi elde edilen elastik sabitler kullanılarak hesaplanabilir. Bunlardan birincisi makaslama modülüdür. Bir katıdaki atom düzlemlerinin birbiri üzerinde kayması

sonucunda, katı bu harekete karşı direnir. Bu karşı koymanın ölçüsü makaslama modülü ile ifade edilir. İzotropik makaslama modülü G , Voigt ve Reuss makaslama modüllerinin (G_V ve G_R) aritmetik ortalamasıdır ve bu parametreler aşağıdaki bağıntılar ile hesaplanır [87].

$$G_V = \frac{((C_{11} - C_{12}) + 3C_{44})}{5} \quad (3.13)$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{3}{C_{44}} \quad (3.14)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (3.15)$$

Burada, G_V ve G_R sırasıyla G 'nin üst ve alt sınırlarına karşılık gelmektedir.

Bir katının üzerine uygulanan tek eksenli çekme zoru ile verdiği tek eksenli çekme zorlanması arasındaki oran Young modülü (E) olarak tanımlanır. E aynı zamanda bir malzemenin sertliğinin de ölçüsüdür. Denklem(3.16) ile verilen bağıntı [87] ile hesaplanır.

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (3.16)$$

Poisson oranı (σ), zor altındaki bir katıda enine kısalmanın boyuna uzamaya oranıdır. Katıdaki bağ kuvvetleri hakkında bilgi verir. Örneğin katıdaki merkezci kuvvetler için σ değerinin alt sınırı 0,25, üst sınırı ise 0,5 olarak verilir [88]. Ayrıca, katıların kırılğan ya da sünek olduklarına karar verilirken kriter olarak kullanılmaktadır [89]. Metalik, iyonik ve kovalent malzemelerin ayırt edici özelliklerinden biri de σ değeridir. Çünkü metalik malzemeler için $\sigma=0,33$, iyonik malzemeler için $\sigma=0,25$ ve kovalent malzemeler için $\sigma=0,1$ olur [89–91]. σ takip eden bağıntıdan [87] yararlanılarak hesaplanır.

$$\sigma = \frac{1}{2} \left[\frac{\left(B - \frac{2}{3} G \right)}{\left(B + \frac{1}{3} G \right)} \right] \quad (3.17)$$

Tüm doğrultularda eş özelliklere sahip malzemeler “izotropik”, farklı doğrultularda farklı özelliklere sahip malzemeler ise “anizotropik” olarak tanımlanır. Zener Anizotropi faktörü (A), bire eşitse malzeme tamamen izotropiktir. Birden farklı ise malzemenin anizotropikliğinin ölçüsüdür ve:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.18)$$

şeklinde hesaplanır [92].

Bir kristalin en yüksek normal titreşim modunun sıcaklığı Debye sıcaklığı (θ_D) ile ifade edilir. Bir katının yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerini birbirinden ayırır [93]. θ_D ısı kapasitesi, erime sıcaklığı gibi pek çok fiziksel parametre ile ilişkilidir. Debye sıcaklığı aşağıdaki klasik bağıntı kullanılarak hesaplanır [94].

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (3.19)$$

Burada, h Planck sabiti, k_B Boltzmann sabiti, N_A Avogadro sayısı, M moleküler ağırlık, ρ yoğunluk, n moleküldeki atom sayısı, v_m de ortalama ses hızıdır. Ortalama ses hızı:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3.20)$$

şeklinde verilir [95]. Navier'in denklemlerinden boyuna ve enine ses hızları v_l ve v_t [96]:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (3.21)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.22)$$

şeklinde ifade edilir.

3.5 Titreşimsel Özellikler

3.5.1 Örgü Dinamiği ve Durum Yoğunluğu

Örgü dinamiği bir sistemde bulunan atomların dizilimi ile ilgilenir, atom pozisyonları ile atom simetrilerini inceler. Kristal örgü içinde titreşimin kuantumuna fonon adı verilir. Bir katının dinamik kararlılığı fononlarla ilgilidir. Kristaldeki bir atom denge pozisyonundan yer değiştirirse kristaldeki tüm atomlara etkiyen kuvvette artış olur. Sistemli set halindeki bir yer değiştirme ile ilişkili olan bu kuvvetlerin analizi seri şeklinde fonon frekanslarını elde etmeyi sağlar. Fonon frekansları dalga vektörüne bağlı olarak hesaplanır. Frekans-dalga vektörü arasındaki bağıntı fonon dispersiyon (dağılım) bağıntısı olarak adlandırılır. Denge konumunda titreşim yapan atomların hareket denklemleri çözülerek fonon dispersiyon bağıntıları bulunabilir.

Kristallerde atomların denge pozisyonu etrafında hareket ettiği varsayılır. Denge pozisyonları \vec{r}_{lk} yer değiştirme \vec{u}_{lk} ile gösterilir. Kristalin potansiyel enerjisi Φ atomların yer değiştirmesinin analitik bir fonksiyonu olduğu varsayımıyla [41,97] aşağıdaki gibi Taylor serisine açılırsa:

$$\begin{aligned}
\Phi = \Phi_0 + \sum_{l\kappa} \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}(l\kappa)u_{\alpha}(l\kappa) \\
+ \frac{1}{2} \sum_{l'l'\kappa\kappa'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')u_{\alpha}(l\kappa)u_{\beta}(l'\kappa') \\
+ \frac{1}{3!} \sum_{l'l''\kappa\kappa'\kappa''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa, l'\kappa', l''\kappa'') \\
\times u_{\alpha}(l\kappa)u_{\beta}(l'\kappa')u_{\gamma}(l''\kappa'') +..
\end{aligned} \tag{3.23}$$

şeklinde yazılabilir. Burada l ve κ sırasıyla birim hücre ve her bir birim hücredeki atomları; $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ kartezyen indisleri; $\Phi_0, \Phi_{\alpha}(l\kappa), \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa'), \Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa, l'\kappa', l''\kappa'')$ ifadeleri sırasıyla sıfırıncı, birinci, ikinci ve üçüncü dereceden atomik kuvvet sabitlerini ifade eder.

Sabit hacimdeki küçük yer değiştirmeler yöntemiyle, atomik titreşim probleminin ikinci dereceden terimleri harmonik yaklaşım, daha yüksek dereceli terimleri de pertürbasyon teoremi ile çözülür. Potansiyel enerjinin yer değiştirmeye göre negatif gradyeni kuvveti verecektir. Buna göre harmonik yaklaşım altında birinci ve ikinci derece kuvvet sabitleri:

$$F_{\alpha}(l\kappa) = -\frac{\partial\Phi}{\partial u_{\alpha}(l\kappa)} \tag{3.24}$$

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial u_{\alpha}(l\kappa)u_{\beta}(l'\kappa')} = -\frac{\partial F_{\beta}(l'\kappa')}{\partial u_{\alpha}(l\kappa)} \tag{3.25}$$

şeklinde elde edilir.

Harmonik yaklaşımda atomların dinamik özellikleri, dinamik matris olan $D(\vec{q})$ 'nin özdeğer probleminin çözülmesiyle [41,97,98] elde edilir. \vec{q} Değerinin izinli değerleri periyodik sınır koşullarına göre seçilir ise $D(\vec{q})$:

$$D(\vec{q})\vec{e}_{\vec{q}j} = \omega_{\vec{q}j}^2\vec{e}_{\vec{q}j}, \quad \sum_{\beta\kappa'} D_{\kappa\kappa'}^{\alpha\beta}(\vec{q})\vec{e}_{\vec{q}j}^{\beta\kappa'} = \omega_{\vec{q}j}^2\vec{e}_{\vec{q}j}^{\alpha\kappa} \quad (3.26)$$

Burada \vec{q} dalga vektörü, j bant indisi, $\omega_{\vec{q}j}$ fonon frekans ve $\vec{e}_{\vec{q}j}$ ise (\vec{q}, j) fonon modlarının polarizasyon vektörüdür. Buradan Fourier dönüşümü yardımı ile;

$$D_{\kappa\kappa'}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_l \frac{\Phi_{\alpha\beta}(0\kappa, l\kappa')}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} \vec{e}^{i\vec{q}\cdot[\vec{r}(l\kappa') - \vec{r}(0\kappa)]} \quad (3.27)$$

şeklinde dinamik matris yazılır. Bu ifade, birim hücresinde n atoma sahip N hücreli bir sistemin ω değeri için anlamlı sonuçlar verir. $\vec{e}_{\vec{q}j}$ Atomların toplu hareketi ile ilgili bilgi verir ve bu, set halindeki yer değiştirme vektörleri olarak anlaşılabilir. Atomik yer değiştirme vektörleri:

$$[\vec{u}(l1), \dots, \vec{u}(l\kappa)] = \left[\frac{A}{\sqrt{m_1}} \vec{e}_{\vec{q}j}^1 e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}(l1)}, \dots, \frac{A}{\sqrt{m_{n_a}}} \vec{e}_{\vec{q}j}^{n_a} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}(l\kappa)} \right] \quad (3.28)$$

şeklinde verilir [91]. Burada A belirlenememiş kompleks bir sabittir ve $\vec{e}_{\vec{q}j}^{\kappa T} = (\vec{e}_{\vec{q}j}^{x\kappa}, \vec{e}_{\vec{q}j}^{y\kappa}, \vec{e}_{\vec{q}j}^{z\kappa})$ şeklindedir.

Fonon DOS:

$$g(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}j} \delta(\omega - \omega_{\vec{q}j}) \quad (3.29)$$

şeklinde tanımlanır [41]. Burada N kristaldeki birim hücre sayısıdır. $g(\omega)$, N ile bölüldüğünde normalize olur.

Fonon hesaplamalarında genellikle kullanılan metotlar: kuantum mekaniksel yaklaşımda doğrusal tepki [99], küçük yer değiştirme [100] ve direkt metot [101] şeklinde üç

başlık halinde sıralanabilir. Bu çalışmada titreşimsel özelliklerin hesaplanmasında kullanılan PHONOPY [41] kodu küçük yer değiştirme metodunu kullanmaktadır. Bu metotta, örgünün bir noktasına sadece bir atom yerleştirilerek diğerleri dengede sabitlenir. Bu işlem tüm atomlar için tekrarlandığında kuvvet sabiti matrisi bulunur.

3.5.2 Hellmann-Feynman Teoremi

Kohn-Sham denklemleri ile taban durum enerjisini elde ettikten sonra, atomlar üzerindeki kuvvetler Hellmann-Feynman Teoremi [102] kullanılarak hesaplanır.

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_i} = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_i} \langle \psi | H | \psi \rangle = -\left\langle \psi \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{R}_i} \right| \psi \right\rangle \quad (3.30)$$

Burada \vec{F}_i , \vec{R}_i vektörü pozisyonunda i . atom üzerinde etki eden kuvvet, ψ birbiriyle etkileşmeyen elektronların normalize olmuş dalga fonksiyonlarıdır. İyon-iyon etkileşiminden kaynaklanan kuvvetlerin eklenmesiyle bir atom üzerindeki toplam kuvvet elde edilir.

$$\vec{F}_i = -\int d\rho(\vec{r})\rho(\vec{r})\frac{\partial V_{dış}}{\partial \vec{R}_i} - \frac{\partial E_{II}}{\partial \vec{R}_i} \quad (3.31)$$

Burada E_{II} iyon-iyon etkileşme enerjisidir. Dolayısıyla Born-Oppenheimer yaklaşımı ile optimize edilmiş bir sistemde, iyonlar üzerindeki kuvvetler hesaplanabilir. Sonuç olarak, öncelikle kuvvetlerin değerleri bulunarak taban durum Kohn-Sham dalga fonksiyonu tespit edilir.

3.5.3 Titreşimsel Özelliklerin Hesabı

C1_b yapıda kristalleşen XPtBi (X= Gd, Sc, Y) bileşikleri için fonon frekansları, toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları (total and partial phonon density of states: TFDOS and PFDOS) PHONOPY kodu [41] ile hesaplandı. PHONOPY kodunda, kuvvet sabitleri sonlu yer değiştirme metoduna dayalı olarak elde edilir. Kuvvet sabitlerinin hesaplanmasında kristal simetrisi kullanılır. İlk aşamada, set halinde simetrisi azaltılmış

atomik yer değiştirmeler elde edilir. Atomik kuvvet hesaplamalarının ardından, set simetri kullanılarak genişletilir. Bundan sonra da, birim hücredeki atomlar arasında bulunan kuvvet sabitleri süper hücredeki atomların simetrik genişletilmiş kuvvetlerine fit edilirler.

Bu çalışmadaki fonon hesabı için PHONOPY kodu VASP ile birlikte kullanıldı. VASP, fonon frekanslarını iki yöntemle hesaplar. Birincisi sadece Γ noktasında fonon frekanslarını hesaplamak, ikincisi de Brillouin bölgesi boyunca frekansları hesaplamaktır. İkinci yöntem için mutlaka PHONOPY gibi bir kod gereklidir. Bu kod, VASP aracılığıyla bulunan Hellmann-Feynman kuvvetlerini kullanarak süper hücre yaklaşımına dayalı olarak çalışır. Bu tez çalışmasındaki fonon hesabı için öncelikle PHONOPY kodu ile bir süper hücre oluşturuldu. Elde edilen süper hücre kullanılarak kuvvet sabitleri hesaplandı ve kuvvet sabiti matrisi bulundu. Sonrasında da bir FORTRAN programı yardımıyla fonon frekansları veri dosyası oluşturuldu. Hesaplamalarda 2x2x2'lik kübik süper hücre (24 atom) kullanıldı ve 0.01 Å'lük yer değiştirmelere izin verildi.

3.6 Termodinamik Özelliklerin Hesabı

Fononlar ısı iletme katkıda bulunurlar ve bu nedenle ısı kapasitesi, termal genleşme vs. gibi pek çok termodinamik özellik fononlara bağlıdır. PHONOPY, harmonik yaklaşımda ısı kapasitesi, entropi vs. gibi termal özellikleri ve yarı-harmonik yaklaşımda termal genleşme, ısı kapasitesi, Grüneisen parametresi gibi çeşitli termodinamik parametreleri hesaplamada kullanılır. Bu çalışmada da, termodinamik özelliklerin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Brillouin bölgesi üzerindeki fonon frekansları kullanılarak, serbest enerji (F), ısı kapasitesi (C_v) ve entropi (S) gibi termodinamik parametreler, harmonik yaklaşım altında PBE ve PW91 ile aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplandı [103].

$$C_v = \sum_{\bar{q}j} C_{\bar{q}j} = \sum_{\bar{q}j} k_B \left(\frac{\hbar\omega_{\bar{q}j}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_{\bar{q}j}/k_B T}}{[e^{\hbar\omega_{\bar{q}j}/k_B T} - 1]^2} \quad (3.32)$$

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}j} \hbar\omega_{\vec{q}j} + k_B T \sum_{\vec{q}j} \ln[1 - e^{-\hbar\omega_{\vec{q}j}/k_B T}] \quad (3.33)$$

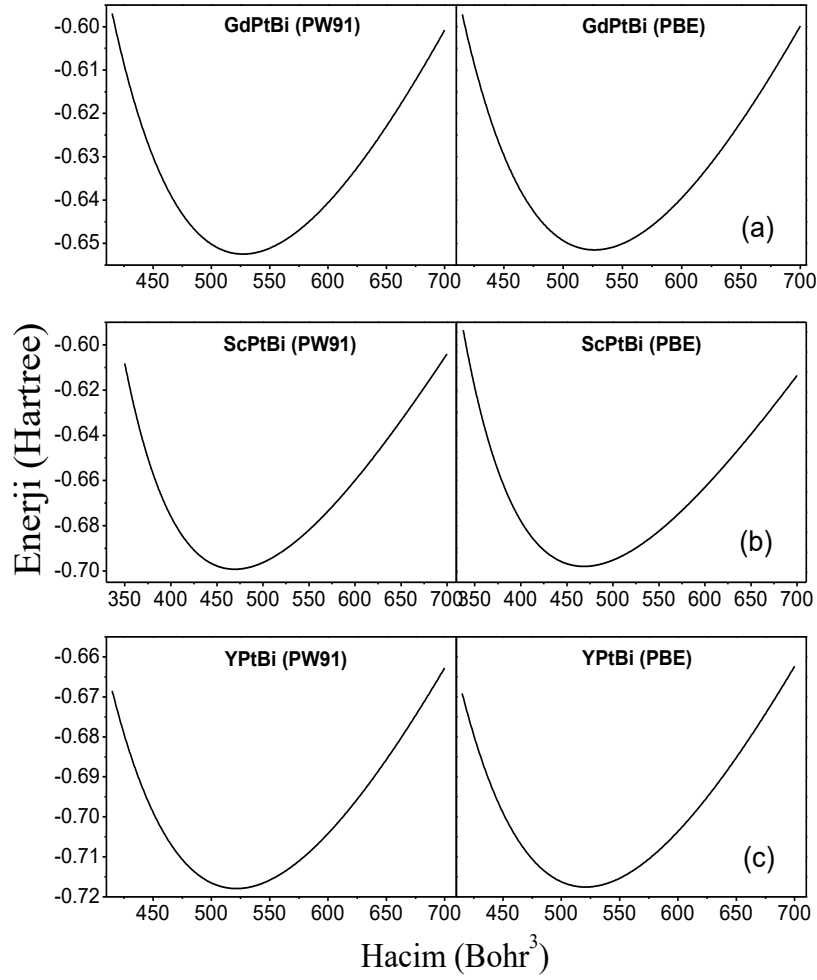
$$S = \frac{1}{2T} \sum_{\vec{q}j} \hbar\omega_{\vec{q}j} \coth(\hbar\omega_{\vec{q}j}/2k_B T) - k_B \sum_{\vec{q}j} \ln[2 \sinh(\hbar\omega_{\vec{q}j}/2k_B T)] \quad (3.34)$$

Burada \hbar Planck sabiti, k_B Boltzmann sabiti, T sıcaklıktır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Yapısal Parametreler İçin Elde Edilen Veriler

Çalışmanın bu bölümünde, kristal yapısı $C1_b$ olan yarı-Heusler $XPtBi$ ($X= Gd, Sc, Y$) bileşiklerinin yapısal kararlılığı incelendi. Hesaplanan $E-V$ eğrileri Şekil 4.1'de verildi. Bileşiklerin 0 GPa'da denge durumundaki örgü sabiti (a_0), bulk modülü (B_0) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B_0') literatür verileri ile birlikte Tablo 4.1'de listelendi.



Şekil 4.1 : (a) GdPtBi, (b) ScPtBi, (c) YPtBi bileşiklerinin $E-V$ eğrileri.

Tablo 4.1 : $C1_b$ yapıdaki XPtBi (X=Gd, Sc, Y) bileşiklerinin 0 GPa basınç için örgü sabiti a_0 , bulk modülü B_0 ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi B_0' .

Malzeme	Fonksiyonel	Kaynak	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'
GdPtBi	PW91	Bu çalışma	6,786	87,019	4,398
	GGA	Teorik [29]	6,810	83,170	
		Deneysel [30]	6,680		
	PBE	Bu çalışma	6,783	86,397	4,404
ScPtBi	PW91	Bu çalışma	6,528	98,326	4,598
	GGA	Teorik [7]	6,560		
		Deney [31]	6,500		
	PBE	Bu çalışma	6,525	98,037	4,611
		Teorik [32]	6,570		
YPtBi	PW91	Bu çalışma	6,761	87,330	4,359
	GGA	Teorik [29]	6,760	86,040	
		Deneysel [30]	6,640		
		Deneysel [33, 34]	6,650		
	PBE	Bu çalışma	6,758	86,768	4,366
		Teorik [32]	6,640		

XPtBi (X= Gd, Sc, Y) bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri PW91 için sırasıyla 6,786, 6,528, 6,761 Å, PBE için sırasıyla 6,783, 6,525, 6,758 Å şeklindedir. GdPtBi'nin PW91 için hesaplanan örgü sabiti değeri, literatürdeki teorik veriden [29] %0,35 küçük, deneysel veriden [30] %1,59 büyüktür. PBE için ise hesaplanan sonucun, deneysel veriden [30] %1,54 büyük olduğu belirlenmiştir. ScPtBi bileşiğinin PW91 fonksiyoneliyle bulunan a_0 değeri, teorik veriden [7] %0,49 daha küçük ve deneysel veriden [31] %0,43 büyüktür. Aynı bileşik için PBE ile bulunan a_0 ise, deneysel veriden [31] %0,38 büyük, diğer teorik veriden [32] %0,68 oranında küçüktür. YPtBi için a_0 değerinin PW91 için, teorik veriden [29] %0,015 daha büyük, bir deneysel veriden [30] %1,82, diğer deneysel verilerden [33,34] %1,67 büyük olduğu, PBE için de teorik veriden [32] %1,77 büyük ve deneysel verilerden de [33,34] %1,62 büyük olduğu görülmektedir. GGA yaklaşımı altında PW91 ve PBE fonksiyonelleri ile bulunan verilerin, literatürde bulunan deneysel değerlerden büyük olması beklenen bir sonuçtur. Örgü sabiti sonuçları genel olarak teorik ve deneysel veriler ile uyumludur. PW91 ile hesaplanan bulk modüllerinin ise GdPtBi ve YPtBi için sırasıyla teorik [29] değerden %4,63 ve %1,49 büyük olduğu görülmüştür. XPtBi (X=Gd, Sc, Y) bileşikleri için elde edilen bulk modülü

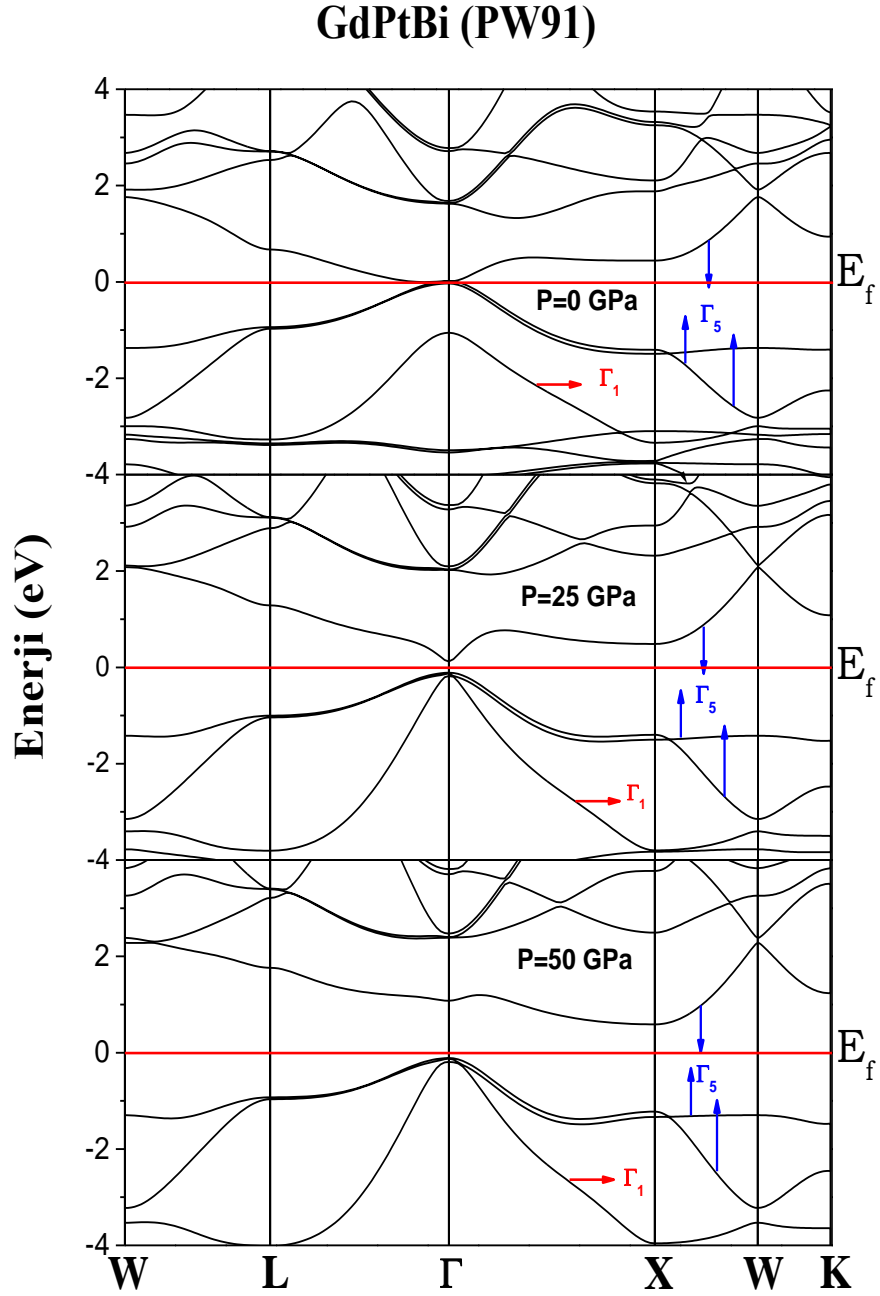
değerlerinin, yapılan hesaplamalarda en hafif element olan Sc'den en ağır olan Gd'a doğru gidildikçe azaldığı ve GdPtBi ve YPtBi için bulunan bulk modülü sonuçlarının literatür verileri ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

4.2 Elektronik Bant Yapısı ve DOS

C1_b yapıda kristalleşen XPtBi (X=Gd, Sc, Y) bileşiklerinin PW91 ve PBE fonksiyonelleriyle farklı basınçlar altında (P=0, 25, 50 GPa) yüksek simetri noktaları boyunca bant enerjileri ile toplam ve kısmi durum yoğunlukları (TDOS ve PDOS) hesaplanarak bant enerjileri sırasıyla Şekil 4.2 ile Şekil 4.7 arasında, TDOS ve PDOS da Şekil 4.15 ile Şekil 4.19 arasında verildi. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alındı. Bant grafiği incelendiğinde, 0 GPa basınçta XPtBi (X=Gd, Sc, Y) bileşiklerinin değerlik bandının maksimum değeri ile iletkenlik bandının minimum değerinin Γ simetri noktasında olduğu gözlemlendi ve herhangi bir bant aralığına rastlanmadı.

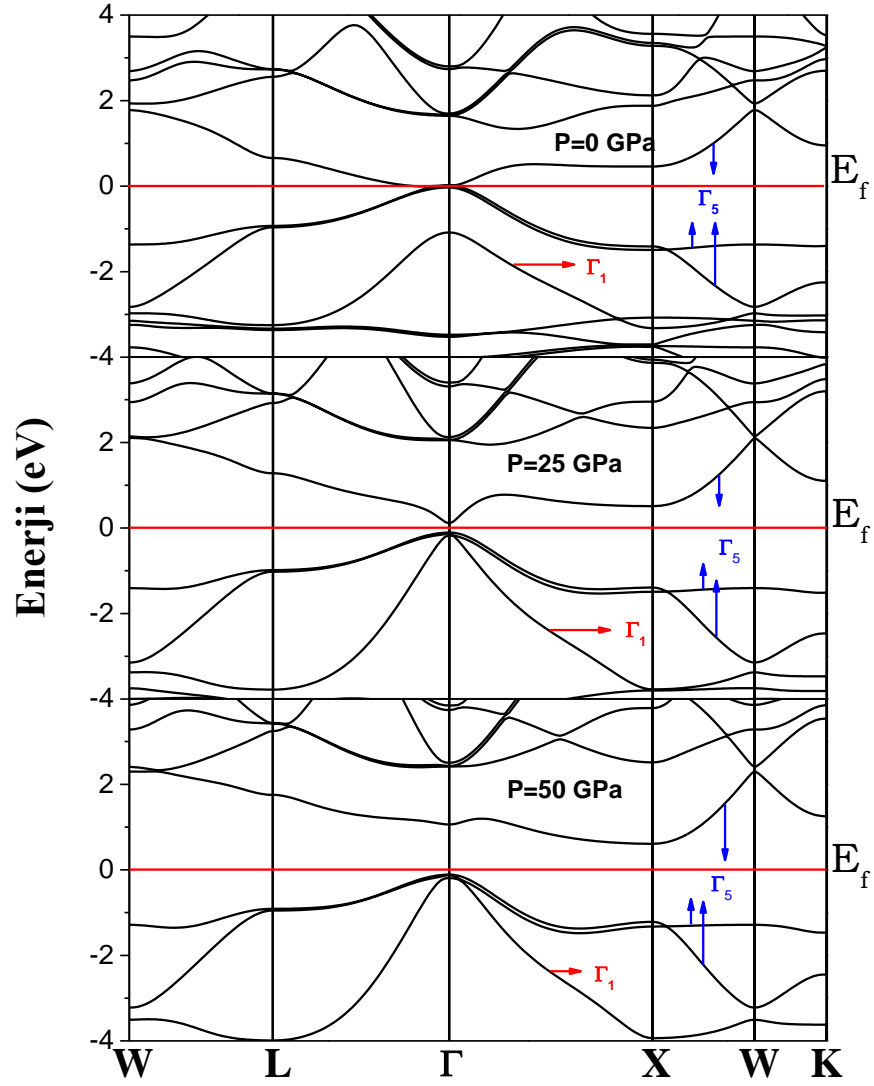
Γ simetri noktasında, Fermi enerji seviyesi civarındaki bantların s-tipi tekli Γ_1 bandı ve p-tipi üçlü Γ_5 bantlarını içerdiği görüldü. Eğer Γ_1 , Γ_5 'den daha aşağıda gözlenirse buna bant inversiyonu denir [6,104-106]. Bant inversiyonu ile topolojik düzenin değiştirilmesi nontrivial (anlaşılması güç) topolojik malzemeler için çok önemli bir etkidir. Bu çalışmada, tüm bileşiklerde bant inversiyonu gözlemlendi. Dolayısıyla bant topolojisi nontrivialdir. Γ_5 bantları genellikle p-d hibritleşmiş durumlarından ortaya çıkar. Γ_1 bandının ise Gd, Sc, Y, Pt ve Bi atomlarının s durumlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bileşiklere basınç uygulandığında Γ_5 bantlarından iletkenlik bandı tarafındaki dalın enerjisinin artarak Fermi seviyesinden yukarıya doğru kaydığı gözlemlendi. Basınç altında Γ_1 bandının enerjisinin de arttığı belirlendi. 25 GPa basınç altında, Γ simetri noktasında bir doğrudan bant aralığı oluştu. Γ simetri noktasında gözlenen bu doğrudan bant aralığının, basınç 50 GPa'a çıkarıldığında iletkenlik bandının minimum değerinin Γ simetri noktasından X simetri noktasına doğru kaymasıyla dolaylı bant aralığına dönüştüğü gözlemlendi. Sonuç olarak, Fermi seviyesinde az sayıda bant çizgisinin çakıştığı gözlemlendiğinden, P=0 GPa için nontrivial yarı-Heusler bileşikler XPtBi (X=Gd, Sc, Y)'in yarı-metalik bant sergilediği belirlendi. 4f elektronlarına sahip olduğu halde, GdPtBi'nin bant grafiği diğerlerine benzemektedir. Bu çalışmada kullanılan Gd₃ pseudopotansiyelinde 4f elektronları kora dahil edildiğinden nadir toprak

elementlerinden Gd'nin 4f durumlarının Fermi seviyesi civarında herhangi bir etkisinin gözlenmediği sonucuna varılabilir.



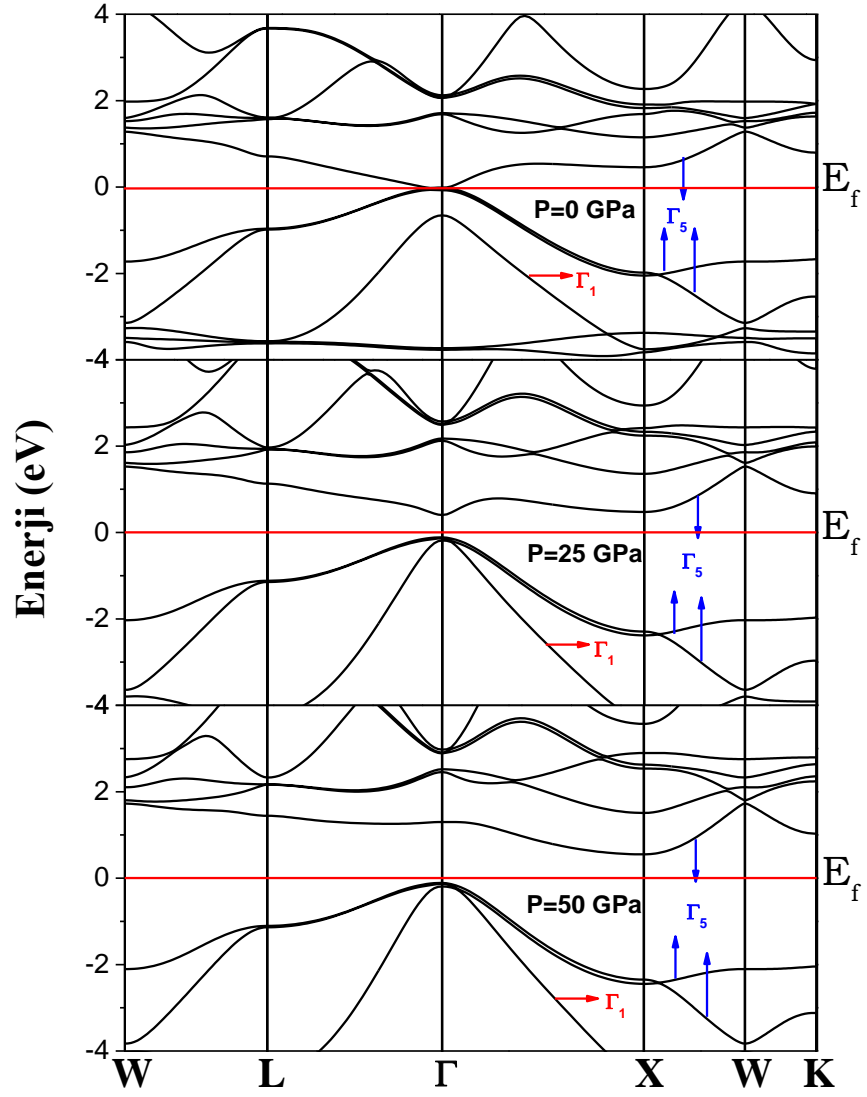
Şekil 4.2 : GdPtBi bileşiğinin P=0, 25, 50 GPa'da PW91 için bant yapısı.

GdPtBi (PBE)



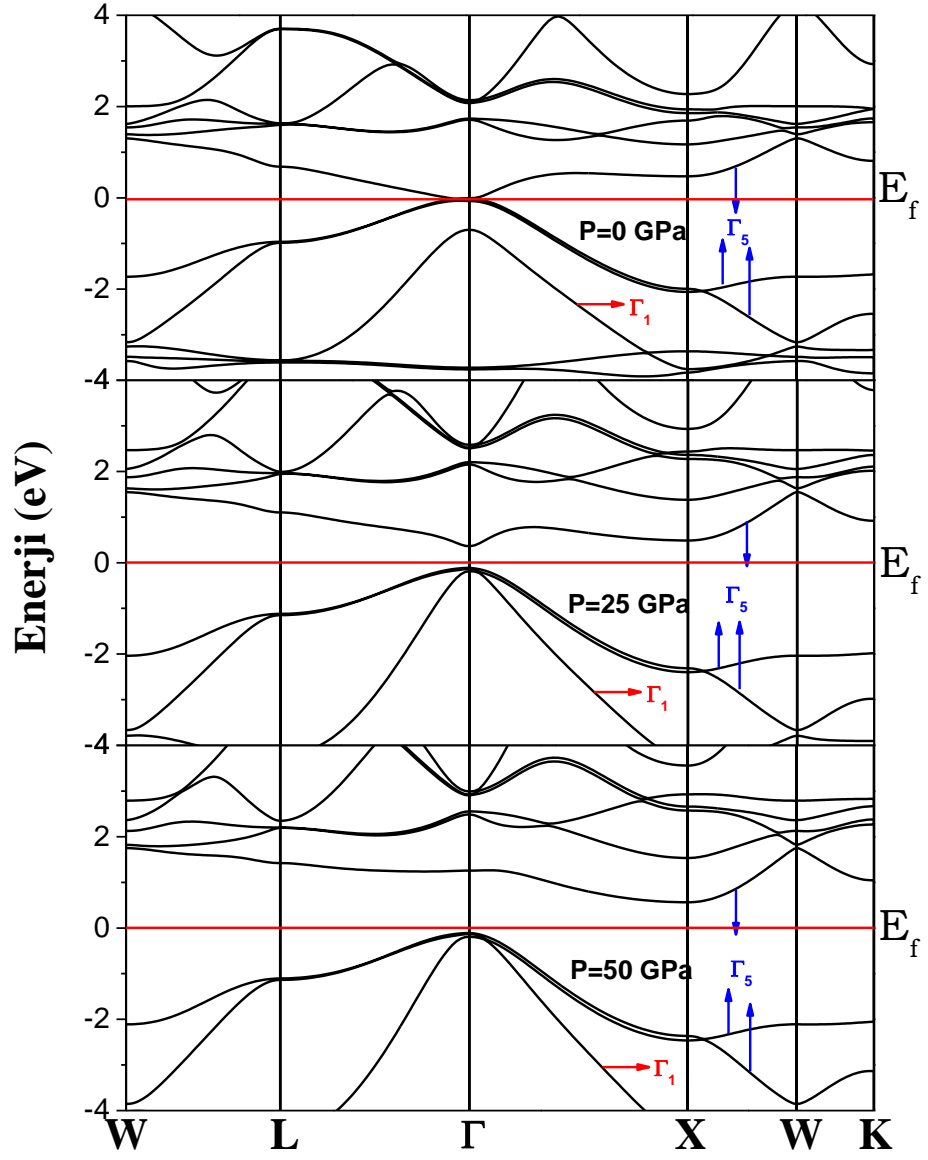
Şekil 4.3 : GdPtBi bileşiğinin P=0, 25, 50 GPa'da PBE için bant yapısı.

ScPtBi (PW91)



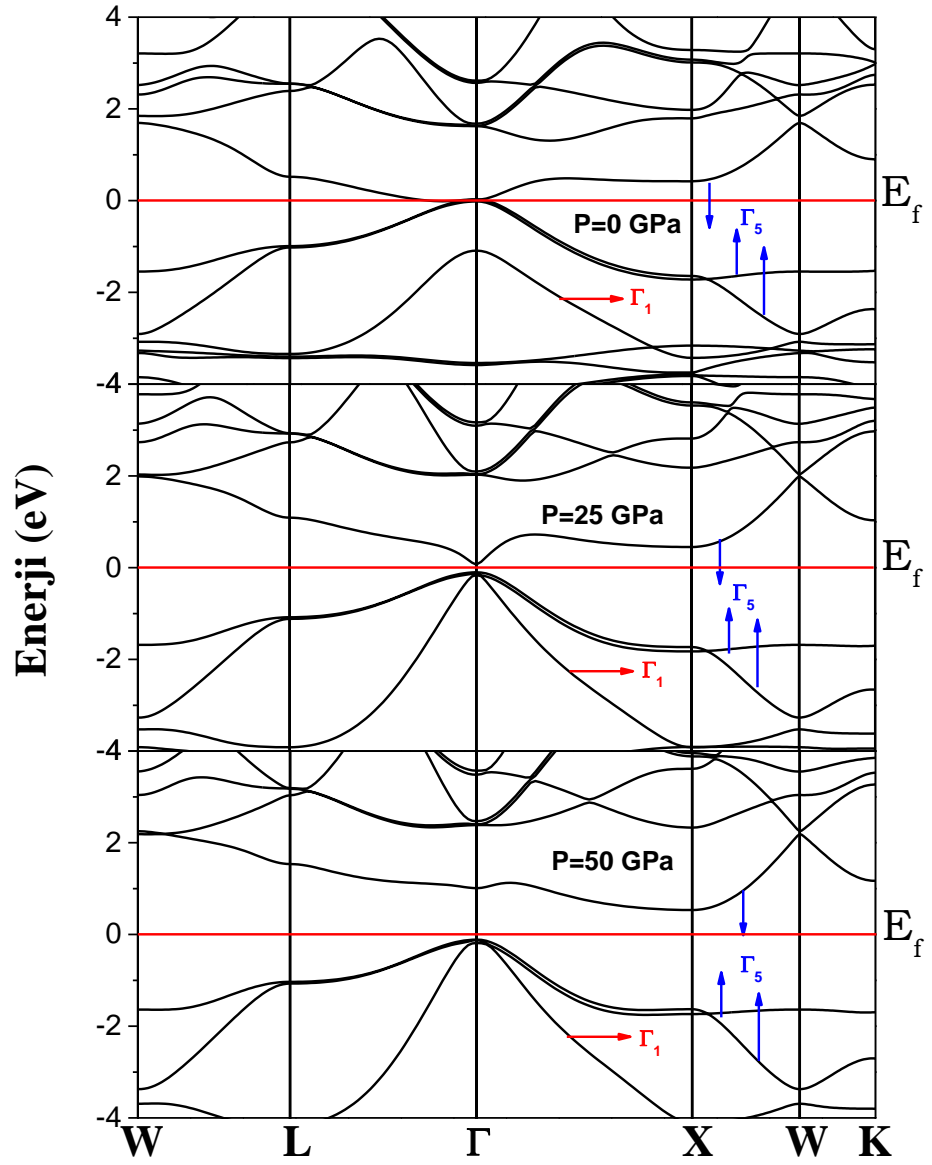
Şekil 4.4 : ScPtBi bileşiğinin P=0, 25, 50 GPa'da PW91 için bant yapısı.

ScPtBi (PBE)



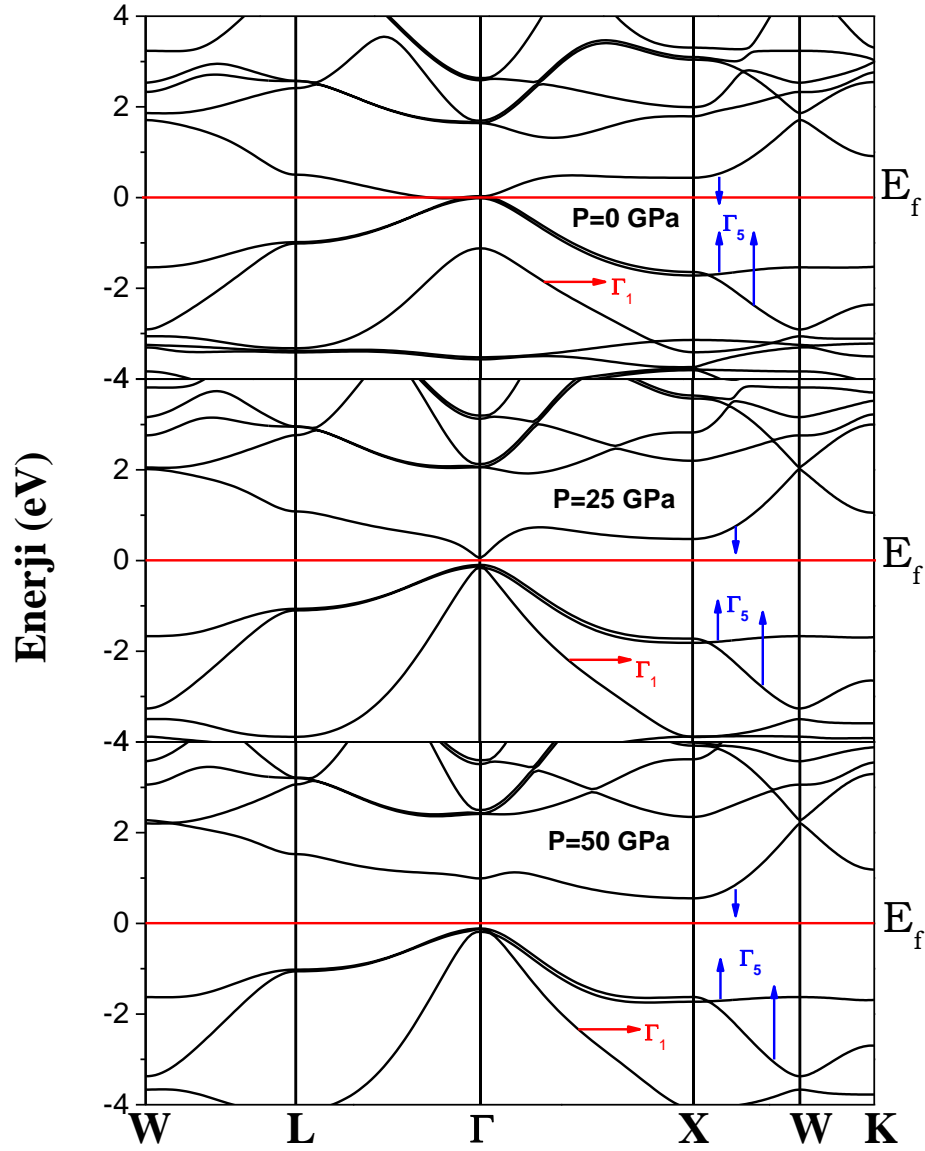
Şekil 4.5 : ScPtBi bileşiğinin P=0, 25, 50 GPa'da PBE için bant yapısı.

YPtBi (PW91)



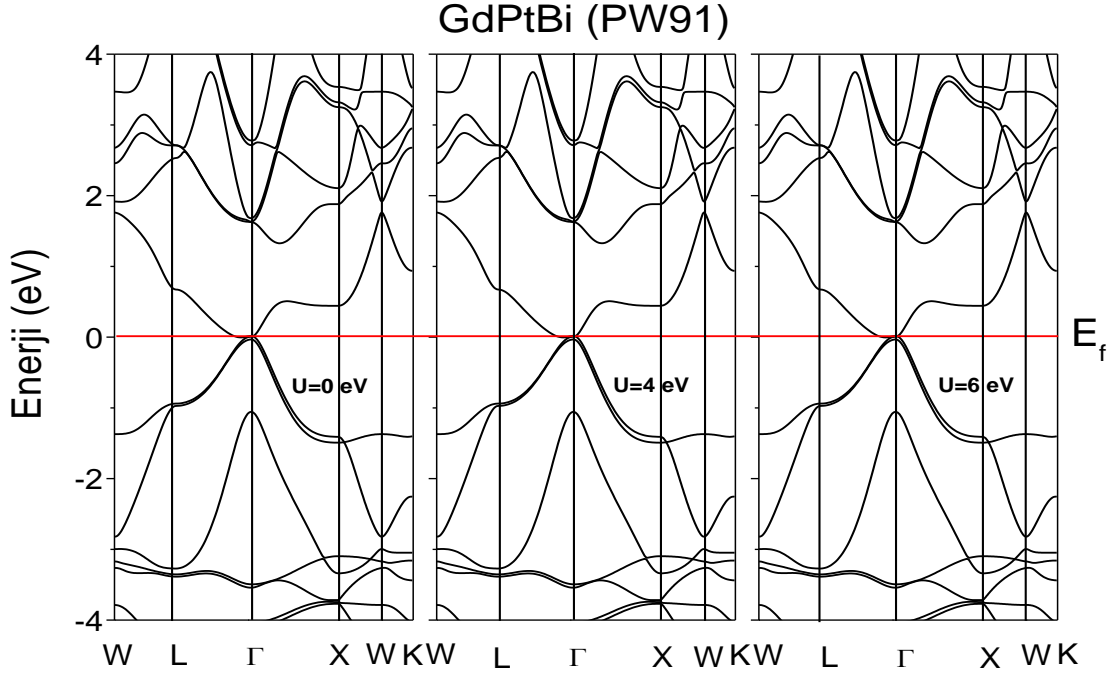
Şekil 4.6 : YPtBi bileşiğinin P=0, 25, 50 GPa'da PW91 için bant yapısı.

YPtBi (PBE)

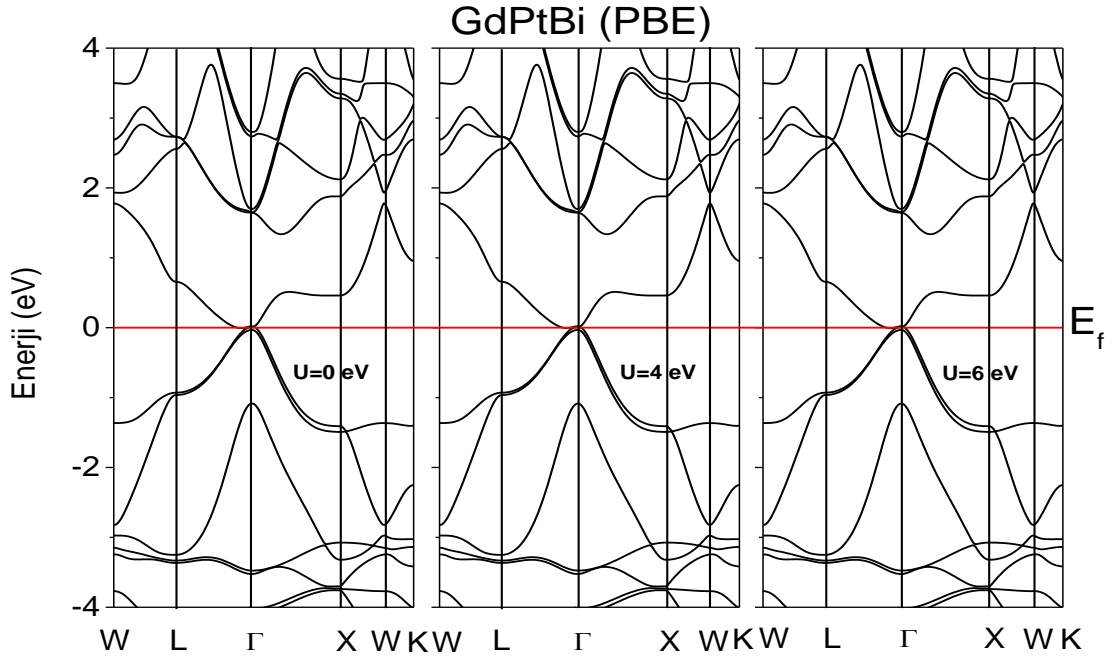


Şekil 4.7 : YPtBi bileşiğinin P=0, 25, 50 GPa'da PBE için bant yapısı.

Bu çalışmada ayrıca elektronik özellikler DFT+U yöntemi ile de araştırıldı. Bunun için, bant yapısı ve DOS hesaplamaları, GGA+U yaklaşımı altında tekrarlandı. $J=0$ eV alındı. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, GdPtBi için GGA+U ile $U=0, 4, 6$ eV için elde edilen bant yapısı grafiklerinde artan U 'a bağlı olarak herhangi bir değişiklik gözlenmedi. Hubbard potansiyeli etkisinde GdPtBi'nin yarı-metalik karakter sergilemeye devam ettiği tespit edildi.

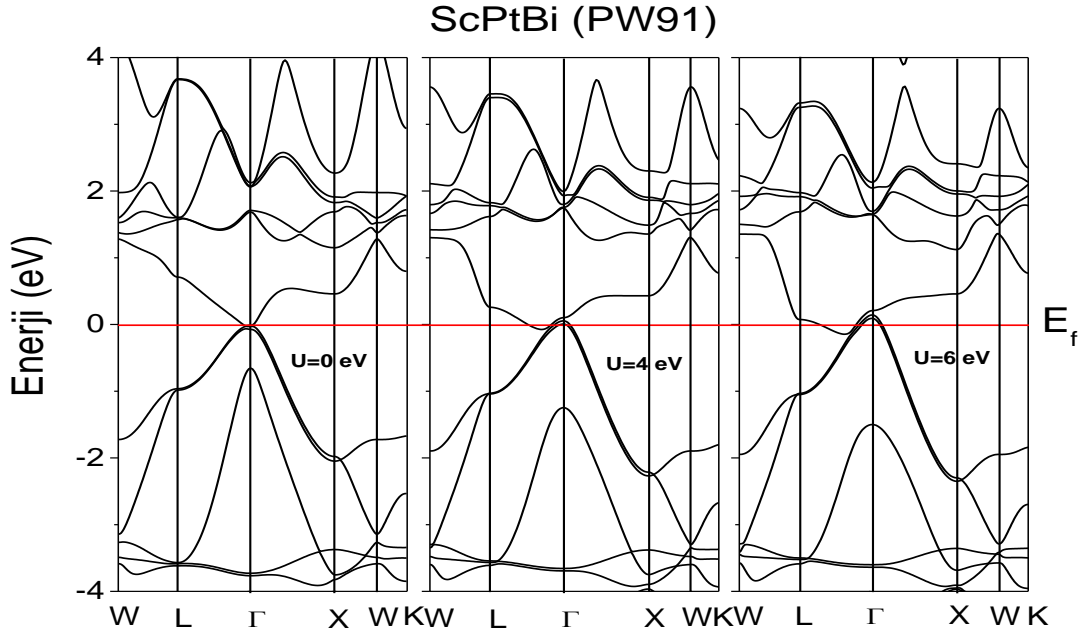


Şekil 4.8 : GdPtBi bileşiğinin GGA+U yaklaşımı altında PW91 için bant yapısı.

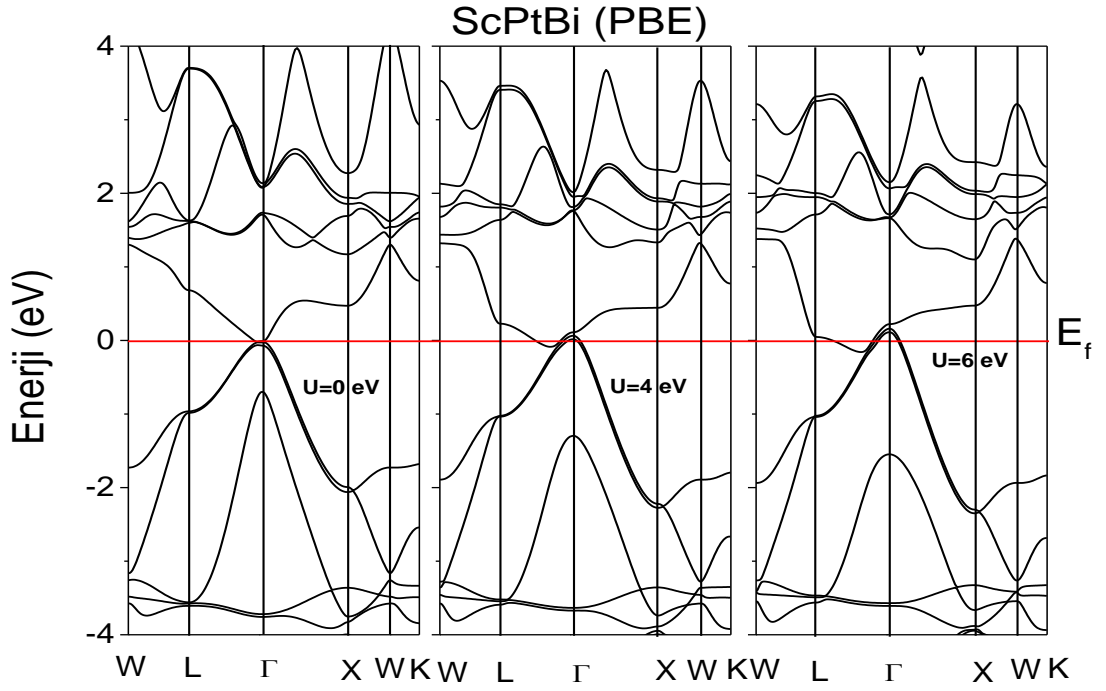


Şekil 4.9 : GdPtBi bileşiğinin GGA+U yaklaşımı altında PBE için bant yapısı.

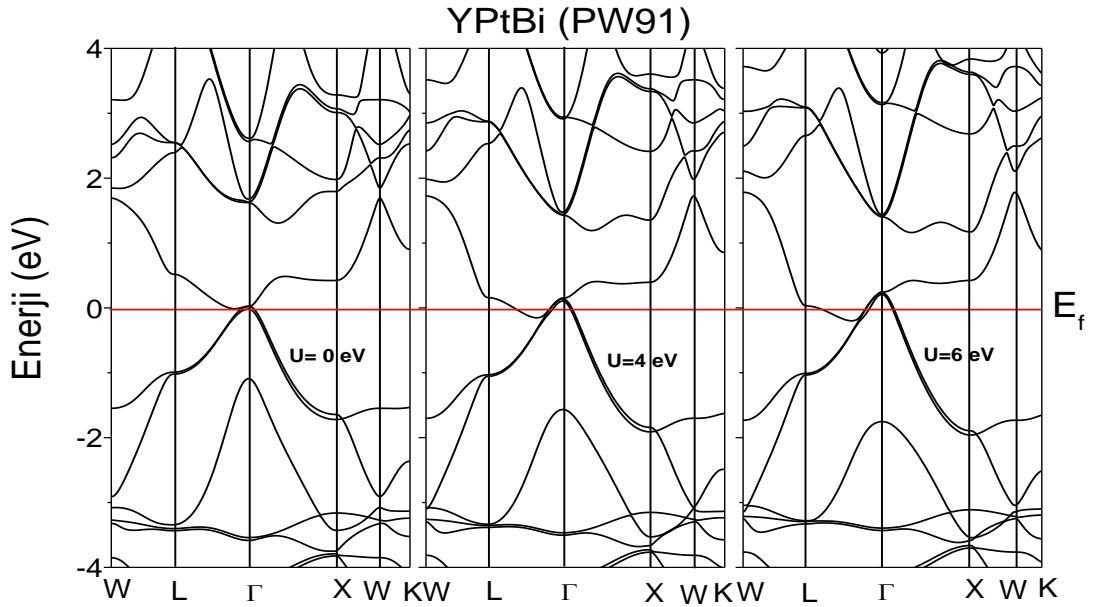
ScPtBi ve YPtBi için ise GGA+U yaklaşımı altında gerçekleştirilen bant ve DOS hesaplamalarında U'a bağlı önemli değişiklikler olduğu görüldü (bk. Şekil 4.10-Şekil 4.13). Bu bileşikler için U etkisiyle Fermi seviyesinde iletkenlik bandının enerji değerlerinin aşağıya, değerlik bandının da yukarıya doğru kaydığı görüldü. Dolayısıyla Fermi seviyesinde artan bantlar nedeniyle ScPtBi ve YPtBi'nin artan U ile metalik hale geldiği belirlendi.



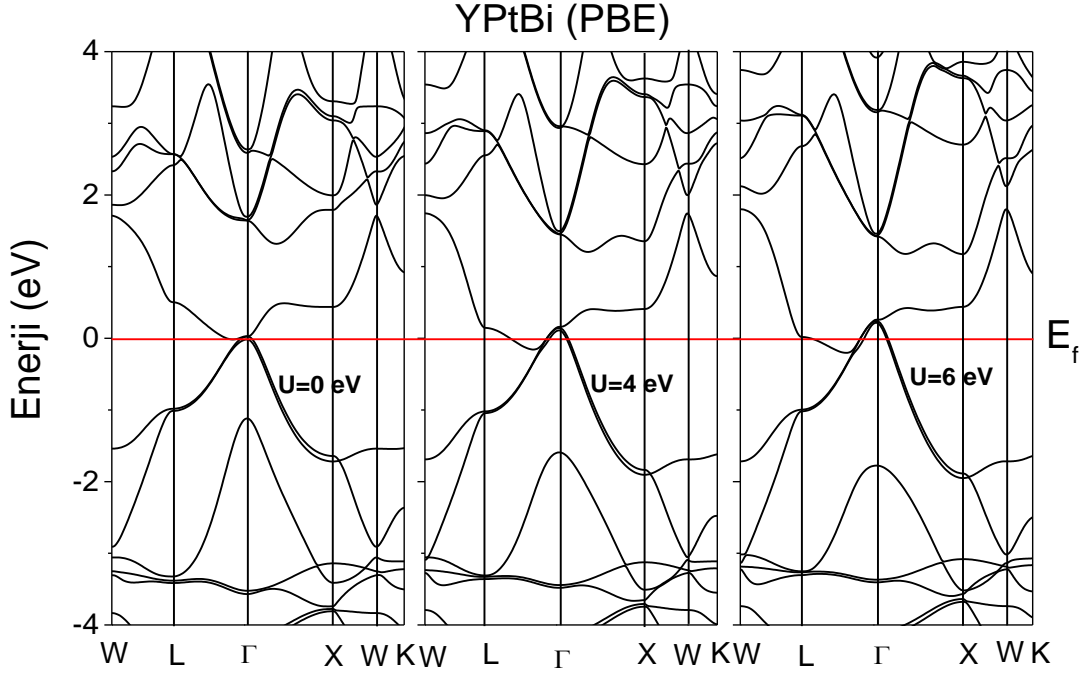
Şekil 4.10 : ScPtBi bileşiğinin GGA+U yaklaşımı altında PW91 için bant yapısı.



Şekil 4.11 : ScPtBi bileşiğinin GGA+U yaklaşımı altında PBE için bant yapısı.

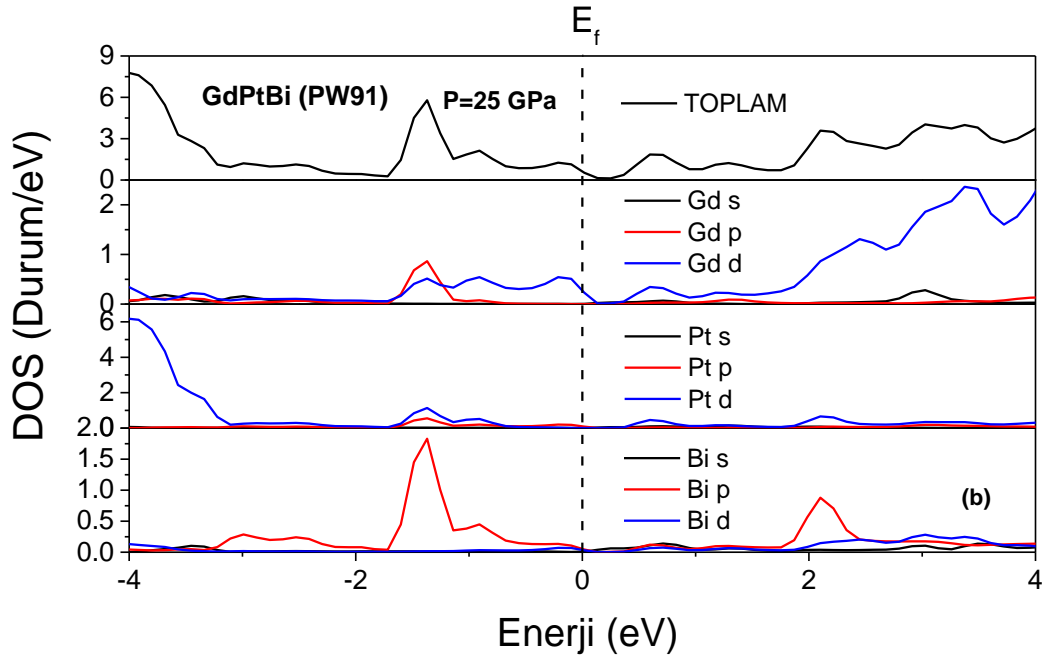
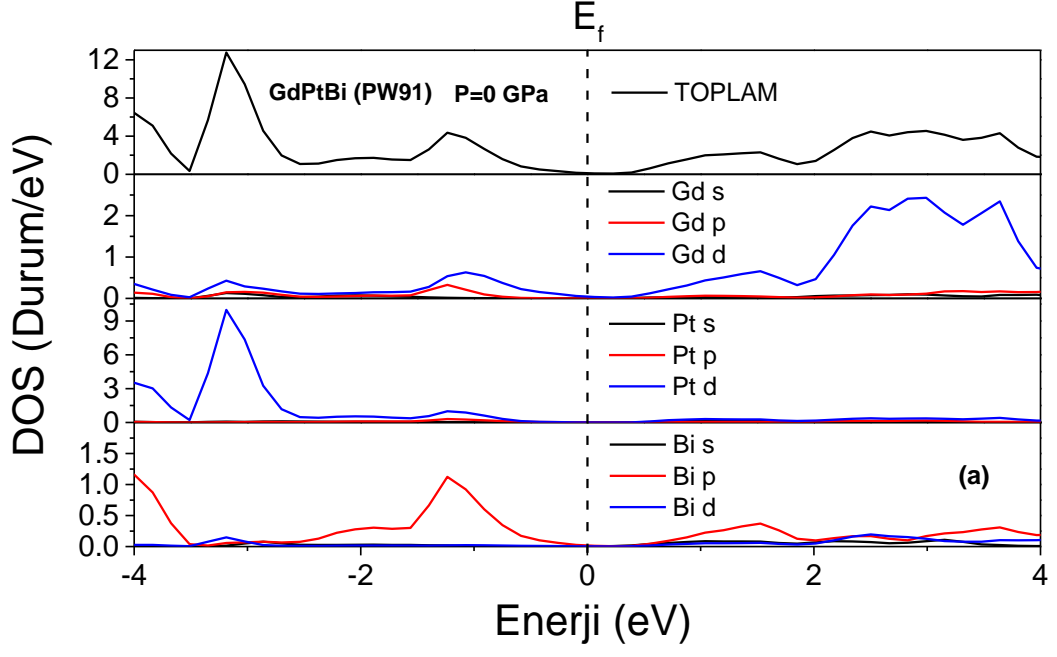


Şekil 4.12 : YPtBi bileşiğinin GGA+U yaklaşımı altında PW91 için bant yapısı.

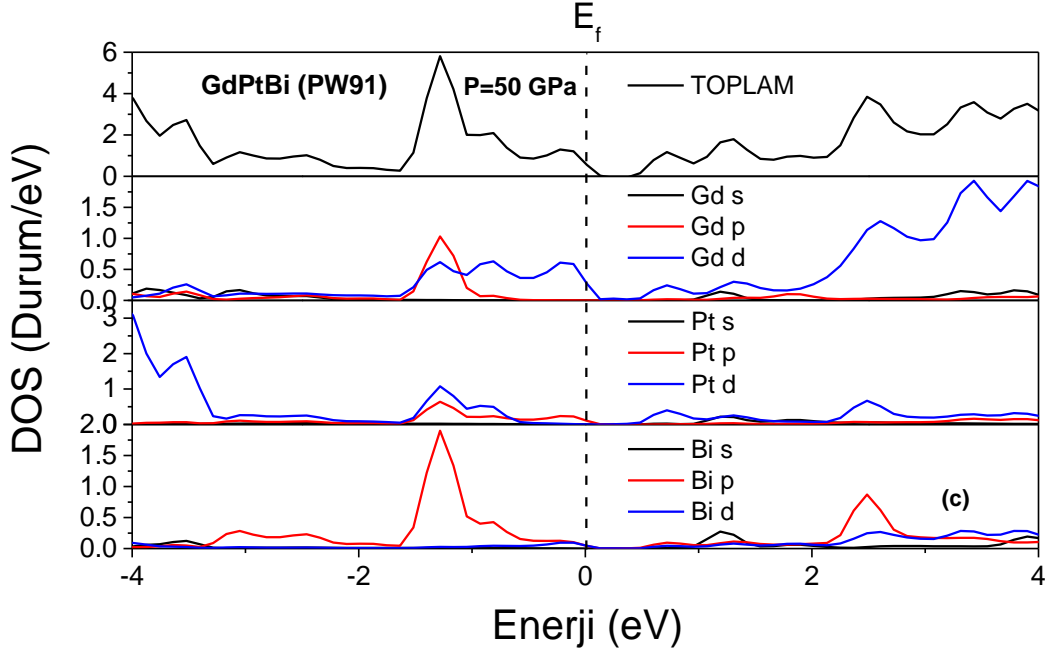


Şekil 4.13 : YPtBi bileşiğinin GGA+U yaklaşımı altında PBE için bant yapısı.

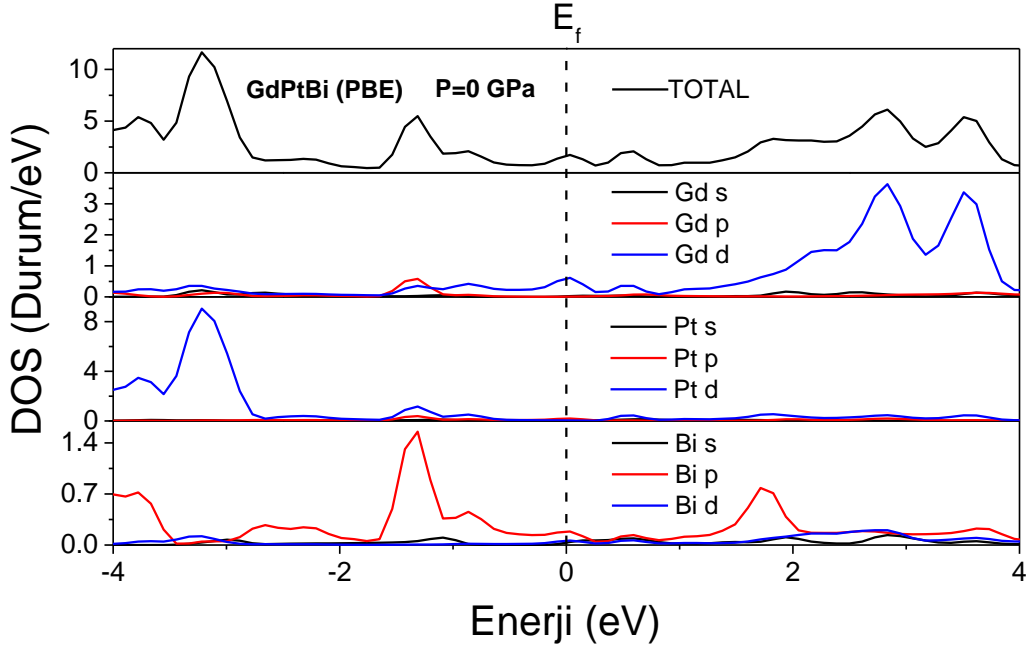
XPtBi (X=Gd, Sc, Y) bileşikleri için 0, 25 ve 50 GPa basınçlarda TDOS ve PDOS grafikleri incelendiğinde (bk. Şekil 4.14-Şekil 4.19) artan basınç ile bileşiklerin DOS'a katkılarında, önemli herhangi bir değişiklik gözlemlenmedi. P=0,25,50 GPa'da, TDOS'da pozitif enerji bölgesinde tüm bileşiklerin d orbitallerinin en yüksek katkıda bulunduğu belirlendi. PDOS'da 0 GPa basınç altında, tüm bileşikler için -3 eV civarında Pt-d, -2-0 eV aralığında ise Bi-p orbitalleri baskındır. XPtBi (X=Gd, Sc, Y) için çizilen grafiklerde 0-4 eV aralığında Bi atomunun s, p ve d orbitalleri arasında hibritleşme görülmektedir. Artan basınçla bant aralığı olduğundan piklerde kayma gözlenmiştir.



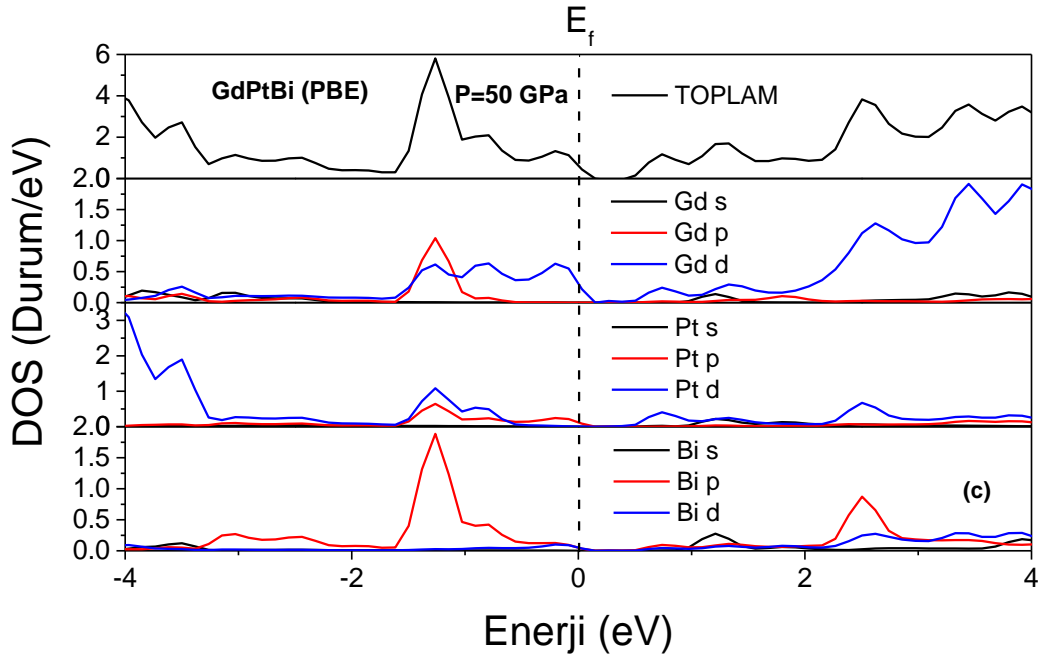
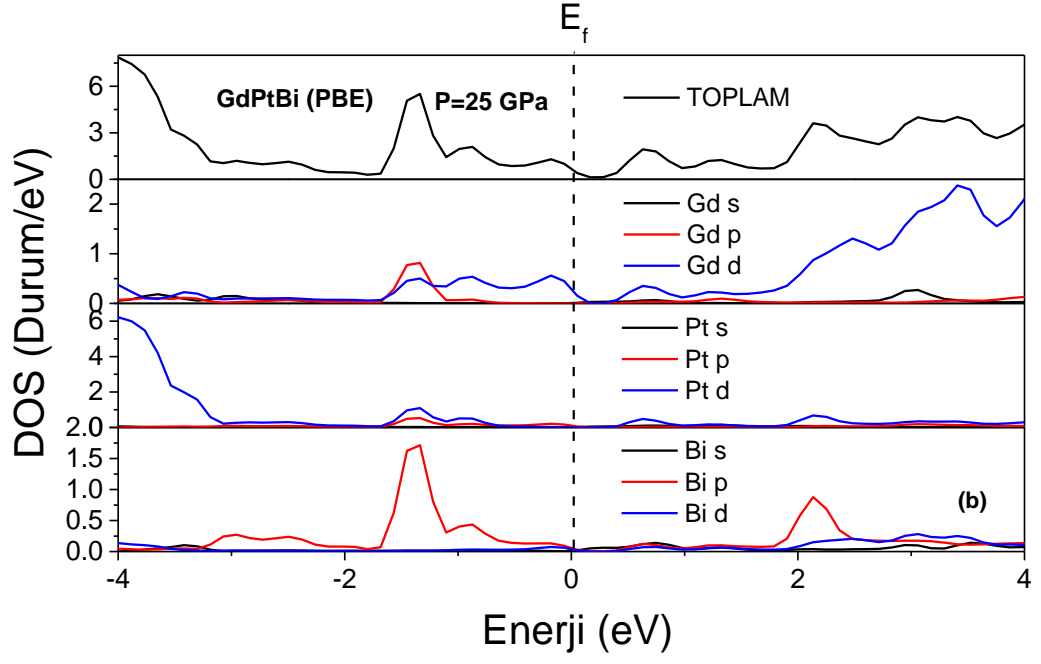
Şekil 4.14 : GdPtBi bileşiğinin PW91 için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.



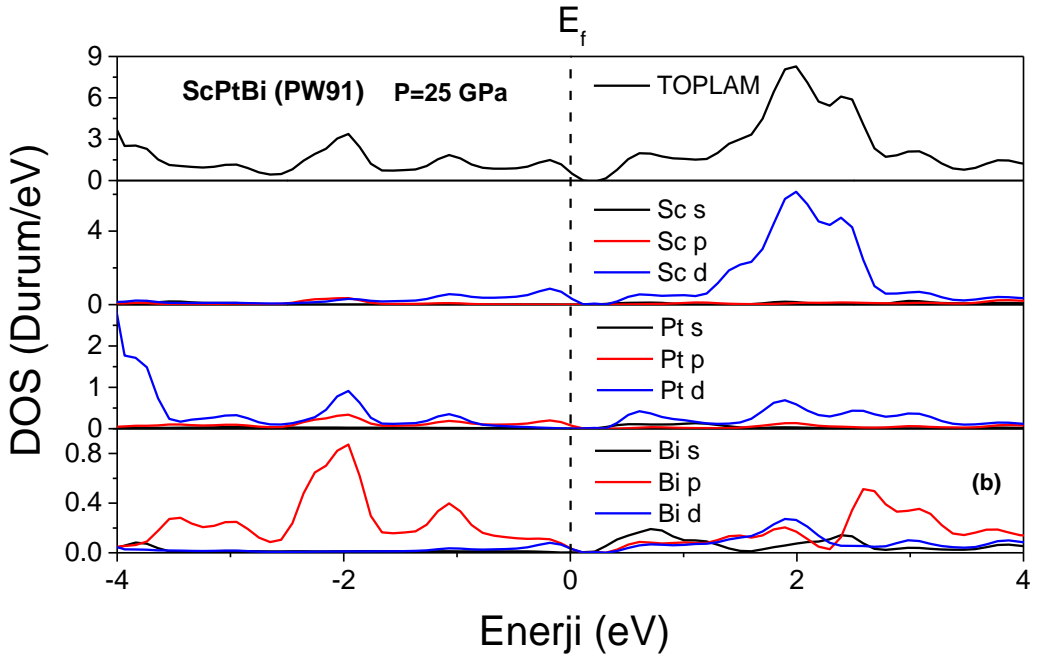
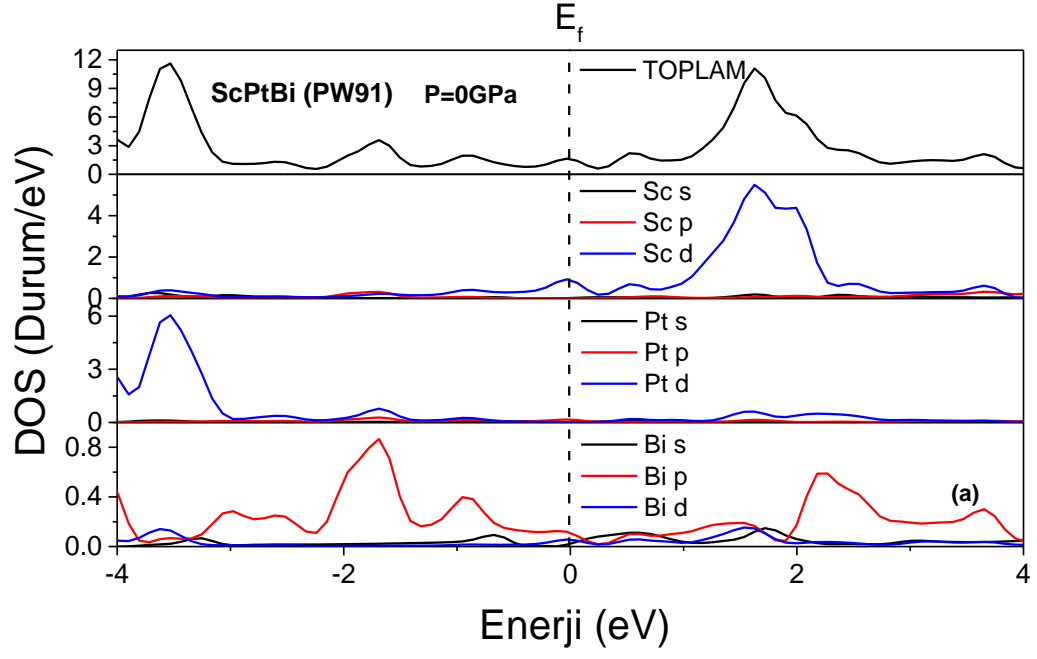
Şekil 4.14 (Devam) : GdPtBi bileşiğinin PW91 için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.



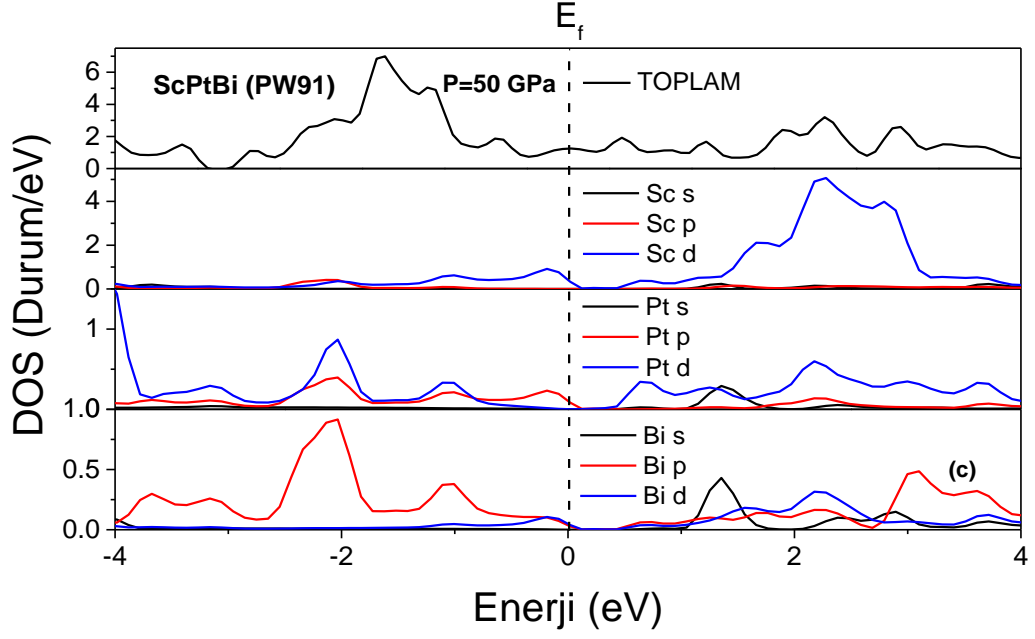
Şekil 4.15 : GdPtBi bileşiğinin PBE için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.



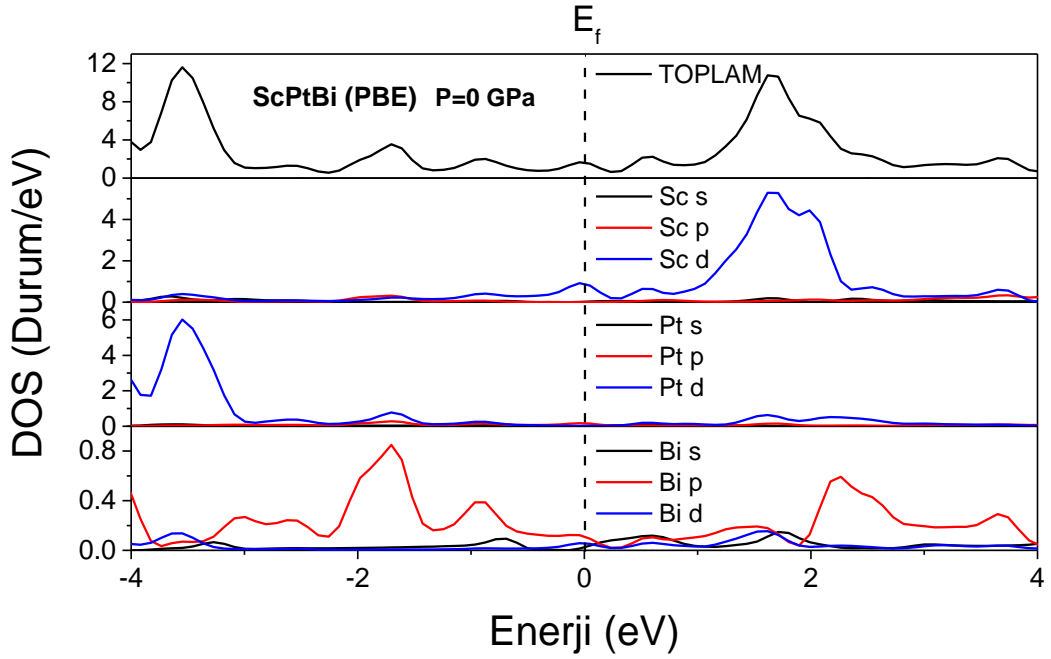
Şekil 4.15 (Devam) : GdPtBi bileşiğinin PBE için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.



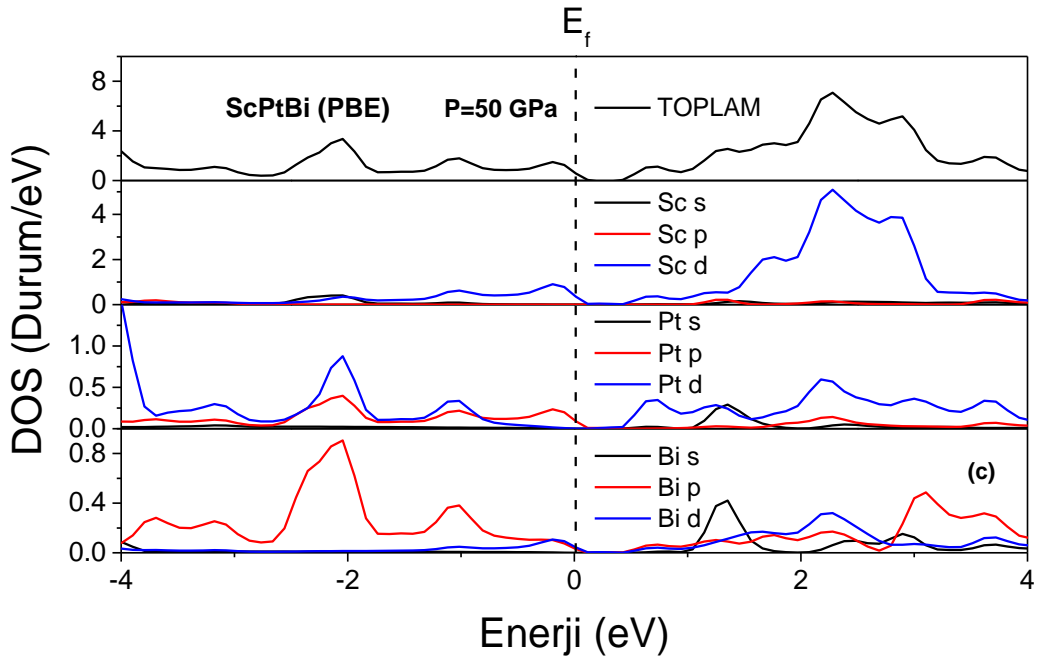
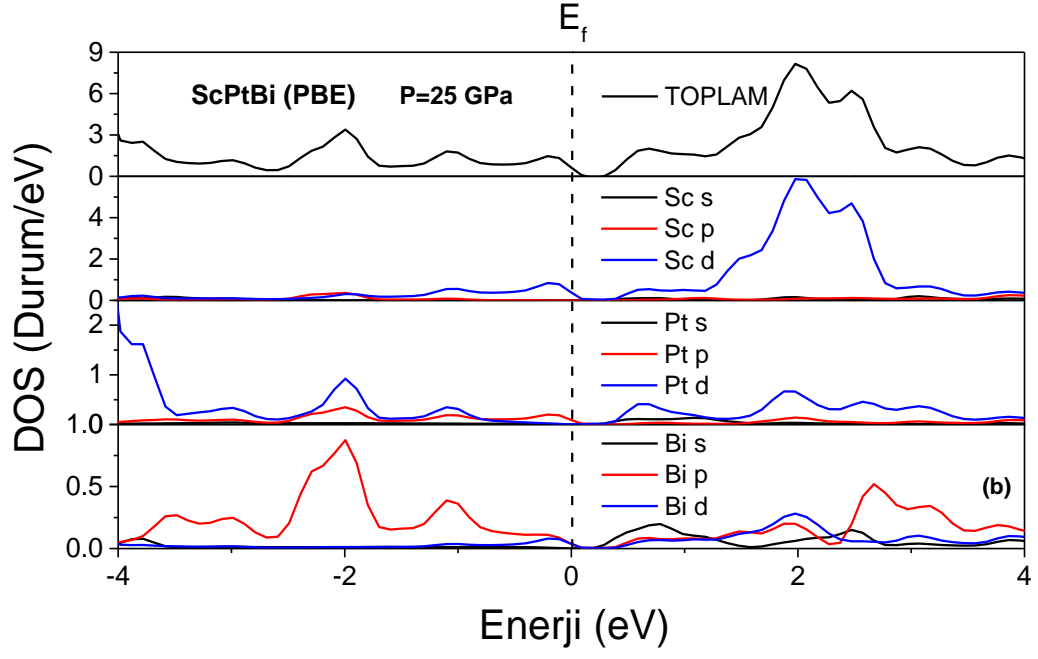
Şekil 4.16 : ScPtBi bileşiğinin PW91 için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.



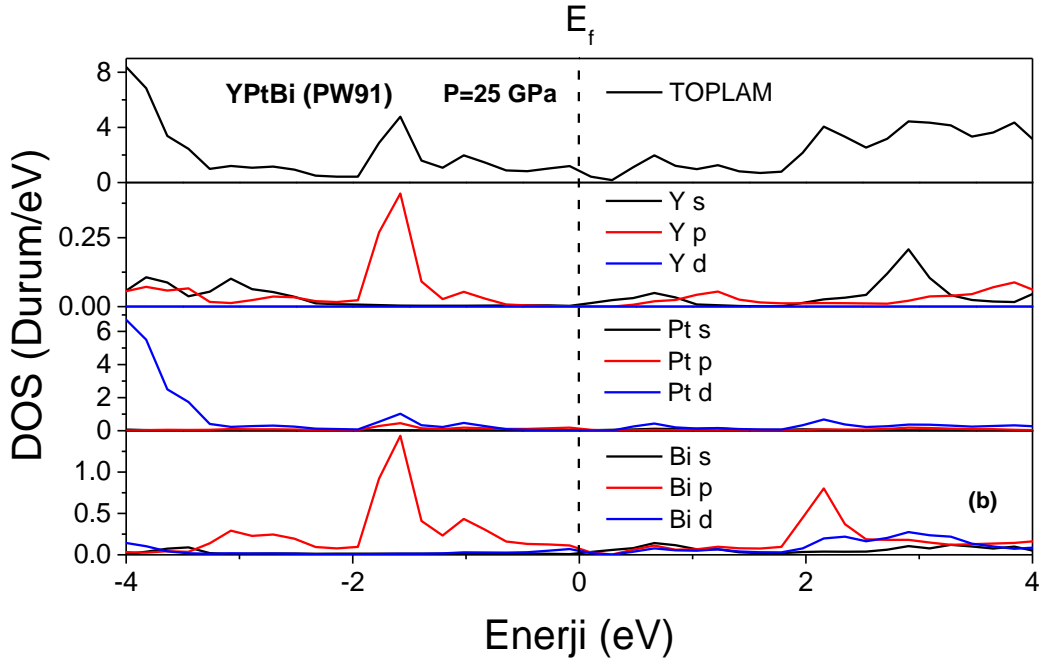
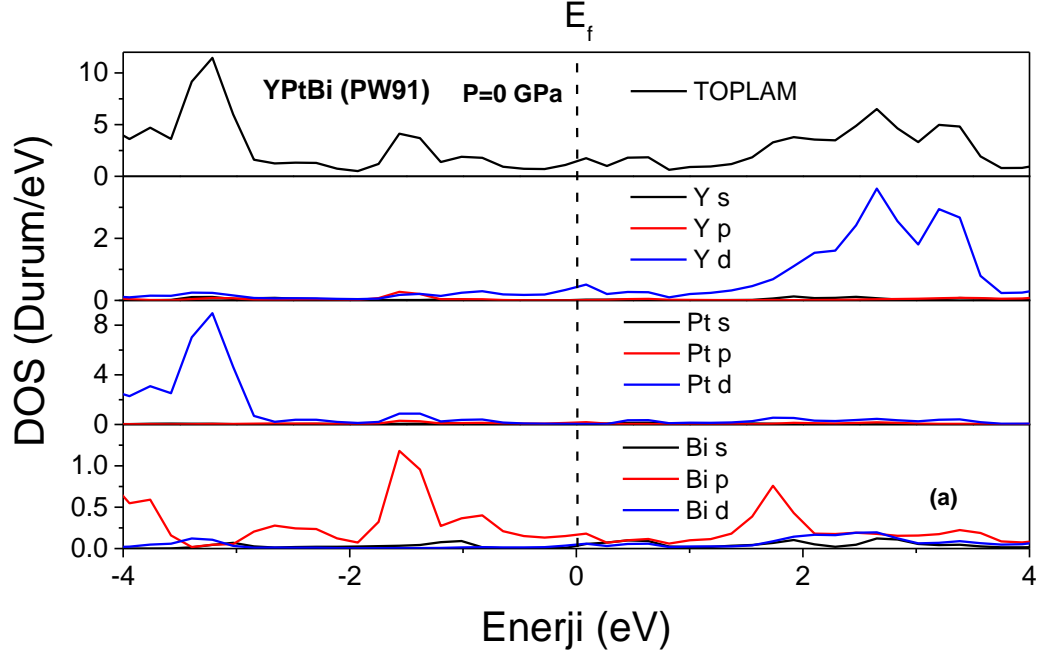
Şekil 4.16 (Devam) : ScPtBi bileşiğinin PW91 için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.



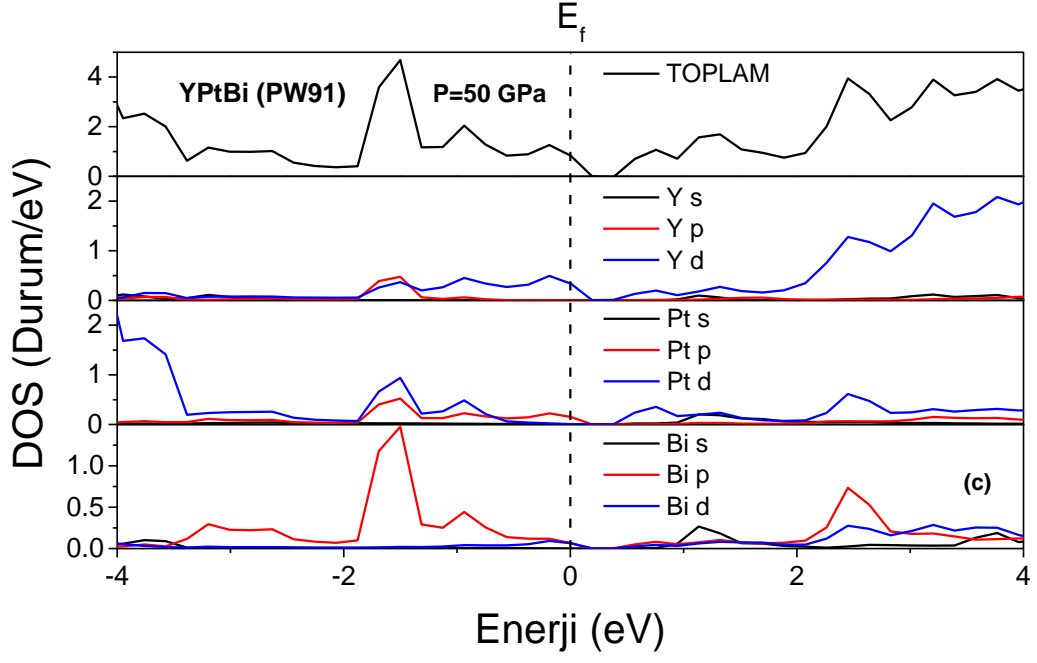
Şekil 4.17 : ScPtBi bileşiğinin PBE için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.



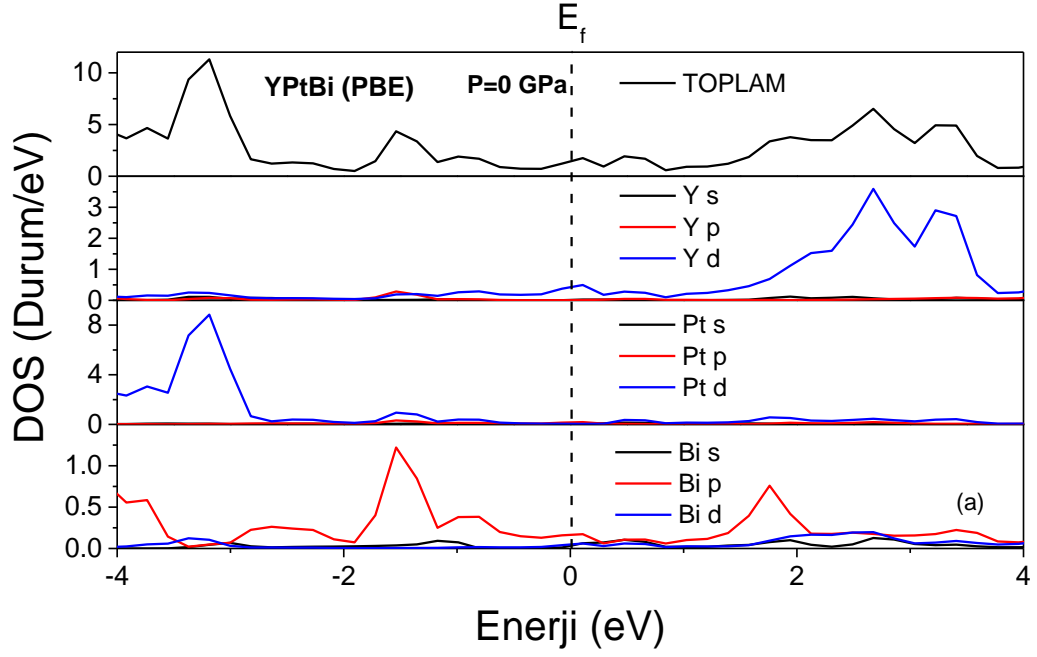
Şekil 4.17 (Devam) : ScPtBi bileşiğinin PBE için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.



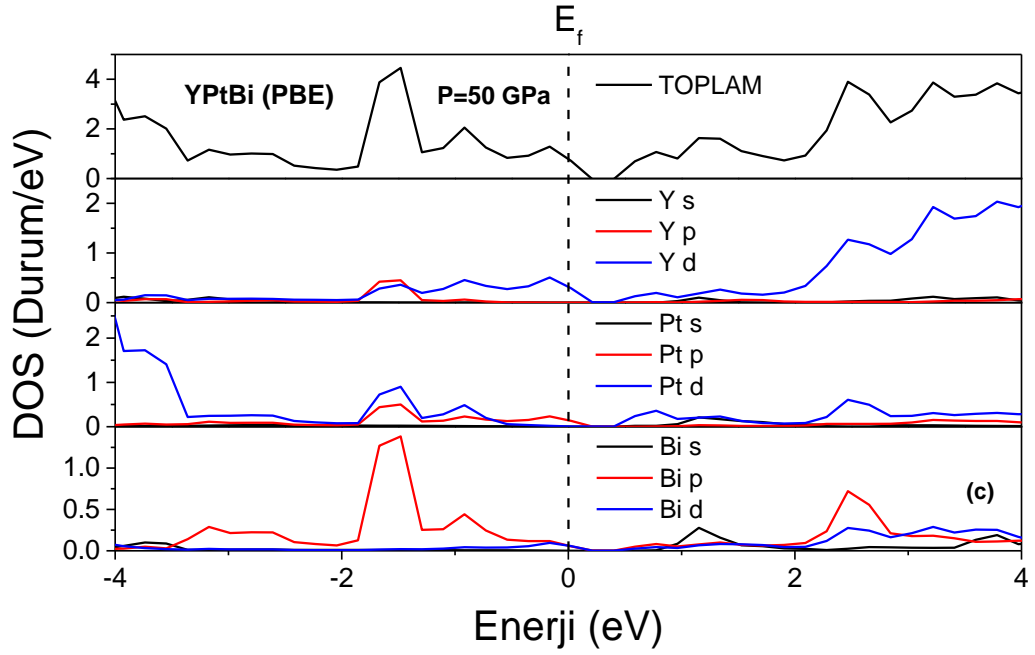
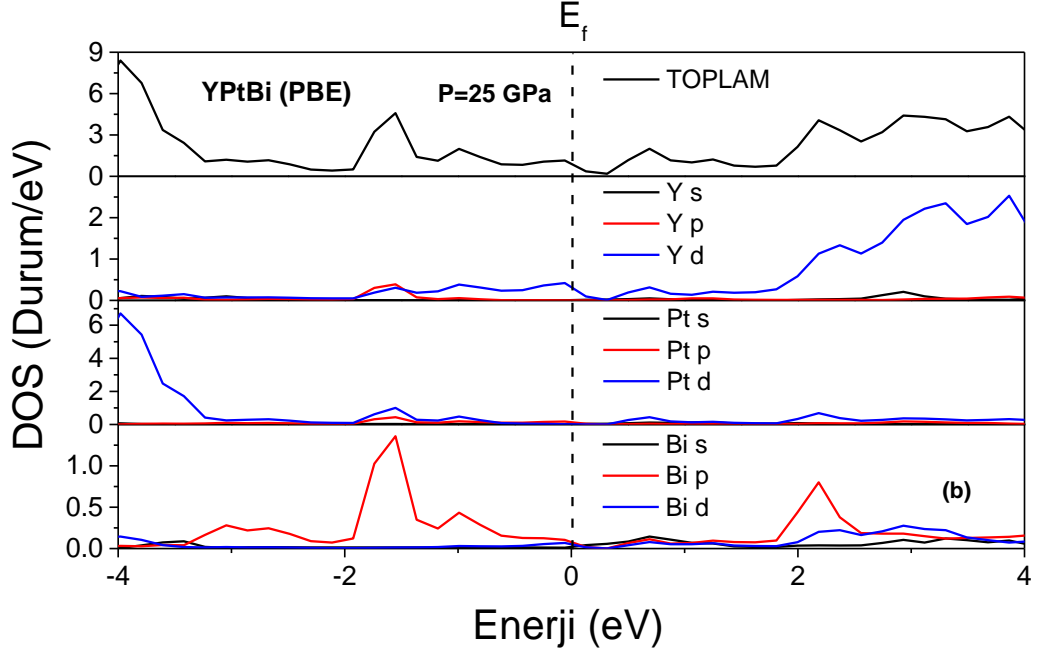
Şekil 4.18 : YPtBi bileşiğinin PW91 için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.



Şekil 4.18 (Devam) : YPtBi bileşiğinin PW91 için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.



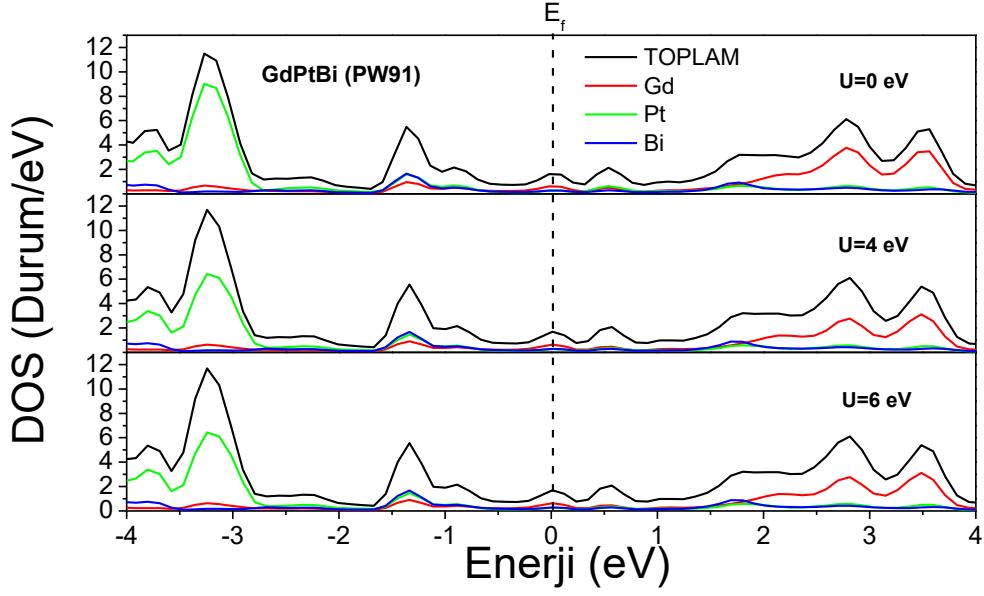
Şekil 4.19 : YPtBi bileşiğinin PBE için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.



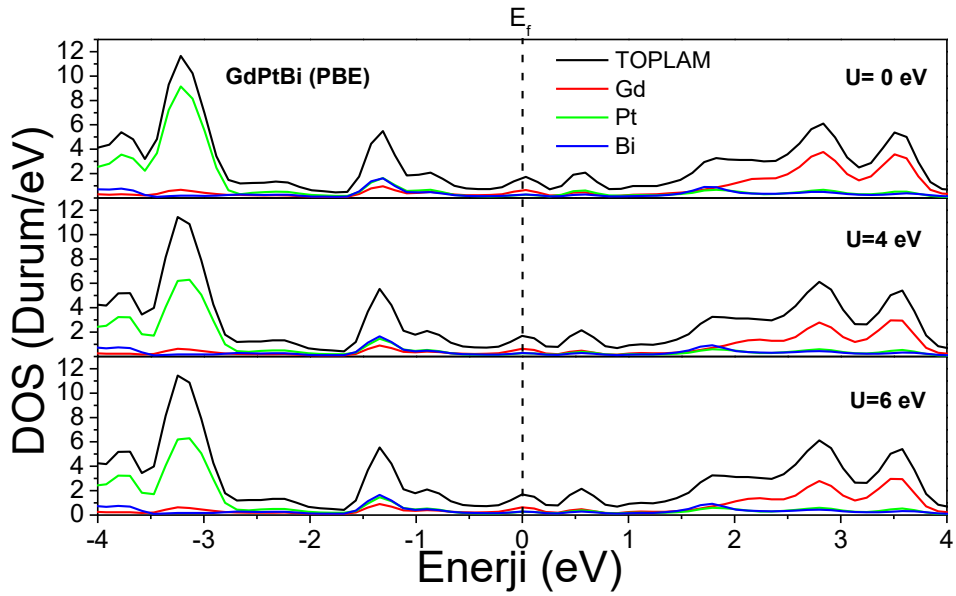
Şekil 4.19 (Devam) : YPtBi bileşiğinin PBE için P=0,25,50 GPa'da DOS grafikleri.

DFT+U yöntemi ile hesaplanan TDOS ve atom başına düşen DOS grafikleri Şekil 4.20-4.25'de görülmektedir. Tüm bileşiklere ait sonuçlar incelendiğinde pozitif enerji bölgesinde TDOS'a olan katkının daha çok Gd, Sc ve Y atomlarından kaynaklandığı açıktır. -3 ve -4 eV aralığında ise Pt atomundan gelen katkının baskın olduğu görülmektedir. GdPtBi için U'nun herhangi bir değişikliğe yol açmadığı

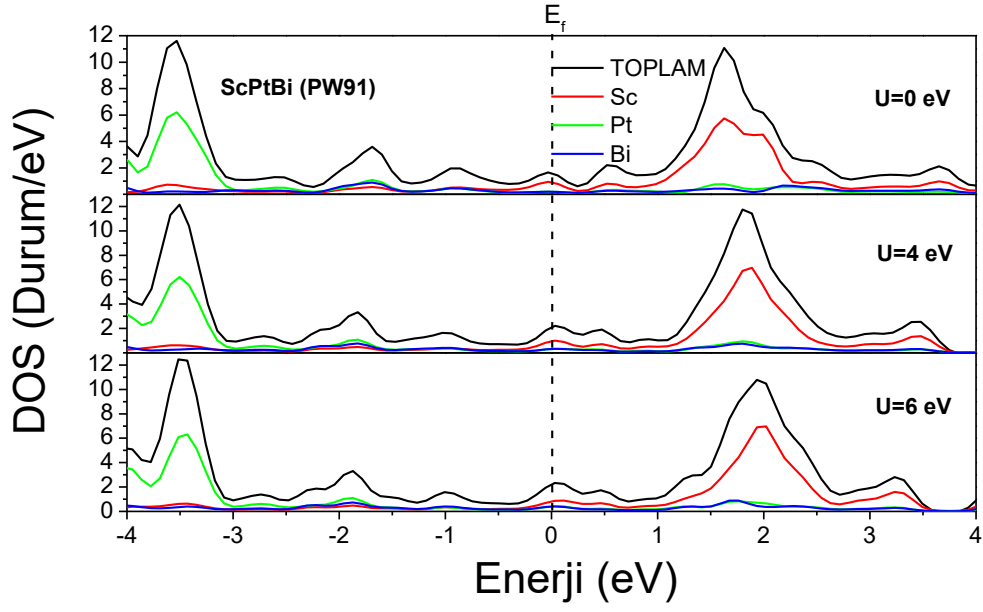
belirlenmiştir. ScPtBi ve YPtBi bileşiklerinde ise U 'nun Fermi enerji seviyesi civarında değişikliğe neden olduğu artan DOS sayısı ile de DOS grafiklerinden de görülmektedir.



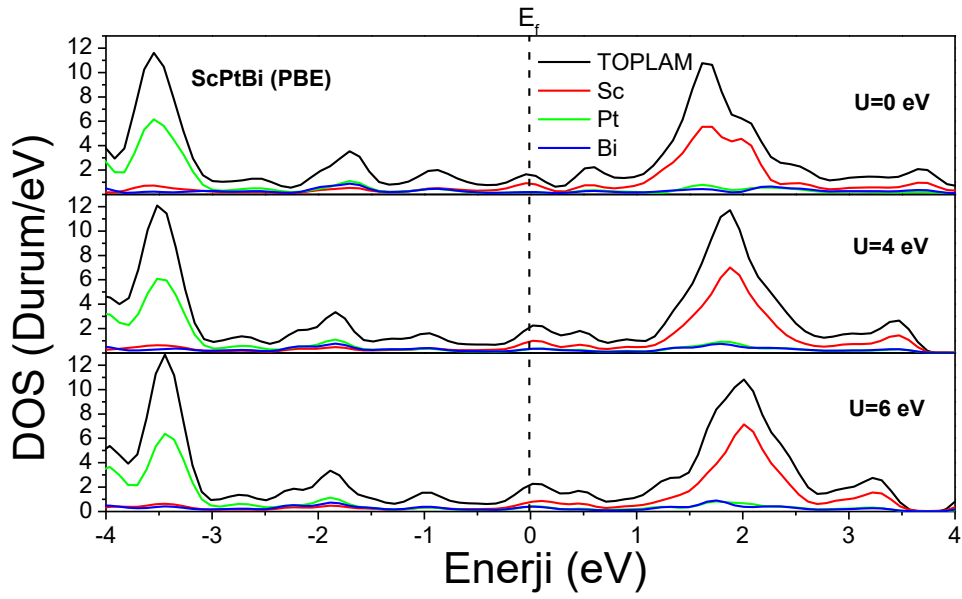
Şekil 4.20 : GdPtBi bileşiğinin PW91 için DFT+U DOS grafiği.



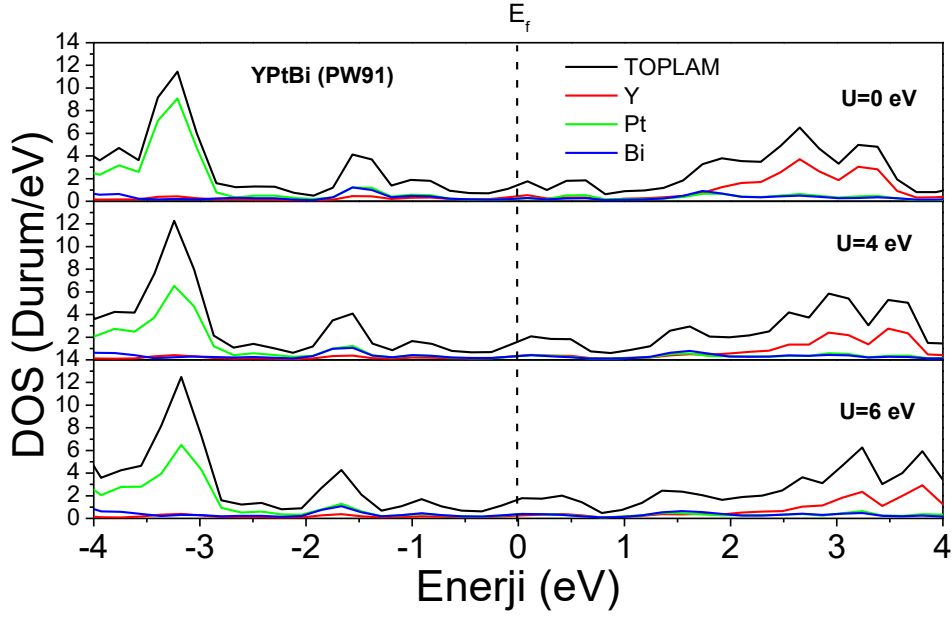
Şekil 4.21 : GdPtBi bileşiğinin PBE için DFT+U DOS grafiği.



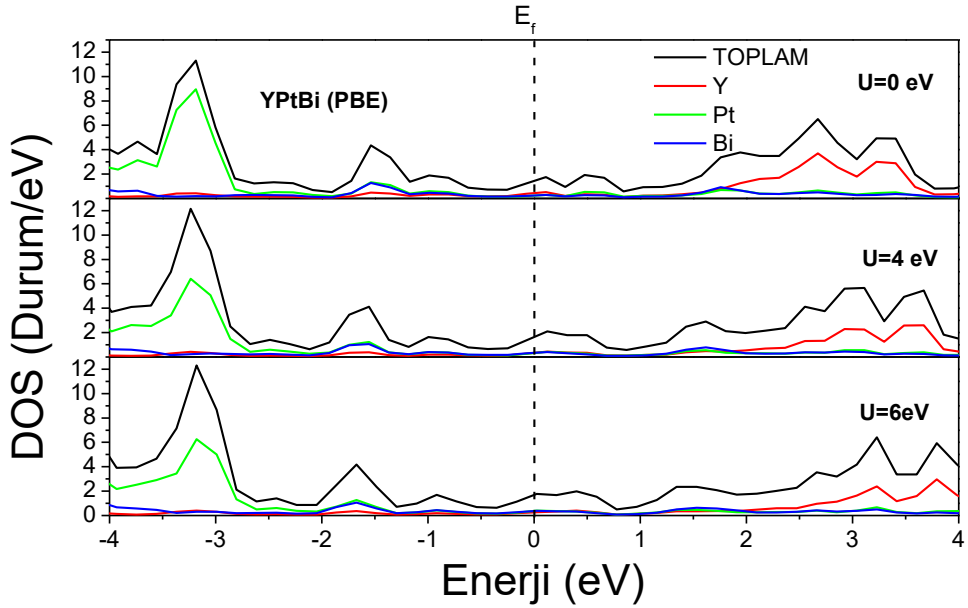
Şekil 4.22 : ScPtBi bileşiğinin PW91 için DFT+U DOS grafiği.



Şekil 4.23 : ScPtBi bileşiğinin PBE için DFT+U DOS grafiği.



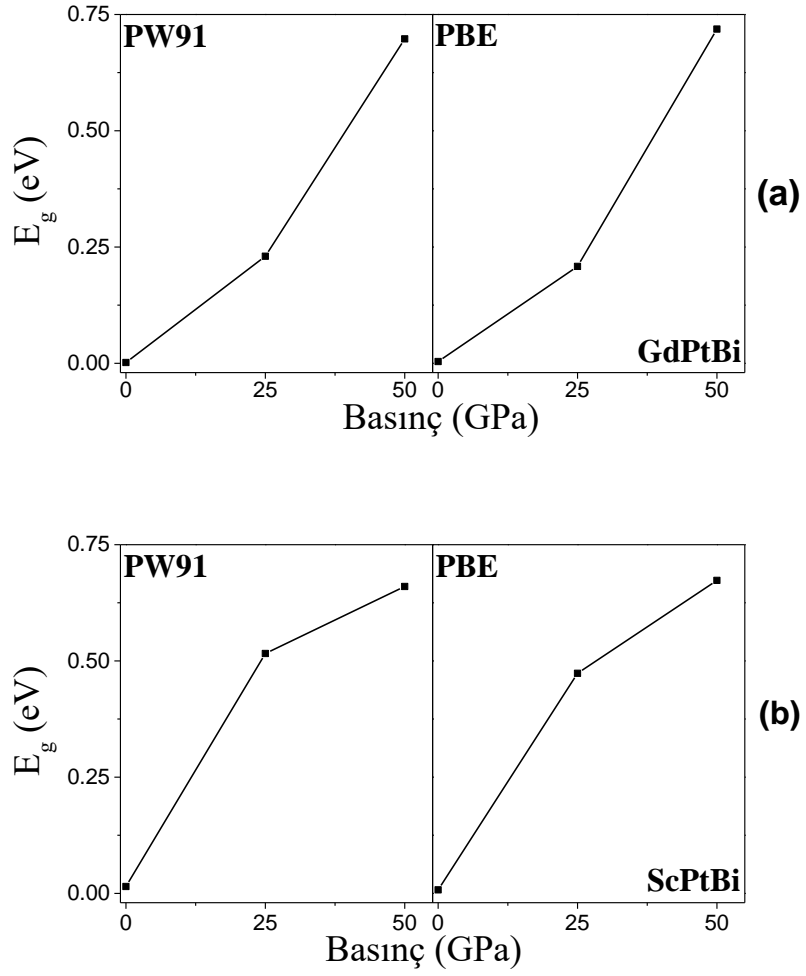
Şekil 4.24 : YPtBi bileşiğinin PW91 için DFT+U DOS grafiği.



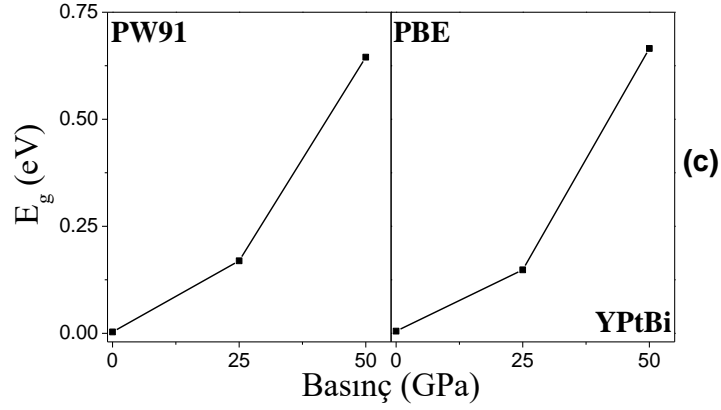
Şekil 4.25 : YPtBi bileşiğinin PBE için DFT+U DOS grafiği.

Bant aralığının basınç ile değişimi incelendi. PW91 ile XPtBi (X=Gd, Sc, Y) bileşikleri için 25 ve 50 GPa'da sırasıyla E_g değerleri 0,230; 0,515; 0,169 eV ve 0,697; 0,660; 0,645 eV olarak bulundu. Diğer taraftan PBE için aynı basınçlarda E_g değerleri sırasıyla 0,208; 0,473; 0,148 eV ve 0,718; 0,673; 0,665 eV şeklinde hesaplandı. E_g 'nin artan basınç ile birlikte arttığı görüldü ve Şekil 4.11'de verildi. 25 GPa'da en hafif

malzeme ScPtBi'nin bant aralığının en fazla değiştiği görüldü. GdPtBi ve YPtBi bileşiklerinin ise birbirlerine daha yakın sonuçlar verdiği belirlendi.



Şekil 4.26 : (a) GdPtBi, (b) ScPtBi, (c) YPtBi bileşiklerinde basınçla bant aralığının değişimi.



Şekil 4.26 (Devam) : (a) GdPtBi, (b) ScPtBi, (c) YPtBi bileşiklerinde basınçla bant aralığının değişimi.

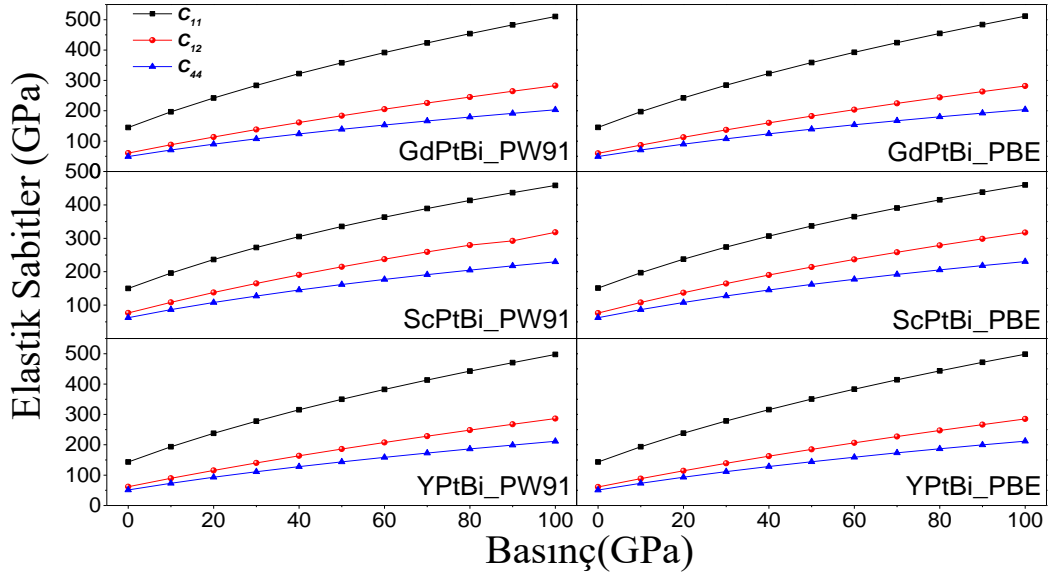
4.3 Elastik sabitler ve Özellikler

Bu çalışmada her bileşik için PW91 ve PBE fonksiyonelleri kullanılarak farklı basınçlardaki elastik sabitler zor-zorlanma bağıntıları [88] ile Bölüm 3'de açıklandığı gibi hesaplandı. XPtBi (X= Gd, Sc, Y) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler Tablo 4.2'de listelendi. Kullanılan PW91 ve PBE fonksiyonelleri ile 0 GPa basınçta bulunan sonuçlar, kübik yapılar için Born kararlılık ölçütlerini: $C_{11}>0$, $C_{12}>0$, $C_{44}>0$, $C_{11}+2C_{12}>0$ $C_{11}-C_{12}>0$ [107] sağlamaktadır. Dolayısıyla XPtBi (X= Gd, Sc, Y) mekanik karardır. Her iki fonksiyonel için hesaplanan sonuçlar birbiriyle oldukça uyumludur.

$C_{12}-C_{44}=P_C$ değeri Cauchy basıncı olarak adlandırılır. Pettifor [108] ve Johnson'a [109] göre malzemelerin süneklik ve kırılmalık özelliklerini açıklamakta kullanılabilen kübik metaller ve bileşiklerdeki atomik bağların açısallı karakteri Cauchy basıncı ile tanımlanabilir. P_C metalik yönlü olmayan bağlanma için pozitif, açısallı karaktere sahip yönlü bağlanma için de negatiftir. Malzeme sünek ise P_C pozitif, kırılmalık ise P_C negatiftir. Tablo 4.2'de listelendiği gibi, hesaplanan tüm P_C değerleri pozitif olduğundan malzemeler sünek karakterdedir. Elastik sabiti değerlerinin basınca bağlı değişimi Şekil 4.27'de çizildi. Artan basınç ile C_{ij} değerlerinin arttığı ve Born kararlılık ölçütleri [107] ile uyumluluğu sürdürdüğü görüldü. Bu sonuç, malzemelerin basınç altında mekanik kararlılığını koruduğunu gösterir.

Tablo 4.2 : XPtBi(X= Gd, Sc, Y) bileşiklerinin 0 GPa basınçta elastik sabit sonuçları (C_{ij} (GPa)) ve Cauchy basıncı (P_c (GPa)).

Malzeme	Fonksiyonel	Kaynak	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12}-C_{44}(P_c)$
GdPtBi			145,047	60,651	49,509	11,141
ScPtBi	PW91		150,012	76,479	62,402	14,077
YPtBi			143,336	61,872	51,123	10,748
GdPtBi		Bu çalışma	145,174	59,776	49,453	10,323
ScPtBi	PBE		150,840	76,060	62,425	13,635
YPtBi			143,441	61,008	51,030	9,978



Şekil 4.27 : Elastik Sabitlerin basınç altında değişimi.

Elastik sabitlerin basınca göre birinci türevi, elastik sabitlerin basınca karşı duyarlılığı hakkında bilgi verir. Tablo 4.3'te elastik sabitlerin basınca göre türevleri PW91 ve PBE için listelendi. Bu sonuçlara göre C_{11} 'in uygulanan basınca hassasiyeti C_{12} ve C_{44} 'e göre daha fazladır. Basınç artışına en az duyarlılık gösteren C_{44} 'dür.

Tablo 4.3 : Elastik sabitlerin basınca göre birinci türevi (dC_{ij}/dP)

Malzeme	Fonksiyonel	Kaynak	dC_{11}/dP	dC_{12}/dP	dC_{44}/dP
GdPtBi			3,598	2,209	1,516
ScPtBi	PW91		3,024	2,367	1,647
YPtBi			3,485	2,232	1,580
GdPtBi		Bu çalışma	3,606	2,205	1,525
ScPtBi	PBE		3,031	2,389	1,652
YPtBi			3,492	2,228	1,588

XPtBi(X= Gd, Sc, Y) bileşiklerinin sıfır basınç altında hesaplanan Young modülü E , Zener Anizotropi faktörü A , Poisson oranı σ ve izotropik makaslama modülü G Tablo 4.4'te listelendi. Söz konusu parametreler literatürde yer almadığından elde edilen sonuçlar kendi aralarında kıyaslandı. $P=0$ GPa'da hesaplanan en düşük mekanik parametrelerin, kütlece en ağır olan GdPtBi bileşiğine ait olduğu görüldü. Aynı basınçta, en hafif malzeme olan ScPtBi'nin ise en yüksek değerleri verdiği tespit edildi.

Young modülü E malzemenin sertliği hakkında bilgi verir. Sıfır basınç altında PW91 ile hesaplanan E 'nin daha yüksek olduğu ve $Sc \rightarrow Y \rightarrow Gd$ doğrultusunda azaldığı belirlendi. Dolayısıyla ScPtBi'nin en sert malzeme olduğu kanaatine varıldı. Artan basınç ile malzemelerin E değerlerinin artmaya devam etmesi malzemelerin basınçla daha çok sertleştiğini gösterir. Bu çalışmada da, E artmakta ve XPtBi (X= Gd, Sc, Y) bileşikleri basınçla sertleşmektedir, Young modülü'nün basınca bağlı değişimi Tablo 4.4'te verildi.

XPtBi (X= Gd, Sc, Y) bileşikleri sıfır basınç altında PW91 ve PBE için 1'den daha yüksek A verdi. Bu nedenle, XPtBi (X= Gd, Sc, Y) bileşikleri anizotropiktir. Bileşiklerin basınçla daha anizotropik olduğu tespit edildi ve Tablo 4.4'de listelendi.

Poisson oranı σ endüstriyel uygulamalarda çok önemlidir ve 0 ile 0.5 arasındadır. XPtBi (X= Gd, Sc, Y) bileşikleri için sıfır basınç altında PW91 ve PBE ile bulunan σ sonuçları ve 0-100 GPa basınç altındaki sonuçlar Tablo 4.4'de listelendi. σ sonuçlarının malzemelerin kütleleri ile ters orantılı olduğu görüldü. Burada, 0 GPa'da hesaplanan σ değerleri 0-0.5 aralığındadır ve artan basınçla artmaktadır. Diğer taraftan, Frantsevich'in [89] kriterine göre bir malzemenin kırılma veya sünekliği Poisson oranı σ ile ilişkilidir. Eğer $\sigma > 0,33$ ($\sigma < 0,33$) durumunda malzeme sünek (kırılma) özellik gösterir. 0 GPa

basınç altında PBE ve PW91 ile Poisson oranı verilere göre GdPtBi ve YPtBi'nin 50 GPa'nın, ScPtBi'nin de 30 GPa'nın altında kırılğan oldukları ve artan basınç ile sünek karaktere sahip oldukları söylenebilir.

Tablo 4.4 : Kristal yapısı CI_b olan XPtBi(X=Gd, Sc, Y) için P=0-100 GPa arası basınçta Young modülü(E (GPa)), Zener anizotropi faktörü(A), Poisson oranı(σ) ve izotropik makaslama modülü (G (GPa)).

P(GPa)	GdPtBi		ScPtBi		YPtBi	
	E_{PW91}	E_{PBE}	E_{PW91}	E_{PBE}	E_{PW91}	E_{PBE}
0	118,285	118,562	129,290	130,007	118,858	119,109
10	164,360	165,081	171,440	172,565	164,525	165,155
20	205,150	206,157	207,741	209,206	205,233	205,898
30	242,181	243,393	239,717	241,492	241,670	242,917
40	276,059	277,612	268,274	270,250	275,054	276,415
50	307,363	309,112	294,087	296,319	305,932	307,629
60	336,645	338,560	317,629	320,050	334,846	336,733
70	364,128	366,292	339,339	341,853	362,032	364,101
80	390,190	392,505	359,351	362,106	387,839	389,972
90	415,024	417,438	384,761	380,849	412,190	414,507
100	438,664	441,218	395,442	398,373	435,534	437,935
P(GPa)	σ_{PW91}	σ_{PBE}	σ_{PW91}	σ_{PBE}	σ_{PW91}	σ_{PBE}
0	0,27345	0,27129	0,28085	0,27898	0,27316	0,27121
10	0,29090	0,28907	0,30200	0,30048	0,29056	0,28896
20	0,30461	0,30308	0,31805	0,31673	0,30400	0,30288
30	0,31567	0,31437	0,33090	0,32972	0,31533	0,31407
40	0,32503	0,32379	0,34159	0,34055	0,32483	0,32377
50	0,33311	0,33198	0,35067	0,34970	0,33298	0,33194
60	0,34012	0,33908	0,35854	0,35764	0,34004	0,33907
70	0,34633	0,34533	0,36540	0,36460	0,34626	0,34535
80	0,35183	0,35090	0,37153	0,37074	0,35177	0,35095
90	0,35676	0,35589	0,37479	0,37627	0,35678	0,35599
100	0,36124	0,36042	0,38192	0,38125	0,36127	0,36055

Tablo 4.4(Devam) : Kristal yapısı CI_b olan $XPtBi$ ($X=Gd, Sc, Y$) için $P=0-100$ GPa arası basınçta Young modülü(E (GPa)), Zener anizotropi faktörü(A), Poisson oranı(σ) ve izotropik makaslama modülü (G (GPa)).

P(GPa)	GdPtBi		ScPtBi		YPtBi	
	G_{PW91}	G_{PBE}	G_{PW91}	G_{PBE}	G_{PW91}	G_{PBE}
0	46,443	46,631	50,471	50,824	46,678	46,848
10	63,661	64,031	65,837	66,347	63,742	64,065
20	78,625	79,104	78,806	79,442	78,694	79,016
30	92,037	92,590	90,058	90,806	91,867	92,429
40	104,171	104,855	99,984	100,799	103,808	104,404
50	115,280	116,035	108,867	109,772	114,755	115,482
60	125,603	126,415	116,901	117,870	124,939	125,734
70	135,230	136,135	124,263	125,258	134,459	135,318
80	144,319	145,275	131,004	132,084	143,456	144,333
90	152,947	153,935	139,934	138,363	151,900	152,843
100	161,127	162,163	143,077	144,207	159,973	160,941
P(GPa)	A_{PW91}	A_{PBE}	A_{PW91}	A_{PBE}	A_{PW91}	A_{PBE}
0	1,173	1,158	1,697	1,670	1,255	1,238
10	1,308	1,293	1,970	1,940	1,409	1,392
20	1,402	1,388	2,187	2,154	1,526	1,506
30	1,479	1,466	2,370	2,336	1,616	1,601
40	1,542	1,528	2,533	2,496	1,690	1,673
50	1,595	1,582	2,681	2,641	1,756	1,741
60	1,641	1,630	2,816	2,775	1,816	1,800
70	1,683	1,672	2,941	2,899	1,869	1,854
80	1,720	1,709	3,058	3,015	1,918	1,902
90	1,755	1,744	3,017	3,125	1,962	1,947
100	1,787	1,777	3,276	3,229	2,003	1,989

$XPtBi$ ($X= Gd, Sc, Y$) bileşikleri için elastik sabitlerden (C_{ij}) elde edilen B^* sonuçları Tablo 4.5'de sunuldu. Sonuçların, Murnaghan hal denkleminde bulunanlar ile oldukça uyumlu olduğu görüldü. Tablo 4.5’de $P=0-100$ GPa için B/G ve B^*/G oranları listelendi.

Tablo 4.5 : P=0-100 GPa için Bulk modülleri ile B/G ve B^*/G oranları.

Basınç (GPa)	GdPtBi							
	PW91				PBE			
	B/G	B^*/G	B (GPa)	B^* (GPa)	B/G	B^*/G	B (GPa)	B^* (GPa)
0	1,874	1,912	87,019	88,783	1,853	1,892	86,397	88,242
10	2,058	1,953	131,005	124,320	2,037	1,932	130,441	123,697
20	2,226	1,991	174,990	156,580	2,206	1,972	174,484	155,967
30	2,379	2,028	218,975	186,696	2,360	2,010	218,528	186,122
40	2,524	2,065	262,961	215,079	2,504	2,046	262,571	214,555
50	2,663	2,098	306,946	241,864	2,642	2,080	306,615	241,319
60	2,794	2,128	350,932	267,306	2,774	2,110	350,658	266,728
70	2,920	2,157	394,917	291,641	2,899	2,138	394,702	290,991
80	3,041	2,182	438,903	314,905	3,020	2,164	438,745	314,311
90	3,157	2,205	482,888	337,289	3,136	2,187	482,788	336,718
100	3,270	2,227	526,874	358,862	3,249	2,210	526,832	358,310

Basınç (GPa)	ScPtBi							
	PW91				PBE			
	B/G	B^*/G	B (GPa)	B^* (GPa)	B/G	B^*/G	B (GPa)	B^* (GPa)
0	1,948	2,001	98,326	100,990	1,929	1,987	98,037	100,987
10	2,192	2,089	144,307	137,523	2,173	2,074	144,146	137,572
20	2,415	2,165	190,289	170,587	2,395	2,146	190,256	170,475
30	2,624	2,230	236,270	200,831	2,603	2,213	236,365	200,986
40	2,823	2,289	282,251	228,828	2,802	2,271	282,475	228,902
50	3,015	2,343	328,233	255,028	2,993	2,323	328,584	254,962
60	3,201	2,391	374,214	279,514	3,179	2,370	374,694	279,407
70	3,382	2,434	420,196	302,502	3,360	2,415	420,803	302,436
80	3,558	2,475	466,177	324,239	3,535	2,455	466,912	324,299
90	3,660	2,432	512,159	340,314	3,708	2,494	513,022	345,029
100	3,901	2,549	558,140	364,726	3,877	2,529	559,131	364,756

Tablo 4.5(Devam) : P=0-100 GPa için Bulk modülleri ile B/G ve B^*/G oranları.

Basınç (GPa)	YPtBi							
	PW91				PBE			
	B/G	B^*/G	B (GPa)	B^* (GPa)	B/G	B^*/G	B (GPa)	B^* (GPa)
0	1,871	1,907	87,330	89,026	1,852	1,889	86,768	88,486
10	2,054	1,948	130,922	124,140	2,036	1,929	130,430	123,595
20	2,218	1,984	174,514	156,162	2,203	1,970	174,092	155,631
30	2,374	2,025	218,106	185,989	2,356	2,008	217,754	185,554
40	2,521	2,062	261,697	214,098	2,504	2,046	261,417	213,598
50	2,660	2,097	305,289	240,690	2,642	2,080	305,079	240,173
60	2,792	2,128	348,881	265,931	2,774	2,111	348,741	265,404
70	2,919	2,157	392,472	290,034	2,900	2,139	392,403	289,499
80	3,040	2,183	436,064	313,118	3,021	2,166	436,065	312,589
90	3,158	2,208	479,656	335,344	3,139	2,191	479,727	334,835
100	3,271	2,230	523,247	356,802	3,252	2,213	523,390	356,204

Malzemenin kırılğan veya sünek karakterde olup olmadığını anlamamızı sağlayan diğer bir yöntemde Pugh'un [110] ölçütleridir. Buna göre, B/G oranı 1,75 değerinden düşük ise malzeme kırılğan, yüksek ise malzeme sünek davranış sergilemektedir. Sonuçların 1,75'den yüksek olduğu görüldüğünden malzemelerin tüm basınç değeri için sünek karakterde oldukları görülmektedir. Ancak, GdPtBi ve YPtBi'nin $P < 50$ GPa, ScPtBi'nin de $P < 30$ GPa'daki malzeme karakterleri Pugh [110] ve Frantsevich [89] ölçütlerine göre uyumlu değildir. Bu uyumsuzluk, söz konusu basınç aralığında aslında bileşiklerin sünek-kırılğan sınırında olmasıyla açıklanabilir.

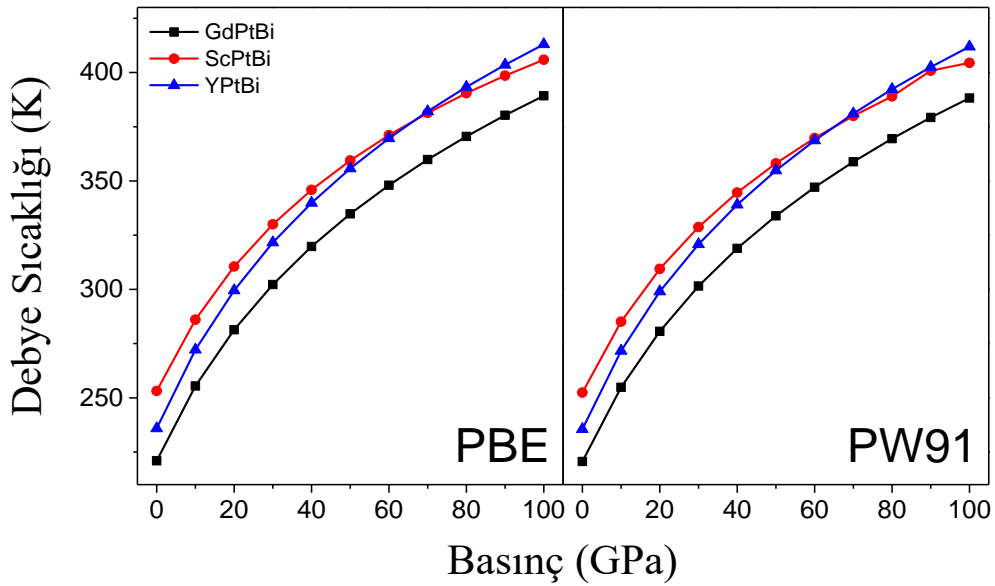
XPtBi ($X = \text{Gd, Sc, Y}$) bileşikleri için Zener anizotropi faktörü, Poisson oranı v.s. gibi elastik parametreler literatürde bulunmadıkları için elde edilen sonuçlar kendi aralarında kıyaslandı.

XPtBi ($X = \text{Gd, Sc, Y}$) bileşikleri için hesaplanan ses hızları ve Debye sıcaklığı Tablo 4.6'da listelendi. Debye sıcaklığı θ_D 'nin malzemelerin kütleleri ile ters orantılı sonuç verdiği belirlendi. En düşük kütleli malzeme ScPtBi'nin θ_D değeri PW91 için 252,45 K, PBE için 253,20 K bulunurken en ağır malzeme olan GdPtBi'ninki ise PW91 için 220,63 K, PBE için 220,96 K bulundu.

Tablo 4.6 : XPtBi (X=Gd, Sc, Y) için enine (v_l), boyuna (v_t) ve ortalama (v_m) ses hızları ve Debye sıcaklığı ($\theta_D(K)$).

Malzeme	Fonksiyonel	Kaynak	$v_l(m/s)$	$v_t(m/s)$	$v_m(m/s)$	$\theta_D(K)$
GdPtBi	PW91	Bu Çalışma	1972,97	3533,23	2196,51	220,63
	PBE		1975,64	3526,46	2198,90	220,96
ScPtBi	PW91		2169,89	3930,75	2417,93	252,45
	PBE		2175,54	3929,41	2423,67	253,20
YPtBi	PW91		2099,11	3757,49	2336,86	235,58
	PBE		2101,48	3750,68	2338,95	235,90

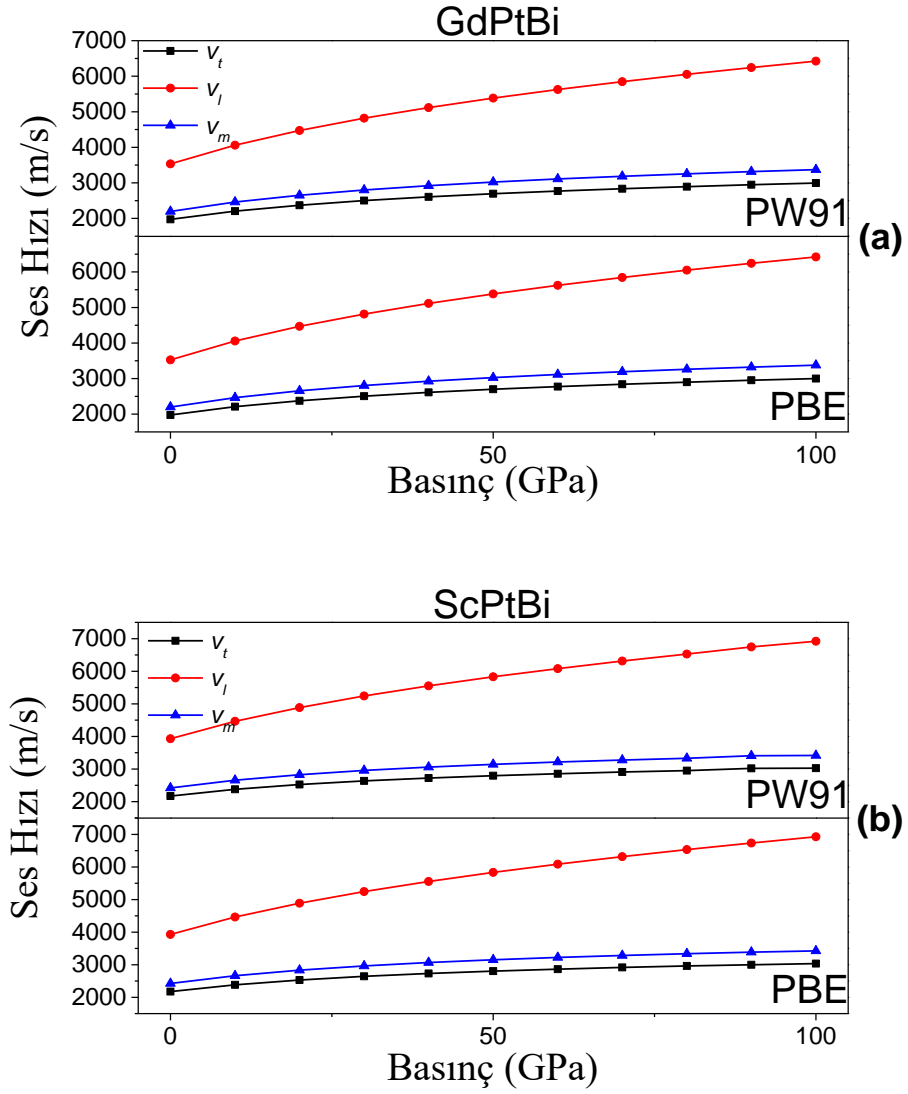
Literatürde tüm bileşikler için bu sonuçları kıyaslayabileceğimiz veri bulunamamıştır. θ_D değerleri 0-50 GPa arasında sıcaklık arttıkça, doğrusal olmasa da artış gösterdiler ve bu aralıkta θ_D değerinin Sc, Y, Gd doğrultusunda azaldığı görüldü. P=50-100 GPa basınç aralığında ise artışın devam ettiği ancak YPtBi'nin θ_D değerinin ScPtBi'e ait θ_D değerinden daha yüksek olduğu belirlendi. Bu değişimlerin her iki fonksiyonel için yakın sonuçlar verdiği sonucuna varıldı. Sonuçlar Şekil 4.28'de verildi.



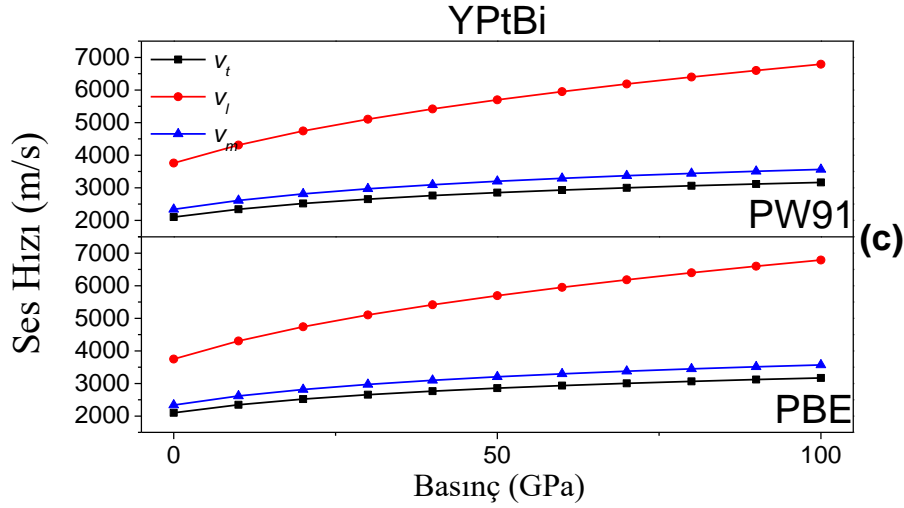
Şekil 4.28 : Debye sıcaklığının basınca bağlı davranışı.

Ses hızlarının basınç ile değişim grafikleri GdPtBi, ScPtBi ve YPtBi için sırası ile Şekil 4.29'da verildi ve artan basınçla arttıkları görüldü. Ses hızları elastik sabitlerle ilişkilidir. Dolayısıyla 0 GPa basınçta elastik sabitler Gd, Y, Sc şeklinde arttığından ses

hızlarının da aynı şekilde değiştiği belirlendi. ScPtBi'nin hesaplanan elastik sabitleri diğerlerinden yüksektir. Bunun için ScPtBi için hesaplanan ses hızları da diğerlerinden yüksektir.



Şekil 4.29: (a) GdPtBi, (b) ScPtBi, (c) YPtBi için ses hızlarının basınca bağlı davranışı.

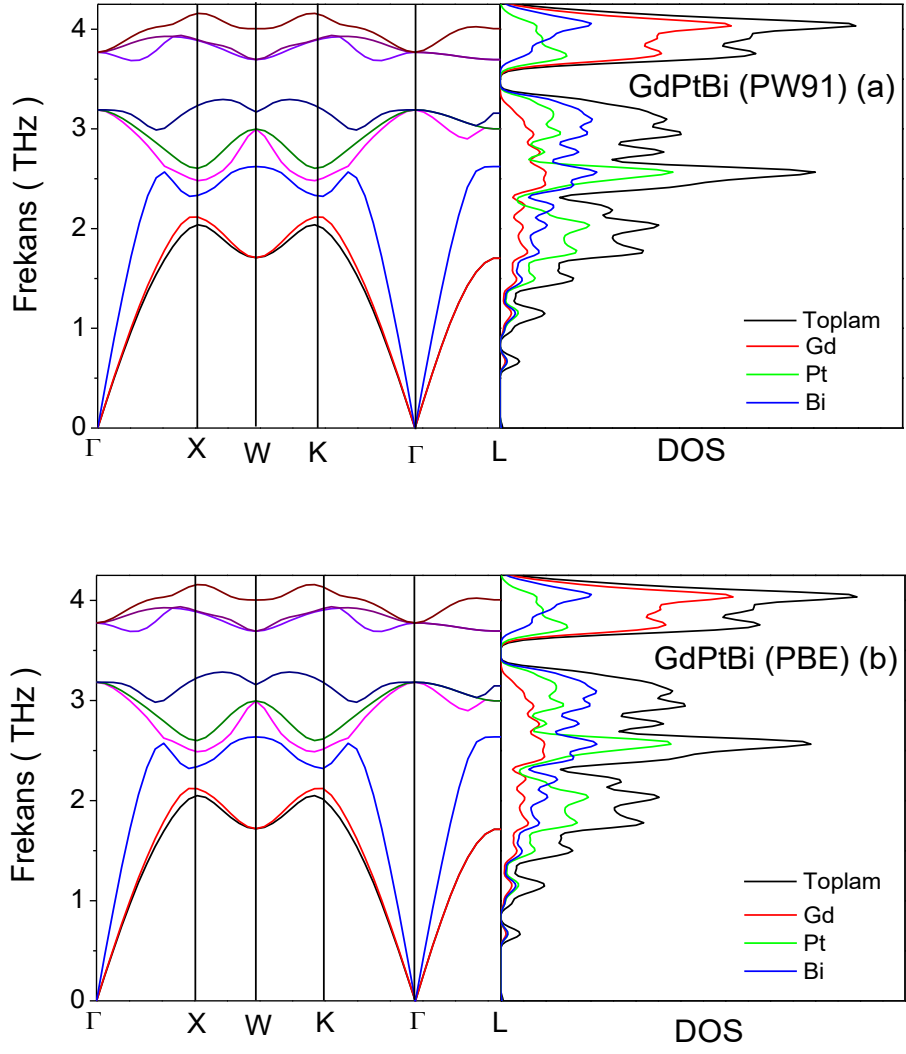


Şekil 4.29(Devam): (a) GdPtBi, (b) ScPtBi, (c) YPtBi için ses hızlarının basınca bağlı davranışı.

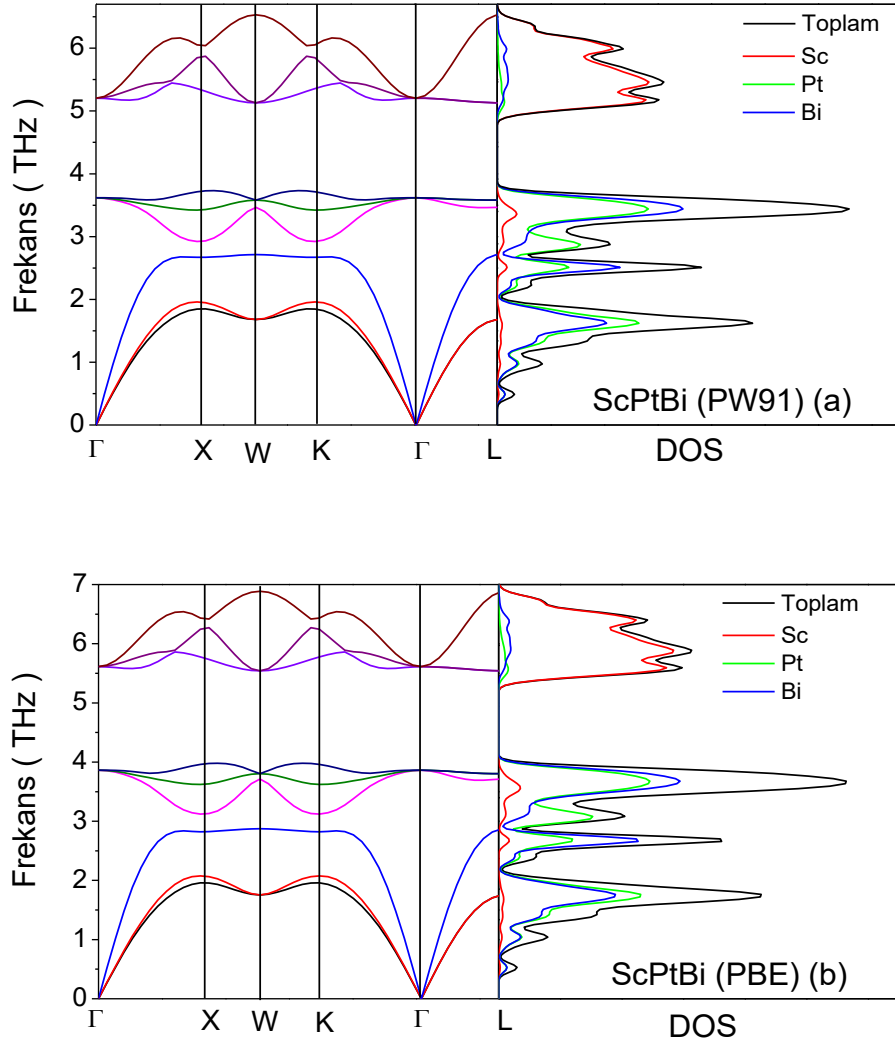
4.4 Titreşimsel Özellikler: Fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu

YPtBi (X= Gd, Sc, Y) bileşikleri için Γ -X-W-K- Γ -L yüksek simetri noktaları boyunca fonon frekansları, TFDOS ve PFDOS Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de verildi. Birim hücre üç atom içerdiğinden, dokuz tane titreşim modu mevcuttur. Bunlardan üç tanesi akustik, altı tanesi de optik daldır. Negatif frekans değerlerinin (yumuşak fonon modlarının) olmaması $C1_b$ yapıdaki bileşiklerin dinamik kararlılığını kuvvetle desteklemektedir. Optik ve akustik dallar arasında GdPtBi ve YPtBi bileşiklerinde çok küçük bir aralık varken, ScPtBi için bu aralığın arttığı görülmektedir. PFDOS'da piklere karşılık gelen fonon dağılım eğrilerinin yassı bölgeleri durumların yerleşmesinin göstergesidir.

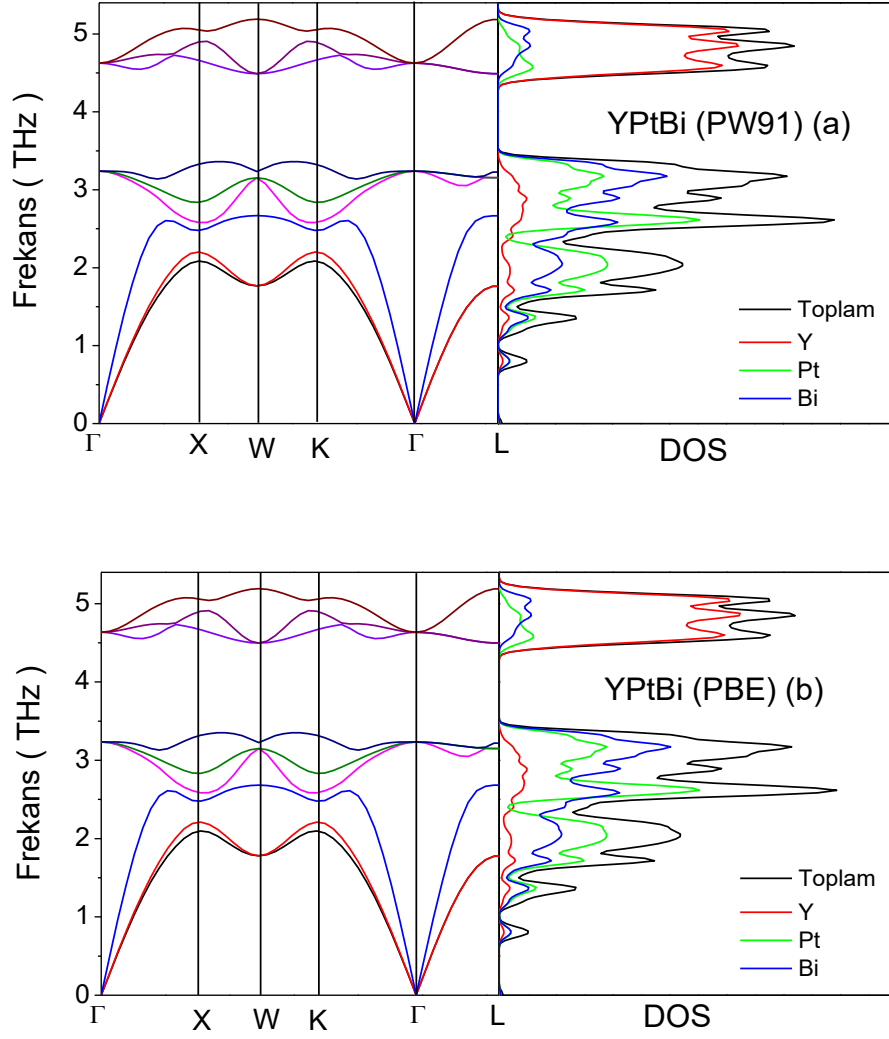
Her bir atomun fonon durum yoğunluğuna katkısı farklıdır. Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de görüldüğü gibi, PFDOS üç bölgeden oluşmaktadır: birinci bölgeye (akustik mod) ana katkı tüm bileşiklerde Pt'den, orta bölgeye (optik modun alt dalları) ana katkı tüm bileşiklerde Bi'den ve üçüncü bölgeye (optik modun en üstteki dalları) ana katkı ise Gd, Sc, Y atomlarından gelmektedir.



Şekil 4.30 : GdPtBi için (a) PW91, (b) PBE ile çizilmiş fonon dispersiyon eğrileri.



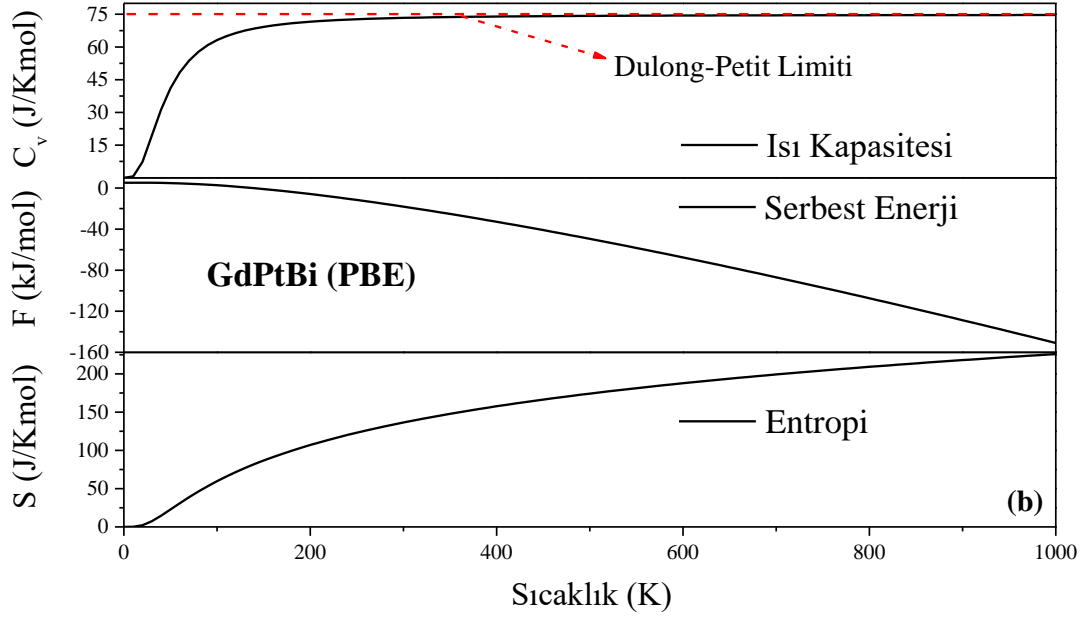
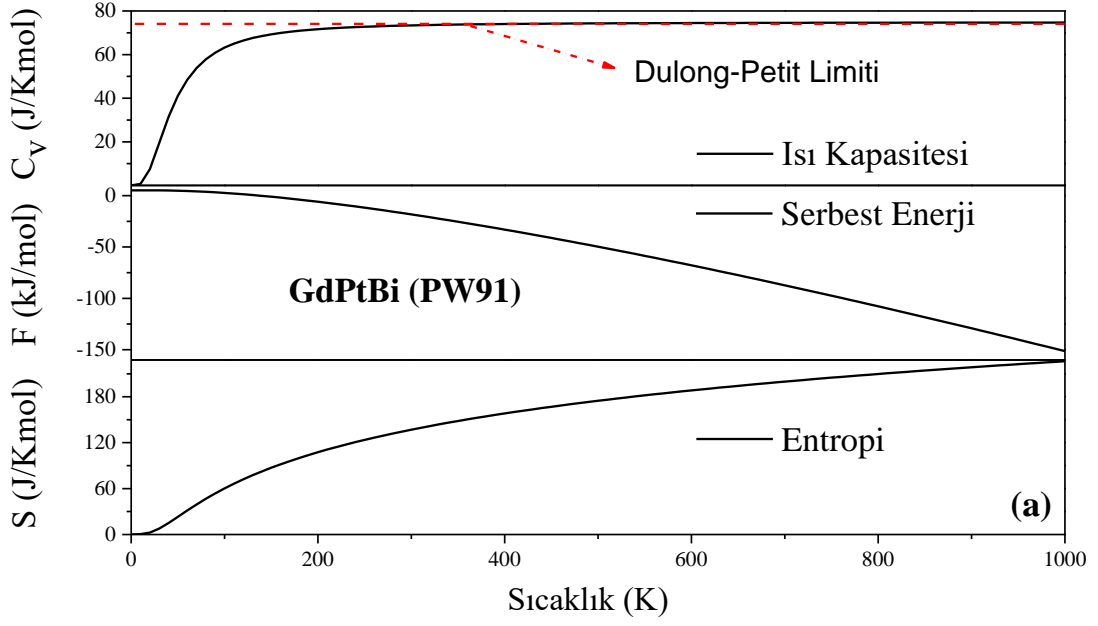
Şekil 4.31: ScPtBi için (a) PW91, (b) PBE ile çizilmiş fonon dispersiyon eğrileri.



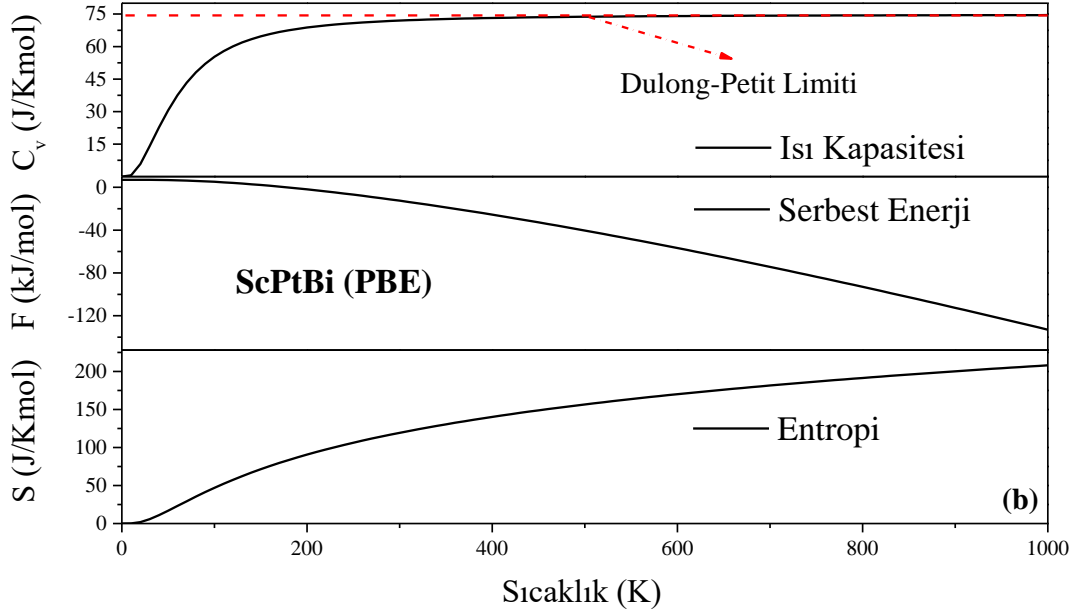
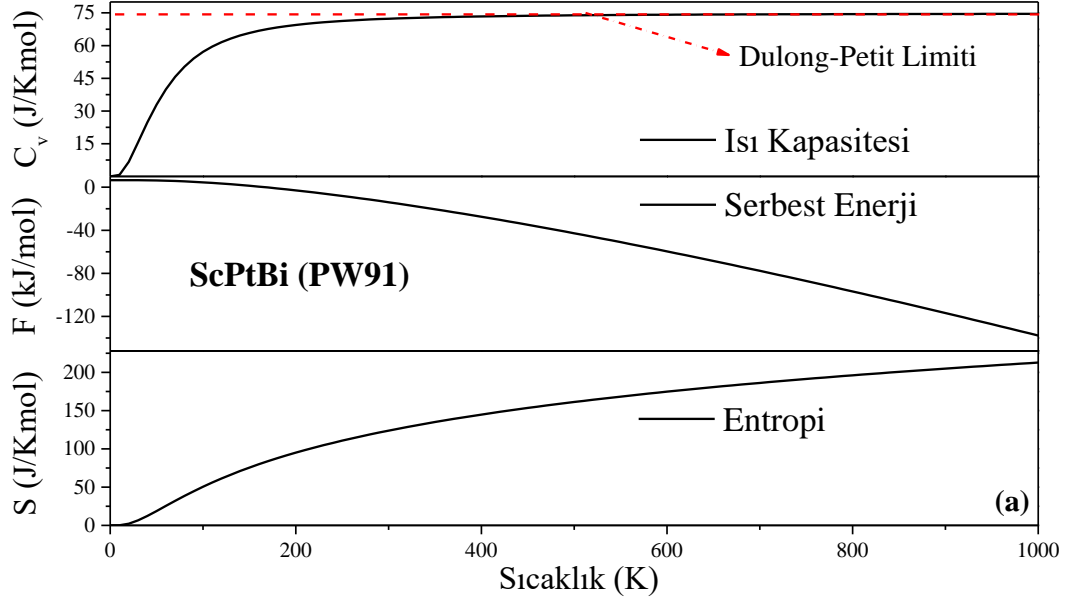
Şekil 4.32 : YPtBi için (a) PW91, (b) PBE ile çizilmiş fonon dispersiyon eğrileri.

4.5 Termodinamik Özellikler

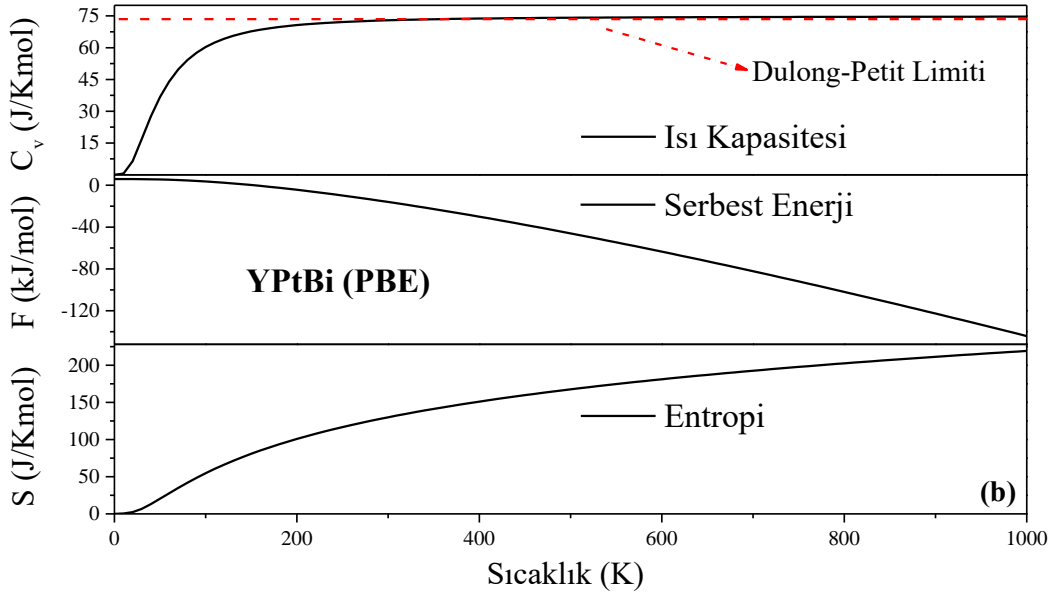
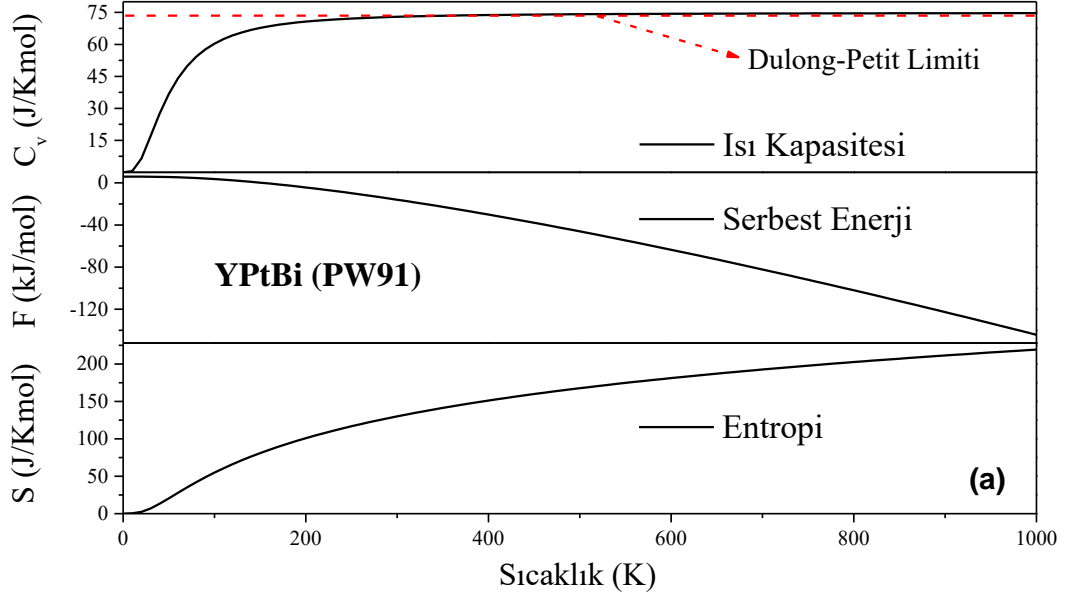
XPtBi (X=Gd, Sc, Y) bileşikleri için C_v , S ve F Şekil 4.33, Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’de verildi. Düşük sıcaklıklarda ısı kapasitesinin arttığı ve $C_v=75$ J/Kmol civarında Dulong-Petit limitine yaklaştığı tüm bileşiklerde görüldü. Entropinin artan sıcaklıkla arttığı görüldü. Entropinin tersine, serbest enerji değerlerinin sıcaklık arttıkça azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.33 : GdPtBi için (a) PW91, (b) PBE ile çizilmiş ısı kapasitesi, serbest enerji ve entropinin sıcaklığa bağlı davranışı.



Şekil 4.34 : ScPtBi için (a) PW91, (b) PBE ile çizilmiş ısı kapasitesi, serbest enerji ve entropinin sıcaklığa bağlı davranışı.



Şekil 4.35 : YPtBi için (a) PW91, (b) PBE ile çizilmiş ısı kapasitesi, serbest enerji ve entropinin sıcaklığa bağlı davranışı.

5. SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tez çalışmasında $C1_b$ yapıda kristalleşen $XPtBi$ ($X=Gd,Sc,Y$) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, titreşimsel ve termodinamik özellikleri ilk prensipler hesaplamaları ile araştırıldı. Tüm hesaplamalar VASP [37-40] kodu ile yapıldı.

Hesaplanan optimize örgü sabitleri ve bulk modülleri ve basınca göre birinci türevlerinin literatürdeki çalışmalar ile uyumlu olduğu görüldü. Artan basınç ile bulk modülünün artma eğiliminde, örgü sabitlerinin ise azalma eğiliminde olduğu belirlendi.

Bu çalışmada incelenen bileşiklerin bant yapılarının literatürdeki elektronik bant yapısı verileri ve aynı grupta bulunan farklı yarı-Heusler bileşiklerine ait veriler ile [104] uyumlu sonuçlar sergilediği tespit edildi. Malzemelere uygulanan basınç ile birlikte E_g 'nin arttığı ve doğrudan bant aralığından dolaylı bant aralığına geçtiği görüldü. Bileşiklerin yarı-metalik karakterde olduğu sonucuna varıldı. Artan U 'nun $GdPtBi$ üzerinde herhangi bir etkisine rastlanmazken, $ScPtBi$ ve $YPtBi$ 'nin Fermi enerji seviyesinde artan DOS nedeniyle metalik karaktere doğru kaydığı görüldü.

İncelenen bütün bileşikler için Zener anizotropi faktörü, makaslama modülü, Young modülü ve Poisson oranı ilk defa bu çalışmada hesaplandı. Hesaplanan elastik sabitlerin kararlılık ölçütlerine uyduğu ve tüm bileşiklerin mekanik kararlı olduğu tespit edildi. Poisson oranı, Young modülü ve makaslama modülünün artan basınçla arttığı görüldü. Debye sıcaklığı ile birlikte boyuna, enine ve ortalama elastik dalga hızları da hesaplandı.

Bileşiklerin fonon frekansları ve fonon durum yoğunlukları yüksek simetri noktaları boyunca hesaplandı. Hesaplamalarda PHONOPY [41] kodu kullanıldı. Çizilen grafiklerde beklendiği gibi 9 titreşim modu olduğu gözlemlendi. Negatif fonon modu yer almadığından tümünün dinamik kararlı olduğu kararına varıldı.

PHONOPY ile tüm bileşikler için farklı sıcaklıklarda termodinamik niceliklerden ısı kapasitesi, serbest enerji ve entropi değerleri elde edildi. Hesaplanan ısı sığası sonuçlarının $75 J/Kmol$ civarında Dulong-Petit limitine yaklaştığı görüldü. Entropi artan sıcaklık ile artma eğilimindedir, fakat serbest enerji tam zıt eğilim göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Galanakis, I., Mavropoulos, P. ve Dederichs, P. H., "Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles", *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 39(5), 765-75, (2006).
- [2] Galanakis, I. "Orbital magnetism in the half-metallic Heusler alloys", *Phys. Rev. B.*, 71(1), 12413, (2005).
- [3] Yang, J., Li, H., Wu, T., Zhang, W., Chen, L. ve Yang, J., "Evaluation of Half-Heusler Compounds as Thermoelectric Materials Based on the Calculated Electrical Transport Properties", *Adv. Funct. Mater.*, 18(19), 2880–8, (2008).
- [4] Chadov, S., Qi, X. L, Kübler, J., Fecher, G. H., Felser, C., ve Zhang, S. C., "Tunable Multifunctional Topological Insulators in Ternary Heusler Compounds", *Nature Materials* 9, 541, (2010).
- [5] Lin, H., Wray, L. A., Xia, Y., Xu, S., Jia, S., Cava, R. J., vd., "Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena.", *Nat. Mater.*, 9(7), 546–9, (2010).
- [6] Feng, W., Xiao, D., Zhang, Y. ve Yao, Y., "Half-Heusler topological insulators: A first-principles study with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional", *Phys. Rev. B. - Condens. Matter Mater. Phys.*, 82(23),1–5, (2010).
- [7] Al-Sawai, W., Lin, H., Markiewicz, R. S., Wray, L. A., Xia, Y., Xu, S. Y., vd., "Topological electronic structure in half-Heusler topological insulators", *Phys. Rev. B. Condens. Matter Mater. Phys.*, 82(12), (2010).
- [8] Felser C., Fecher G. H., ve Balke B., "Spintronics: A Challenge for Materials Science and Solid-State Chemistry", *Angew Chemie. Int. Ed.*, 46(5), 668–99, (2007).

- [9] Bernevig, B. A., Hughes, T. L., ve Zhang, S. C., "Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells", *Science*, 15, 314(5806), 1757-61 (2006).
- [10] Moore, J. E., "The birth of topological insulators", *Nature Sci.*, 464(7286), 194–8, (2010).
- [11] Wan, X., Turner, A. M., Vishwanath, A. ve Savrasov, S. Y., "Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates", *Phys. Rev. B. - Condens. Matter Mater. Phys.*, 83(20), 1–9, (2011).
- [12] Yang, K. Y., Lu, Y. M., ve Ran, Y., "Quantum Hall effects in a Weyl semimetal, Possible application in pyrochlore iridates", *Phys. Rev. B. - Condens. Matter Mater. Phys.*, 84(7), 12–8, (2011).
- [13] Xu, G., Weng, H., Wang, Z., Dai, X. ve Fang, Z., "Chern semimetal and the quantized anomalous Hall effect in HgCr 2Se4", *Phys. Rev. Lett.*, 107(18), (2011).
- [14] Ojanen, T., "Helical Fermi arcs and surface states in time-reversal invariant Weyl semimetals", *Phys. Rev. B. - Condens. Matter Mater. Phys.*, 87(24), (2013).
- [15] Hasan, M. Z. ve Kane, C. L., "Colloquium : Topological insulators", *Rev. Mod. Phys.*, 82(4), 3045–67, (2010).
- [16] Qi, XL. ve Zhang, S. C., "Topological insulators and superconductors", *Rev. Mod. Phys.*, 83(4), 1–54, (2011).
- [17] Fu, L., Kane, C.L., ve Mele, E.J. "Topological Insulators in Three Dimensions", *Phys. Rev. Lett.*, 98, 106803 (1), 2–5, (2006).
- [18] Hsieh, D., Xia, Y., Wray, L., Qian, D., Pal, A., Dil, J.H., vd., "Observation of unconventional quantum spin textures in topological insulators", *Science*, 323(5916), 919–22, (2009).
- [19] Young, S. M., Zaheer, S., Teo, J. C. Y., Kane, C. L., Mele, E. J. ve Rappe, A. M., "Dirac semimetal in three dimensions", *Phys. Rev. Lett.*, 108(14), 1–7, (2012).

- [20] Wang, Z., Sun, Y., Chen, X. Q., Franchini, C., Xu, G., Weng, H. vd. "Dirac semimetal and topological phase transitions in A_3Bi ($A=Na, K, Rb$)", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 85(19),1–14 , (2012).
- [21] Wang, Z., Weng, H., Wu, Q., Dai, X., ve Fang, Z. "Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd_3As_2 ", *Phys. Rev. B.*, 88(12), 125427, (2013).
- [22] Kim, Y., Wieder, B.J., Kane, C.L., ve Rappe, A.M. "Dirac Line Nodes in Inversion Symmetric Crystals", *Phys. Rev. Lett.*, 115, 036806 ,1–9, (2015).
- [23] Yu, R., Weng, H., Fang, Z., Dai, X., ve Hu, X. "Topological Node-Line Semimetal and Dirac Semimetal State in Antiperovskite Cu_3PdN ", *Phys. Rev. Lett.*, 115(3), 1–14, (2015).
- [24] Wang, Z., Vergniory, M.G., Kushwaha, S., Hirschberger, M., Chulkov, E.V., Ernst, A., vd. "Time-Reversal-Breaking Weyl Fermions in Magnetic Heusler Alloys", *Phys. Rev. Lett.*, 117(23), 1–9, (2016).
- [25] Hirschberger, M., Kushwaha, S., Wang, Z., Gibson, Q., Liang, S., Belvin, C.A., vd. "The chiral anomaly and thermopower of Weyl fermions in the half-Heusler $GdPtBi$ ", *Nat. Mater.*, 15(11), 1161–5, (2016).
- [26] Canfield, P.C., Thompson, J.D., Beyermann, W.P., Lacerda, A., Hundley, M.F., Peterson, E., vd. "Magnetism and heavy fermion-like behavior in the $RBiPt$ series", *J. Appl. Phys.*, 70(10),5800–2, (1991).
- [27] Khmelevskiy, S. "Antiferromagnetic ordering on the frustrated fcc lattice in the intermetallic compound $GdPtBi$ ", *Phys. Rev. B. - Condens. Matter Mater. Phys.*, 86(10), 1–5, (2012).
- [28] Hallouche, A., Hamri, A., Kacimi, S., ve Zaoui, A. "Magnetic ordering in $RPtBi$ topological insulators from DFT+U calculations", *Phys. Rev. B. - Condens. Matter Mater. Phys.*, 442,100–5, 2014).

- [29] Nourbakhsh, Z., ve Faizi-Mohazzab, B. "First principles study of three dimensional topological phases of $Gd_xY_{1-x}PtBi$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) alloys", *J. Magn. Magn. Mater.*, 396, 106–12, (2015).
- [30] Gschneidner, K.A., Bünzli, J.C., ve Pecharsky, V. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Volume 36, Elsevier, 580, (2006).
- [31] Hou, Z., Wang, Y., Liu, E., Zhang, H., Wang, W., ve Wu, G. "Large low-field positive magnetoresistance in nonmagnetic half-Heusler $ScPtBi$ single crystal", *Appl. Phys. Lett.*, 107(20), 202103, (2015).
- [32] Ding, G., Gao, G.Y., Yu, L., Ni, Y., ve Yao, K. "Thermoelectric properties of half-Heusler topological insulators $MPtBi$ ($M = Sc, Y, La$) induced by strain", *J. Appl. Phys.*, 119(2), (2016).
- [33] Meinert, M. "Unconventional Superconductivity in $YPtBi$ and Related Topological Semimetals", *Phys. Rev. Lett.*, 116(13), 26–8, (2016).
- [34] Bay, T.V., Jackson, M., Paulsen, C., Baines, C., Amato, A., Orvis, T., vd. "Low field magnetic response of the non-centrosymmetric superconductor $YPtBi$ ", *Solid State Communications*, 183, 13-17, (2013).
- [35] Butch, N.P., Syers, P., Kirshenbaum, K., Hope, A.P., ve Paglione, J. "Superconductivity in the topological semimetal $YPtBi$ ", *Phys. Rev. B.*, 84(22), 220504, (2011).
- [36] Liu, C., Lee, Y., Kondo, T., Mun, E.D., Caudle, M., Harmon, B.N., vd. "Metallic surface electronic state in half-Heusler compounds $RPtBi$ (Lu, Dy, Gd)", *Phys. Rev. B.*, 83(20), 205133, (2011).
- [37] Kresse, G., ve Furthmüller, J. "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", *Comput. Mater. Sci.*, 6(1), 15–50, (1996).
- [38] Kresse, G., ve Hafner, J. "Ab initio molecular dynamics for liquid metals", *Phys. Rev. B.*, 47(1), 558–61, (1993).

- [39] Kresse, G., ve Furthmüller, J. "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Phys. Rev. B.*, 54(16),11169–86, (1996).
- [40] Kresse, G., ve Joubert, D. "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B.*, 59(3), 1758–75, (1999).
- [41] Togo, A., ve Tanaka, I. "First principles phonon calculations in materials science", *Scr. Mater.*, 108, 1–5, (2015).
- [42] Young, D.C. *Chemistry Computational Chemistry A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, C. 9, New York. 381, (2001).
- [43] Born, M., Oppenheimer, J., Sutcli, B., ve Geppert, W. "On the Quantum Theory of Molecules with emendations by", *Ann. Phys.*, 457(1927), 1–32 , (1927).
- [44] Hartree, D.R. "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods", *Math. Proc. Cambridge Philos Soc.*, 4(1),89, (1928).
- [45] Fock, V. "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems", *Zeitschrift für Phys.*, 61(1–2), 126–48, (1930).
- [46] Slater, J.C. "Note on Hartree's Method", *Phys. Rev.*, 35(2), 210–1, (1930).
- [47] Burke, Kieron and friends, *The ABC of DFT*, Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA 92697., 117, (2007).
- [48] Thomas, L.H. "The calculation of atomic fields", *Math. Proc. Cambridge Philos Soc.*, 23(5), 542–8, 1927.
- [49] Fermi, E. "Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases", *Zeitschrift für Phys.*, 36(11–12), 902–12, (1926).
- [50] Baer, R. "Electron Density Functional Theory [online]", http://www.fh.huji.ac.il/~roib/LectureNotes/DFT/DFT_Course_Roi_Baer.pdf, (2009).

- [51] Parr, R.G., ve Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York, Oxford Univ; 333, (1989).
- [52] Dirac, P.A.M. "The Quantum Theory of the Electron", *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 117(778),610–24, (1928).
- [53] Weizsäcker, C.F. "Zur Theorie der Kernmassen", *Zeitschrift für Phys.*, 96 (7–8), 431–58, (1935).
- [54] Hohenberg, P., ve Kohn, W. "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, 136(3B), B864–71, (1964).
- [55] Kohn, W., ve Sham, L.J. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, 140(4A), A1133–8, (1965).
- [56] Kohn, W. "Nobel Lecture , Electronic structure of matter - wave functions and density functionals", *Rev. Mod. Phys.*, 71(5), 1253–66, (1999).
- [57] Dirac, P.A.M. "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom", *Math. Proc. Cambridge Philos Soc.*, 26(3), 376, (1930).
- [58] Ceperley, D.M., ve Alder, B.J. "Ground state of the electron gas by a stochastic model", *Phys. Rev. Lett.*, 45(7), 566–9, (1980).
- [59] Wigner, E. "Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals", *Trans. Faraday Soc.*, 34, 678, (1938).
- [60] Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J., vd. "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *C. 46, Physical Review B.*, 6671–87, (1992).
- [61] Langreth, D.C., ve Mehl, M.J. "Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties", *Phys. Rev. B.*, 28(4), 1809–3, (1983).
- [62] Langreth, D.C., ve Mehl, M.J. "Easily Implementable Nonlocal Exchange-

- Correlation Energy Functional", *Phys. Rev. Lett.*, 47(6), 446–50, (1981).
- [63] Wang, Y., ve Perdew, J.P. "Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling", *Phys. Rev. B.*, 44(24), 13298–307, (1991).
- [64] Perdew, J.P. "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev. B.*, 33(12), 8822–4, (1986).
- [65] Perdew, J.P., Burke, K., ve Ernzerhof, M. "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, 77(18), 3865–8, (1996).
- [66] Sabatier, P. "Annales de la faculté des sciences de Toulouse: Mathématiques.[online]", C. 17, 1-22, <https://eudml.org/doc/72891>
- [67] Adrian, E. Feiguin. "Plane Waves[online]", Phys 5870: Modern Computational Methods in Solids, <http://www.northeastern.edu/afeiguin/phys5870/phys5870/node42.html>
- [68] Hammer, B., Hansen, L.B., ve Nørskov, J.K., "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals", *Phys. Rev. B.*, 59(11), 7413–21, (1999).
- [69] Blöchl, P.E., Kästner, J., Först, C.J., *Electronic Structure Methods: Augmented Waves, Pseudopotentials and The Projector Augmented Wave Method*, Handbook of Materials Modeling. s.93-119 Springer, Dordrecht (2005).
- [70] Geatches DL. *Clay Minerals And Their Gallery Guests: An Ab Initio Investigation Into Their Interactions.*, University of Durham, (2011).
- [71] Blöchl, P.E. "Projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B.*, 50(24), 17953–79, (1994).
- [72] Gonze, X. "Plane waves and pseudopotentials: I. Formalism[online]", Université Catholique de Louvain, Louvain-la-neuve, Belgium, www.psi-k.org/Psik-training/Gonze-1.pdf (2007).

- [73] Solovyev, I.V., Dederichs, P.H. ve Anisimov V.I. "Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb", *Phys. Rev. B*, 50, 16861 (1994).
- [74] Liechtenstein, A. I. , Anisimov V. I., ve Zaane J. " Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators", *Phys. Rev. B*, 52, R5467 (1995).
- [75] Himmetoglu, B., Andrea F., de Gironcoli, S. ve Cococcioni M. "Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems", *Int. J. of Quantum Chem.*, 114, 14-19, (2014).
- [76] Cococcioni, M. "The LDA+U Approach: A Simple Hubbard Correction for Correlated Ground States", *Correlated Electrons: From Models to Materials*, s. 4.1-4.40, Lecture Notes of the Autumn School Correlated Electrons (2012).
- [77] Dudarev, S. L., Botton G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J. ve Sutton, A. P." Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study", *Phys. Rev. B*, 57, 1505 (1998).
- [78] Perdew, J.P., Burke, K., ve Ernzerhof, M. "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, 77(18), 3865–8, (1996).
- [79] Monkhorst, H.J., ve Pack, J.D. "Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B*, 13(12), 5188–92, (1976).
- [80] Murnaghan, F.D. "Finite Deformations of an Elastic Solid", *Am. J. Math.*, 59(2), 235, (1937).
- [81] Hook, J.R., John, R., Hall, H.E and Henry, E. *Solid state physics*, John Wiley & Sons, 474 s., (2010).
- [82] Turton, R. *The Physics of Solids*, Oxford University Press; 418 s., (2000)
- [83] Fred, L. Terry, J. "Density of States Derivation[online]", Department of Electrical Engineering and Computer Science, http://web.eecs.umich.edu/~fredty/public_html/EECS320_SP12/Index.html, (2012).

- [84] Setyawan, W., Curtarolo, S. " High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools", *Comp. Mat. Sci.*, 49, 299-312, (2010).
- [85] Lazar, P. "Ab initio modelling of mechanical and elastic properties of solids[online]", 157, http://www.cms.tuwien.ac.at/media/pdf/phd-thesis/thesis_lazar.pdf2006;
- [86] Pokluda, J., Černý, M., Šob, M., ve Umeno, Y. "Ab initio calculations of mechanical properties: Methods and applications", *Prog. Mater. Sci.*, 73,127–58, (2015).
- [87] Mayer, B., Anton, H., Bott, E., Methfessel, M., Sticht, J., Harris, J., vd. "Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases", *Intermetallics*, 11(1), 23–32, (2003).
- [88] Le Page, Y., ve Saxe, P. "Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress", *Phys. Rev. B*, 65(10), 104104, (2002).
- [89] Frantsevich, I.N., Voronov, F.F. ve Bokuta, S.A. *Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators handbook*, Kiev: s. 60–180 (1983).
- [90] Levine, J.B., Tolbert, S.H., ve Kaner, R.B. "Advancements in the Search for Superhard Ultra-Incompressible Metal Borides", *Adv Funct Mater*, 19(22), 3519–33 , (2009).
- [91] Wang, W.H. "The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses", *Prog. Mater. Sci.*, 57(3), 487–656, (2012).
- [92] Wang, S.Q., ve Ye, H.Q. "First-principles study on elastic properties and phase stability of III–V compounds", *Phys. status solidi*, 240(1), 45–54, (2003).
- [93] Christman, J.R. *Fundamentals of solid state physics*, New York: Wiley, 518 s. (1988).
- [94] Johnston, I., Keeler, G., Rollins, R., ve Spicklemire, S., *Solid state physics simulations : Consortium for Upper Level Physics Software*, Wiley, 173 s. (1996).

- [95] Anderson, O.L. "A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants", *J. Phys. Chem. Solids*, 24(7),909–17 , (1963).
- [96] Schreiber, E., Anderson, O.L., ve Soga, N., *Elastic Constants and Their Measurements*, New York: McGraw-Hill, 196 s. (1974).
- [97] Togo, A., Oba, F., ve Tanaka, I. "First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 78(13), (2008).
- [98] Chaput, L., Togo, A., Tanaka, I., ve Hug, G. "Phonon-phonon interactions in transition metals", *Phys. Rev. B*, 84(9), 94302, (2011).
- [99] Hamann, D., Schlüter, M., ve Chiang, C. "Norm-Conserving Pseudopotentials", *Phys. Rev. Lett.*, 43(20), 1494–7, (1979).
- [100] Alfè, D. "PHON: A program to calculate phonons using the small displacement method", *Comput. Phys. Commun.*, 180(12), 2622–33 , (2009).
- [101] Baroni, S., de Gironcoli, S., Dal Corso, A., ve Giannozzi, P. "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory", *Rev. Mod. Phys.*, 73(2), 515–62, (2001).
- [102] Hellmann, H. "Zur Rolle der kinetischen Elektronenenergie für die zwischenatomaren Kräfte", *Zeitschrift für Phys.*, 85(3–4),180–90, (1933).
- [103] Dove, M.T. *Introduction to lattice dynamics*, Cambridge University Press, s. 258 (1993).
- [104] Wang, G., ve Wei, J. "Topological phase transition in half-Heusler compounds HfIrX (X = As, Sb, Bi)", *Comput. Mater. Sci.*, 124,311–5, (2016).
- [105] Feng, W., Liu, C.C., Liu, G. B., Zhou, JJ., ve Yao, Y. "First-principles investigations on the Berry phase effect in spin-orbit coupling materials", *Comput. Mater. Sci.*, 112, 428–47, (2016).
- [106] Feng, W., Zhu, W., Weiering, H.H., Stocks, G.M., Yao, Y., ve Xiao, D. "Strain

- tuning of topological band order in cubic semiconductors", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 85(19), 1–4, (2012).
- [107] Born, M., Huang, K., ve Lax, M. "Dynamical Theory of Crystal Lattices", *Am. J. Phys.*, 23(7), 474–474 ,(1955).
- [108] Pettifor, D.G. "Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics", *Mater. Sci. Technol.*, 8(4), 345–9, (1992).
- [109] Oh, D.J., ve Johnson, R.A. "Simple embedded atom method model for fec and hcp metals", *J. Mater. Res.*, 3(3), 471–8, (1988).
- [110] Pugh, S.F. "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals", *London, Edinburgh, Dublin Philos Mag. J. Sci.*, 45(367), 823–43, (1954).