

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**V<sub>3</sub>Ge BİLEŞİĞİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN VE  
SÜPERİLETKENLİK MEKANİZMASININ TEORİK OLARAK  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Süleyman Berkutay DURSUN**

**Fizik Anabilim Dalı**

**NİSAN 2024**



T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**V<sub>3</sub>Ge BİLEŞİĞİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN VE  
SÜPERİLETKENLİK MEKANİZMASININ TEORİK OLARAK  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Süleyman Berkutay DURSUN**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sadık BAĞCI**

**NİSAN 2024**



Süleyman Berkutay DURSUN tarafından hazırlanan “V<sub>3</sub>Ge Bileşiminin Fiziksel Özelliklerinin ve Süperiletkenlik Mekanizmasının Teorik Olarak İncelenmesi” adlı tez çalışması 17.04.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

### **Tez Jürisi**

**Jüri Başkanı :**

**Jüri Üyesi :**

**Jüri Üyesi :**



## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “V<sub>3</sub>Ge BİLEŞİĞİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN VE SÜPERİLETKENLİK MEKANİZMASININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(17/04/2024)

Süleyman Berkutay DURSUN





*Eşime ve çocuğuma*



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve kıymetli tecrübelerinden faydalandığım, tez sürecimin başından sonuna kadar tüm adımlarında şahsımdan destek ve tecrübelerini esirgemeyen, saygıdeğer tez danışmanım Doç. Dr. Sadık BAĞCI'ya teşekkür ederim. Engin tecrübesi ve bilgi birikimini tez çalışmamın her aşamasında gerek yazılı gerekse sözlü olarak paylaşmaktan kaçınmayan Prof. Dr. Murat TÖTÖNCÖ hocamıza şükranlarımı sunarım. Belirli bir süre ara vermiş olduğum yüksek lisans eğitimine tekrar başlama kararı alma aşamasında şahsıma göstermiş oldukları maddi ve manevi destek nedeniyle başta eşim olmak üzere tüm aile fertlerime ve eğitim sürecinde benden yardımlarını ve tecrübelerini esirgemeyen tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca şahsıma göstermiş oldukları manevi desteklerinden dolayı tüm çalışma arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Süleyman Berkutay DURSUN



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ .....	v
TEŞEKKÜR .....	ix
İÇİNDEKİLER .....	xi
KISALTMALAR .....	xiii
SİMGELER .....	xv
TABLO LİSTESİ .....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ .....	xix
ÖZET .....	xxi
SUMMARY .....	xxv
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KRİSTAL YAPILARA İLİŞKİN TEMEL BİLGİLER.....</b>	<b>7</b>
2.1. Kristal Yapılar .....	7
2.1.1. Temel örgü türleri .....	9
2.1.2. İki boyutta temel örgü türleri .....	10
2.1.3. Üç boyutlu örgü türleri.....	10
2.2. Basit Kübik Örgü .....	12
2.3. Ters Örgü.....	13
2.4. Basit Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi.....	14
2.5. A15 Tipi Kristal Yapı.....	15
<b>3. TEORİ.....</b>	<b>17</b>
3.1. Schrödinger Denklemi.....	17
3.2. Çok Cisim Problemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	18
3.3. Hartree-Fock Yaklaşımı .....	20
3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	21
3.4.1. Hohenberg-Kohn teoremleri .....	22
3.4.1.1. Temel değişken olarak yoğunluk .....	22
3.4.1.2. Enerji dönüşüm prensibi .....	23
3.4.2. Elektronik enerji fonksiyonu.....	23
3.4.3. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri .....	24
3.4.4. Yapay (Pseudo) potansiyel metodu.....	27
3.4.5. Değiş-Tokuş enerjisi .....	30
3.4.5.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı .....	31
3.4.5.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı.....	32
3.5. Katıların Örgü Dinamiği .....	34
3.5.1. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri.....	35
3.5.2. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık.....	38
3.6. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi.....	39
3.7. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu (Root-Sampling Method).....	40
3.8. Süperiletkenlik .....	41
3.8.1. BCS teorisi .....	42
3.8.2. Spin-orbit etkisi.....	43

3.8.3. Süperiletkenlik parametrelerinin hesaplanması .....	43
3.9. Quantum-Espresso Yazılımı.....	46
<b>4. HESAPLAMALAR VE SONUÇLAR.....</b>	<b>47</b>
4.1. Hesaplama Kriterleri .....	47
4.2. V3Ge Kristalinin Yapısal ve Elektronik Özellikleri .....	48
4.3. V3Ge Kristalinin Elastik ve Mekanik Özellikleri .....	54
4.4. V3Ge Kristalinin Fonon Özellikleri ve Elektron-Fonon Etkileşimi.....	59
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>67</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>77</b>

## KISALTMALAR

<b>APW</b>	: Genişletilmiş Düzlem Dalga
<b>BCS</b>	: Bardeen-Cooper-Schrieffer Teorisi
<b>DFT</b>	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
<b>GGA</b>	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
<b>GS</b>	: Geleneksel Süperiletken
<b>İBB</b>	: İndirgenmiş Brillouin Bölgesi
<b>LAPW</b>	: Lineer Çoğaltılmış Düzlem Dalga
<b>LCAO</b>	: Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu
<b>LDA</b>	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
<b>LMTO</b>	: Lineerleştirilmiş Muffin-Tin Orbital
<b>MRI</b>	: Manyetik Rezonans Görüntüleme
<b>NMR</b>	: Nükleer Manyetik Rezonans
<b>PBE</b>	: Perdew-Burke-Ernzerhof
<b>SC</b>	: Basit Kübik
<b>SCF</b>	: Öz Uyumlu Alan
<b>SOE</b>	: Spin-Orbit Etkileşimi
<b>SQUID</b>	: Süperiletken Kuantum Arayüz Cihazı
<b>VEDD</b>	: Valans Elektron Yoğunluk Dağılımı





## SİMGELER

$T_c$	: Kritik sıcaklık [Kelvin]
$\lambda_L$	: London nüfuz derinliği
$\Psi$	: Gerçek dalga fonksiyonu
$K$	: Kelvin
$\gamma$	: Gruneisen sabiti
$\vec{a}_i$	: Örgü öteleme vektörü
$\vec{b}_j$	: Ters örgü için yer değiştirme vektörü
$h$	: Planck sabiti
$\hbar$	: İndirgenmiş Planck sabiti
$\nabla^2$	: Laplace operatörü
$E_{dt-e}$	: Değiş-Tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi
$\phi$	: Yapay dalga fonksiyonu
$V_{ps}$	: Yapay potansiyel
$V_A$	: Gerçek potansiyel
$V_R$	: İtici potansiyel
$V_{ee}$	: Elektron-elektron etkileşme potansiyeli
$V_{KS}$	: Kohn-Sham potansiyeli
$\hat{H}_{KS}$	: Kohn-Sham hamiltonyeni
$\vec{r}$	: Konum vektörü
$\vec{T}$	: Öteleme vektörü
$\vec{R}$	: Örgü vektörü
$\vec{G}$	: Ters örgü vektörü
$H$	: Hamiltonyen Operatörü
$Z$	: Atom Numarası
$N_0$	: Birim hücre sayısı
$\Omega$	: Kristal hacmi
$\vec{q}$	: Dalga vektörü
$\omega$	: Frekans
$a$	: Örgü sabiti [Angstrom]

<b>E</b>	: Toplam enerji
<b>F</b>	: Kuvvet
<b>n(r)</b>	: Herhangi bir durum için elektronik yük yoğunluğu
<b><math>\Phi</math></b>	: Kristalin potansiyel enerjisi
<b><math>\rho(\omega)</math></b>	: Elektron durum yoğunluğu
<b><math>\rho(\mathbf{r})</math></b>	: Taban durumu elektronik yük yoğunluğu
<b>N(E<sub>F</sub>)</b>	: Fermi seviyesi elektronik durum yoğunluğu
<b>k<sub>B</sub></b>	: Boltzman sabiti
<b>THz</b>	: Terahertz
<b><math>\Psi_{\text{BCS}}</math></b>	: BCS dalga fonksiyonu
<b><math>\mu^*</math></b>	: Coulomb itme potansiyeli
<b>Z<sub>m</sub></b>	: Kütle renormalizasyon fonksiyonu
<b><math>\Delta_m</math></b>	: Çift-frekanslı spin-tekli süperiletken fonksiyonu
<b>V<sub>den</sub></b>	: Deneme potansiyeli
<b>V<sub>dış</sub></b>	: Bir elektronik sistemde elektronlardan kaynaklanan dış potansiyel
<b><math>\omega_{ln}</math></b>	: Logaritmik ortalama fonon frekansı
<b><math>\gamma_{qj}</math></b>	: Fonon çizgi genişliği
<b><math>\lambda_{ep}</math></b>	: Elektron-Fonon etkileşim parametresi
<b>B</b>	: Hacim modülü
<b>B'</b>	: Hacim modülü basınca göre türevi
<b>V<sub>P</sub></b>	: Enine dalga hızı
<b>V<sub>B</sub></b>	: Boyuna dalga hızı
<b>V<sub>G</sub></b>	: Ortalama dalga hızı

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 2.1.</b> Üç boyutlu uzayda 7 kristal sistemi ve 14 örgü türü.....	11
<b>Tablo 2.2.</b> Basit kübik yapı ile ilişkili uzay grupları. ....	13
<b>Tablo 2.3.</b> Basit kübik örgünün Brillouin Bölgesinde kartezyen koordinatlar cinsinden yüksek simetri noktaları ve yönleri [44]. ....	15
<b>Tablo 4.1.</b> $V_3Ge$ kristali için hesaplanan yapısal parametreler. ....	51
<b>Tablo 4.2.</b> $V_3Ge$ kristali için hesaplanan elastik sabitler. ....	55
<b>Tablo 4.3.</b> $V_3Ge$ kristali için hesaplanan hacim modülü ( $B_H$ ) ve kayma modülü ( $G_H$ ) değerleri.....	56
<b>Tablo 4.4.</b> $V_3Ge$ kristali için hesaplanan Young modülü ( $E$ ), Poisson oranı ( $\sigma$ ) ve $G_H/B_H$ değerleri. ....	57
<b>Tablo 4.5.</b> $V_3Ge$ , $Ta_3Ge$ , $Nb_3Ge$ , $V_3Si$ ve $V_3Sn$ bileşikleri Young modülü değerleri.....	58
<b>Tablo 4.6.</b> $V_3Ge$ kristali için hesaplanan elastik dalga hızları ( $V_L$ , $V_M$ , $V_T$ ) ve debye sıcaklık ( $\theta_D$ ) değerleri. ....	59
<b>Tablo 4.7.</b> $V_3Ge$ bileşiği için $\Gamma$ noktasında sırasıyla spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak ve hariç tutularak (parantez içindeki veriler) elde edilen optik modlarının frekansları ( $\nu$ ), aktif ve pasif fonon modları ve bu modların oluşumlarına katkı sunan atom titreşimlerinin özkarakterleri. ....	60
<b>Tablo 4.8.</b> $V_3Ge$ kristali için hesaplanan süperiletkenlik parametreleri.....	65
<b>Tablo 4.9.</b> $V_3Ge$ kristali için hesaplanan süperiletkenlik kritik sıcaklığı ( $T_C$ ) değerleri.....	66



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Örnek kristal yapı gösterimi. ....	8
Şekil 2.2. Kristal yapı gösterimi. ....	9
Şekil 2.3. Wigner-Seitz ilkel birim hücrenin temsili gösterimi.....	9
Şekil 2.4. İki boyutlu uzayda özel tip örgüler.....	10
Şekil 2.5. Üç boyutta 14 farklı bravais örgü türü.....	12
Şekil 2.6. Basit kübik örgünün geleneksel birim hücresi. ....	13
Şekil 2.7. Basit kübik örgünün Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları. ....	15
Şekil 2.8. A <sub>3</sub> B intermetalik bileşiklerin A15 kristal yapısı.....	16
Şekil 3.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendi kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programına ait akış çizelgesi. ....	27
Şekil 3.2. Çekirdek, kor ve valans elektronlarından oluşan bir atomun temsili gösterimi.....	28
Şekil 3.3. Tüm elektron potansiyeli ve dalga fonksiyonu ile yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonu gösterimi. ....	30
Şekil 4.1. V <sub>3</sub> Ge bileşiğinin kristal yapısı. ....	48
Şekil 4.2. V <sub>3</sub> Ge bileşiği için enerji-örgü sabiti grafiği. ....	50
Şekil 4.3. V <sub>3</sub> Ge kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan elde edilen elektronik bant yapısı grafiği. ....	51
Şekil 4.4. V <sub>3</sub> Ge kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak elde edilen elektronik bant yapısı grafiği.....	52
Şekil 4.5. V <sub>3</sub> Ge kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan elde edilen elektronik durum yoğunluğu grafiği. ....	53
Şekil 4.6. V <sub>3</sub> Ge kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak elde edilen elektronik durum yoğunluğu grafiği.....	53
Şekil 4.7. V <sub>3</sub> Ge kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan elde edilen fonon dağılımı grafiği.....	61
Şekil 4.8. V <sub>3</sub> Ge kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak ve spin-orbit etkisi göz önünde bulundurulmadan elde edilen fonon dağılımı grafiği. ....	61
Şekil 4.9. V <sub>3</sub> Ge kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan elde edilen fonon durum yoğunluğu grafiği.....	62
Şekil 4.10. V <sub>3</sub> Ge kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak elde edilen fonon durum yoğunluğu grafiği.....	63
Şekil 4.11. V <sub>3</sub> Ge kristali için spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak elde edilen Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansla değişimi.....	64
Şekil 4.12. V <sub>3</sub> Ge kristali için spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan elde edilen Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansla değişimi.....	64



# V<sub>3</sub>Ge BİLEŞİĞİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN VE SÜPERİLETKENLİK MEKANİZMASININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

## ÖZET

Kristallerin toplam enerjilerinin belirlenmesi onların fiziksel özelliklerinin araştırılmasında ilk basamaktır. Çünkü kristallerin elektronik ve fonon yapısına toplam enerji kullanılarak ulaşılabilir. Hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymadan dalga denkleminin çözümünü veren Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, kristallerin davranışlarını açıklayan Schrödinger denkleminin çözümünü bulabilmek adına kullanılan en ideal yaklaşımdır. Bunu gerçekleştirirken ihtiyacı olan veriler yalnızca kristalin örgüsü ve örgü parametreleridir. Bu tez çalışmasında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini ele alan Quantum Espresso paket programı kullanılarak A15 tipi V<sub>3</sub>Ge bileşiğinin yapısal, elektronik, elastik ve fonon özellikleri araştırılarak süperiletkenlik mekanizması teorik olarak incelenmiştir.

Uzay grubu Pm $\bar{3}$ n (No:223) olan ve basit kübik örgüye sahip V<sub>3</sub>Ge bileşiğine ilişkin yapısal özellikler ayrıntılı olarak incelenmiştir. Öncelikle XCRYSDEN programı kullanılarak V ve Ge atomları arası bağ uzunlukları hesaplanmıştır. Sonrasında birbirlerinden farklı örgü sabiti değerleri için V<sub>3</sub>Ge kristal yapısı oluşturularak, seçilen her bir örgü sabitine karşılık gelen enerji değerleri elde edilmiştir. Bu enerji değerleri içerisinde minimum enerji seviyesine karşılık gelen ve bu bileşiği A15 kristal yapısında kararlı kılan örgü sabiti değeri spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan (8x8x8) k-noktası ağı kullanıldığında 4.771 Å, (12x12x12) k-noktası ağı kullanıldığında ise 4.772 Å olarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda V<sub>3</sub>Ge için spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak, degauss değeri 0.05 ve k-noktası ağı (8x8x8) seçilerek elde edilen örgü sabiti değeri ise 4.775 Å olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte karşılaştırma yapmak ve ileride yapacağımız hesaplamalarda kullanmak için degauss 0.02 ve k-noktası ağı (8x8x8) alınarak da hesaplama yapılmış ve diğer sonuçlarla neredeyse aynı değerler elde edilmiştir. Sonuç olarak, farklı degauss ve k-noktası ağları için tekrar tekrar yapılan örgü sabiti hesaplamalarında optimum değere, degauss=0.05 ve k-noktası ağı olarak ise (8x8x8) kullanılarak varılabileceği gözlenmiştir. Birbirlerinden farklı örgü sabiti değerlerine tekabül eden enerji değerleri ve Murnaghan durum denklemleri yardımıyla ortaya çıkan hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak sırasıyla 176.8 GPa ve 4.02 olarak hesaplanmıştır. Aynı değerler spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan ise 178.5 GPa ve 4.33 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçların hesaplamaları için örgü sabiti değerini optimum düzeyde veren degauss değeri ve k-noktası ağları kullanılmıştır.

V<sub>3</sub>Ge bileşiğinin yapısal özelliklerinin incelenmesi esnasında hesaplanan örgü sabiti değeri ile oluşturulan kristal yapı kullanılarak elektronik özelliklere ilişkin hesaplamalara geçilmiştir. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı ve Yapay Potansiyel Metodu kullanılarak yapılan bu hesaplamalar neticesinde basit kübik örgünün yüksek

simetri yönleri boyunca elde edilen  $V_3Ge$  bileşiğinin elektronik bant yapısı grafikleri, spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak ve spin-orbit etkileşimi hariç tutularak ayrı ayrı hazırlanmıştır. Hazırlanan bu grafiklerde elektronik enerji bantlarının, Fermi enerji seviyesini bazı simetri yönlerinde kestiği gözlenmiş ve bu gözlem  $V_3Ge$  bileşiğinin metalik bir karaktere sahip olduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra  $V_3Ge$  kristali için hesaplanan elektron durum yoğunluğu grafiklerinden, tez çalışmasının ana temalarından olan  $V_3Ge$  kristalinin süperiletkenlik mekanizmasının araştırılmasında BCS teorisine göre önemli bir yer tutan Fermi enerjisi civarındaki durum yoğunluğu, spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak tam-rölativistik ultrasoft yapay potansiyeller kullanılarak  $N(E_F)=8.275$  Durum/eV, spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan  $N(E_F)=8.268$  Durum/eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu durum yoğunluğuna en büyük katkının %87 oranı ile V atomu 3d orbitalleri tarafından sağlandığı gözlemlenmiştir.

Süperiletken materyallerin elastik özelliklerinin araştırılması, bu materyallerin kullanım alanlarının belirlenmesinde önemli bir yere sahip olmasının yanı sıra süperiletkenlik özelliklerinin teorik olarak anlaşılabilmesi için de oldukça önemlidir. Bu nedenle bu tez çalışmasında  $V_3Ge$  bileşiğinin elastik özellikleri ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Optimum değerlere ulaşmamızı sağlayan degauss ve k-noktası ağırları sırasıyla 0.05 ve (12x12x12) olarak seçilerek, Gerilme-Gerinim (Stress-Strain) metodu ile elastik sabitler değerleri hesaplamaları yapılmıştır. Sonuç olarak spin-orbit etkileşimi hesaba katıldığında  $V_3Ge$  bileşiği için elastik sabitler  $C_{11}= 313.144$  GPa,  $C_{12}= 119.751$  GPa ve  $C_{44}= 72.540$  GPa olarak hesaplanmıştır. Spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan elde edilen elastik sabitler değerleri ise  $C_{11}= 313.671$  GPa,  $C_{12}= 120.086$  GPa ve  $C_{44}= 72.836$  GPa olarak bulunmuştur. Born kriterlerine sağlayan bu değerler,  $V_3Ge$  bileşiğinin mekanik olarak kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. Ayrıca kübik kristallerin esnek/kırılğan yapılarını ortaya koymada oldukça etkili olan Cauchy basıncı da spin-orbit etkileşimi dahil ve hariç olmak üzere sırasıyla  $C_{12}-C_{44}= 47.211$  GPa ve  $C_{12}-C_{44}= 47.250$  GPa olarak hesaplanmıştır.  $V_3Ge$  bileşiğine ait elastik sabitlerin hesaplanmasının ardından Voigt-Reuss-Hill (VRH) yöntemi kullanılarak hacim modülü ve kayma modülü değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar neticesinde spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak elde edilen hacim modülü değeri 184.216 GPa, kayma modülü değeri ise 81.398 GPa olarak belirlenmiştir. Spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan ise hacim modülü 184.614, kayma modülü ise 81.629 olarak elde edilmiştir. Bu hesaplamaların ardından malzemelerin rijitliğini gösteren Young modülü değeri spin-orbit etkileşimli hesaplamalarda 212,843 GPa, spin-orbit etkileşimi dahil edilmeyen hesaplamalarda ise 213.428 GPa olarak belirlenmiştir. Eksenel ve yanal gerinimlerin mutlak değerlerinin oranı olarak ifade edilen Poisson oranı ise spin-orbit etkileşimi dahil edilerek ve hariç tutularak 0.307 olarak hesaplanmıştır.

BCS teorisi süperiletkenliğin kaynağı olarak Cooper çiftlerini gösterir. Cooper çiftlerinin bir arada kalmasını sağlayan temel etken ise fonon alışverişidir. Bu nedenle materyallerin süperiletkenlik özellikleri ile doğrudan ilişki olan fonon özellikleri de bu tez çalışmasında detaylı olarak ele alınmıştır.  $V_3Ge$  bileşiğinin fonon hesaplamaları Lineer Tepki Metodu kullanılarak yapılmıştır.  $V_3Ge$  bileşiğine ait fonon durumlarını elde etmek için 4x4x4 q-noktası ağında 10 adet dinamik matris kullanılmıştır. Momentum uzayında elde edilen bu matrisler normal uzaya Fourier dönüşümleri kullanılarak taşınmıştır. Daha sonra hareket denklemi hesaplaması yapılarak birinci Brillouin bölgesinde simetri yönlerinde fonon eğrileri elde edilmiştir. İlk olarak  $V_3Ge$  bileşiği için  $\Gamma$  noktasında hesaplanan optik fonon modlarının frekansları, aktif ve pasif



fonon modları ve bu modların oluşumuna katkı sunan atom titreşimlerinin öz karakterleri incelenmiştir. Daha sonra  $V_3Ge$  bileşiği için yüksek simetri yönleri boyunca elde edilen fonon spektrumunda 24 adet fonon modu bulunduğu gözlenmiştir. Bu modların 3'ü akustik ve 21'i ise optik moddur. Gerek spin-orbit etkileşimi dahil edilerek gerekse spin-orbit etkileşimi hariç tutularak elde edilen hesaplamalarda  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$ ,  $E_g$  ve  $A_{2g}$  modlarının oluşumlarında yalnızca V atomları titreşimlerinin etkin olduğu,  $T_{1u}$  ve  $T_{2u}$  modlarının oluşumlarında ise V ve Ge atomlarının beraber katkı sağladıkları görülmüştür.  $V_3Ge$  bileşiği içerisinde V atomları sayısal olarak fazla olmalarından dolayı spektrumun oluşumunda aktif bir rol oynamışlardır. Bu yüzden V ve Ge atomları arasındaki kütle farkının büyük olmasına karşın fonon spektrumunda bir boşluk bölgesi yoktur. Fonon dağılım grafiklerinde göze çarpan bir diğer husus ise  $V_3Ge$  bileşiğinin yalnızca pozitif frekanslara sahip olmasıdır. Bu gözlem  $V_3Ge$  kristalinin dinamik açıdan kararlı olduğunun bir göstergesi niteliğindedir.

$V_3Ge$  bileşiğinin süperiletkenlik mekanizmasının incelenmesi kapsamında elektron-fonon etkileşim parametresinin doğru bir şekilde hesaplanabilmesi oldukça önemlidir. Hangi fonon modlarının elektronlar ile etkileştiğini bulabilmek ve sağlıklı bir elektron-fonon etkileşim parametresine ulaşabilmek için Eliashberg spektral fonksiyonu hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda  $32 \times 32 \times 32$  değerinde k-noktası ağı kullanılmıştır ve neticesinde ortalama fonon frekansı spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak 259.718 K, spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan 260.418 K olarak elde edilmiştir. Elektron-fonon etkileşim parametresi 0.699 olarak bulunmuştur. Ortalama fonon frekansı ve elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri Migdal-Eliashberg yaklaşımı kullanılarak  $V_3Ge$  bileşiğinin süperiletkenliğe geçiş kritik sıcaklığı yaklaşık olarak  $\mu^*=0.14$  değeri ile 6.271 K olarak ortaya konmuştur.



# THEORETICAL INVESTIGATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES AND SUPERCONDUCTIVITY MECHANISM OF V<sub>3</sub>Ge COMPOUND

## SUMMARY

The study of the physical properties of crystals begins with the calculation of their total energy. Because both the electronic and vibrational structure can be derived from the total energy. Density Functional Theory, which gives the solution of the wave equation without the need for any experimental parameters, is the most perfect approach to obtain the solution of the Schrödinger equation describing the behavior of crystals. The only data it needs while doing this is the lattice and lattice parameters of the crystal. In this thesis, the superconductivity mechanism was theoretically examined by investigating the structural, electronic, elastic and phonon properties of the A15 type V<sub>3</sub>Ge compound using the Quantum Espresso package program, which deals with Density Functional Theory.

Structural properties of the V<sub>3</sub>Ge compound, which has space group Pm $\bar{3}$ n (No:223) and a simple cubic lattice, have been examined in detail. First of all, bond lengths between V and Ge atoms were calculated using the XCRYSDEN program. Subsequently, the V<sub>3</sub>Ge crystal structure was created for different lattice constant values and the energy values corresponding to each selected lattice constant were obtained. Among these energy values, the lattice constant value, which corresponds to the minimum energy level and makes this compound stable in the A15 crystal structure, was calculated as 4.771 Å when the (8x8x8) k-point mesh was used without including the spin-orbit interaction, and 4.772 Å when the (12x12x12) k-point mesh was used. For V<sub>3</sub>Ge, the spin-orbit interaction was included in the calculation, the degauss value was 0.02 and the lattice constant value obtained by choosing the k-point mesh (8x8x8) was obtained as 4.775 Å. However, in order to make a comparison and use it in future calculations, calculations were made using degauss 0.02 and k-point mesh (8x8x8) and almost the same values as the other results were obtained. As a result, it has been observed that in repeated lattice constant calculations for different degauss and k-point meshes, the optimum value can be reached by using degauss= 0.02 and k-point mesh (8x8x8). The bulk modulus and the first derivative of the bulk modulus with respect to pressure, obtained by using the energy values corresponding to different lattices and the Murnaghan state equations, were calculated as 176.8 GPa and 4.02, respectively, by including the spin-orbit interaction. The same values were determined as 178.5 GPa and 4.33 without including the spin-orbit interaction. Degauss value and k-point meshes, which give the lattice constant value at the optimum level, were used for the calculations of the bulk modulus and the first derivative of the bulk modulus with respect to pressure.

While examining the structural properties of the V<sub>3</sub>Ge compound, calculations regarding the electronic properties were made using the crystal structure created with the lattice constant value calculated. As a result of these calculations made using the Generalized Gradient Approach and Pseudopotential Method, the electronic band structure graphs of the V<sub>3</sub>Ge compound obtained along the high symmetry directions

of the simple cubic lattice were prepared separately by including the spin-orbit interaction in the calculation and excluding the spin-orbit interaction. In these prepared graphs, it has been observed that the electronic energy bands cut the Fermi energy level in some symmetry directions and this observation showed that the  $V_3Ge$  compound had a metallic character. In addition, from the electron state density graph calculated for the  $V_3Ge$  crystal, the state density around the Fermi energy, which has an important place according to the BCS theory in the investigation of the superconductivity mechanism of the  $V_3Ge$  crystal, which is one of the main themes of the thesis, was calculated using full-relativistic ultrasoft pseudopotentials by including the spin-orbit interaction in the calculation  $N(E_F)=8.275$  States/eV, calculated as  $N(E_F)=8.268$  States/eV without including spin-orbit interaction in the calculation. It has been observed that the largest contribution to this calculated density of states is provided by the 3d orbitals of the V atoms, with a rate of approximately %87.

Investigation of the elastic properties of superconducting materials is very important for the theoretical understanding of superconductivity properties as well as having an important place in determining the usage areas of these materials. Therefore, in this thesis, the elastic properties of the  $V_3Ge$  compound are discussed in detail. Degauss and k-point meshes, which enable us to reach optimum values, were selected as 0.05 and (12x12x12) respectively, and elastic constant values were calculated using the Stress-Strain method. As a result, when the spin-orbit interaction was included in the calculation, the elastic constants for the  $V_3Ge$  compound were calculated as  $C_{11} = 313.144$  GPa,  $C_{12} = 119.751$  GPa and  $C_{44} = 72.540$  GPa. The elastic constants values obtained without including the spin-orbit interaction in the calculation were found to be  $C_{11} = 313.671$  GPa,  $C_{12} = 120.086$  GPa and  $C_{44} = 72.836$  GPa. In addition, the Cauchy pressure, which is very effective in revealing the flexible/brittle structures of cubic crystals, was calculated as  $C_{12} - C_{44} = 47.211$  GPa and  $C_{12} - C_{44} = 47.250$  GPa respectively, including and excluding the spin-orbit interaction. After calculating the elastic constants of the  $V_3Ge$  compound, the bulk modulus and the shear modulus values were calculated using the Voigt-Reuss-Hill (VRH) method. As a result of the calculations, the bulk modulus value obtained by including the spin-orbit interaction in the calculation was determined as 184.216 GPa, and the shear modulus value was determined as 81.398 GPa. Without including the spin-orbit interaction in the calculation, the bulk modulus was obtained as 184.614 GPa and the shear modulus was 81.629 GPa. Following these calculations, the Young's modulus value, which shows the rigidity of the materials, was determined as 212.843 GPa in calculations with spin-orbit interaction, and 213.428 GPa in calculations not including spin-orbit interaction. Poisson's ratio, expressed as the ratio of the absolute values of axial and lateral strains, was calculated as 0.307 by including and excluding the spin-orbit interaction.

BCS theory points to Cooper pairs as the source of superconductivity. The main factor that keeps Cooper pairs together is phonon interaction. For this reason, the phonon properties of materials, which are directly related to their superconductivity properties, are also discussed in detail in this thesis study. The phonon calculations of the  $V_3Ge$  compound were made using the Linear Response Technique. In order to obtain the phonon spectra of the  $V_3Ge$  compound, 10 dynamic matrices were used in a 4x4x4 q-point meshes. Then, these matrices obtained in the reciprocal lattice space were transferred to the normal space with Fourier transformations. By solving the equation of motion, phonon curves in the symmetry directions in the 1st Brillouin zone were obtained. The calculation of the density of states was made with larger number of q

vectors taken inside the reduced first Brillouin zone. Firstly, the frequencies of the optical phonon modes calculated at the  $\Gamma$  point for the  $V_3Ge$  compound, active and passive phonon modes and eigencharacters of the atomic vibrations that contribute to the formation of the modes have been investigated. Then, it was observed that there were 24 phonon modes in the phonon spectrum obtained along the high symmetry directions for the  $V_3Ge$  compound, including 3 acoustic and 21 optical phonons. Firstly, the frequencies of the optical phonon modes, active and passive phonon modes, and the eigencharacteristics of the atomic vibrations that contribute to the formation of these modes, calculated at the  $\Gamma$  point for the  $V_3Ge$  compound, were examined. In the calculations obtained both by including the spin-orbit interaction and excluding the spin-orbit interaction, it was observed that only the vibrations of V atoms were effective in the formation of  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$ ,  $E_g$  and  $A_{2g}$  modes. It has been observed that V and Ge atoms contribute together in the formation of  $T_{1u}$  and  $T_{2u}$  modes. The numerical superiority of V atoms in the formation of the  $V_3Ge$  crystal structure ensured that there was no gap region in the phonon spectrum despite the large mass difference between them and Ge atoms. The fact that only positive frequency values are present in the phonon distribution graphs is an indication that the  $V_3Ge$  compound is dynamically stable. When the phonon density of states graphs were examined, it has been observed that the phonon modes in the frequency range between 5.5 THz and 8.3 THz, which made the biggest contribution to the  $\lambda$  value, originated from V atoms. When all calculations and observations regarding the phonon properties of the  $V_3Ge$  crystal are combined with the results regarding the electronic properties of the  $V_3Ge$  crystal, it can be concluded that the source of superconductivity of the  $V_3Ge$  crystal is the interaction of the electrons forming the d orbitals of the V atoms and the phonons formed by the V atoms at low frequencies.

It is very important to be able to calculate the electron-phonon interaction parameter accurately within the scope of examining the superconductivity mechanism of the  $V_3Ge$  compound. The Eliashberg spectral function was calculated to find out which phonon modes interact with electrons and to obtain a healthy electron-phonon interaction parameter. For these calculations, a  $(32 \times 32 \times 32)$  k-point mesh was used, and as a result, the average phonon frequency was obtained as 259.718 K by including the spin-orbit interaction in the calculations, and as 260.418 K without the spin-orbit interaction in the calculations. The electron-phonon interaction parameter was found to be 0.699. Using the Migdal-Eliashberg approach, the average phonon frequency and electron-phonon interaction parameter values revealed that the critical temperature of the  $V_3Ge$  compound for transition to superconductivity was approximately 6.271 K with a value of  $\mu^*=0.14$ .



## 1. GİRİŞ

1908 yılında Hollandalı fizikçi Heike Kamerlingh Onnes tarafından, Hollanda'nın Leiden şehrinde bulunan laboratuvarında gerçekleştirilen Helyum sıvılaştırma deneyi düşük sıcaklık fiziğinin temel taşı olmuştur [1]. Kaynama sıcaklığı 4 K civarında olan helyumun başarılı bir şekilde sıvılaştırılabilmesi Onnes'a metallerin düşük sıcaklıklarda elektriksel dirençlerinin incelenebilmesi imkanını sağlamıştır. 1911 yılında bu kez cıva kullanarak yaptığı deneylerde Onnes ve yardımcıları cıvanın direncinin, 4.2 K kritik sıcaklığında ( $T_C$ ) keskin bir düşüş ile ölçülemeyecek kadar düşük değerlere geldiğini gözlemlemişlerdir. Bahse konu bu durum Onnes tarafından ilk olarak kusursuz iletken ve daha sonrasında da süperiletken olarak tanımlanmıştır. Onnes'un bu keşfini izleyen yıllarda, birçok metalin  $T_C$  kritik sıcaklığı altındaki değerlerde öz dirençlerinin sıfır olduğu tespit edilmiştir. 1933 yılında W. Hans Meissner ve Robert Ochsenfeld süperiletkenlerin manyetik özelliklerinin anlaşılabilmesi adına yaptıkları çalışmalarda; manyetik alan içerisinde soğutulan bir süperiletkenin, kritik sıcaklığın altındaki sıcaklıklara doğru inildiğinde içerisinde bulunan manyetik akının yok olduğunu başka bir deyişle süperiletkenin manyetik alanı dışarıladığını keşfetmişlerdir. Mükemmel Diyamanyetizma ya da günümüzde "Meissner Etkisi" olarak bilinen bu olay süperiletkenliğin daha derin bir şekilde anlaşılabilmesine giden yolu açmıştır [2]. Süperiletkenliği açıklamaya çalışan ilk teori 1935 yılında Fritz ve Heinz London tarafından geliştirilmiştir. Maxwell denklemlerine dayalı iki denklemden oluşan bu fenomenolojik (görüngüsel) teori ile süperiletkenliğin iki temel özelliği diyamanyetizma ve sıfır direnç klasik fizik açısından makroskobik düzeyde açıklanmıştır. Bahse konu bu çalışmalarda manyetik alanın süperiletken özellik gösteren malzemeye nüfuz ettiği derinlik olan London sızma derinliği ( $\lambda_L$ ) kavramını geliştirmişlerdir [3,4]. Kuantum etkileri hesaba katarak geliştirilen ilk teori ise 1950 yılında V. L. Ginzburg ve L. D. Landau tarafından ortaya konan Ginzburg-Landau Teorisi'dir. Bu teorinin temelinde elektron çiftlerinin kütle merkezi hareketini tarif eden  $\Psi(r)$  düzen parametresi kavramı bulunmaktadır. Ayrıca bu teoriye göre süperiletkenlerin iki farklı kategoride değerlendirilebilmesinin mümkün olduğu anlaşılmıştır. Tip-I olarak adlandırılan süperiletkenler Niobium haricindeki bütün

süperiletken elementleri içerirken, Tip-II süperiletkenler ise Niobium, süperiletken alaşımlar ve kimyasal bileşikleri içerir [5-7]. Mikroskobik anlamda kuantum mekaniğine dayalı süperiletkenlik açıklaması ise 1957 yılında J. Bardeen, L. N. Cooper ve J. R. Schrieffer tarafından ortaya konulmuştur [8]. Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) adı verilen bu kuram, birlikteliklerini Cooper çiftleri olarak tanımladıkları iki elektronun aynı kuantum enerji seviyesinde birlikte ve eş zamanlı olarak hareket etmelerinin süperiletkenliğe neden olduğunu açıklamaktadır [9-11]. Üzerinde taşıdığı akımın kayıpsız olarak iletilmesi nedeniyle kablolarda, ısı yaymaması nedeniyle düşük hacimli ve yüksek hız istenen devrelerde, manyetik alan çizgilerini dışlaması nedeniyle Maglev trenlerinde uygulama alanlarını gördüğümüz süperiletkenler; parçacık hızlandırıcıları, manyetik rezonans görüntüleme (MRI) miknatısları, nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, süperiletken kuantum arayüz cihazı (SQUID) ve daha nice teknoloji uygulamalarında yer almakta ve her geçen gün daha da geliştirilmektedir [12]. Teknolojide çok sayıda uygulama alanı bulunan süperiletkenlerin doğasının teorik olarak açıklanması ile ilgili yukarıda anlatılan çalışmalar sürerken yıllar içinde çok sayıda süperiletken de deneysel olarak keşfedilmiş ve bu konudaki çalışmalar artarak devam etmiştir [13]. Süperiletkenlik özellikleri araştırılan gruplardan biri de A15 tipi malzemelerdir. İlk olarak 1931 yılında bir tungsten allotropunda gözlenen ve bu nedenle  $\beta$ -W veya  $\text{Cr}_3\text{Si}$  olarak da bilinen A15 fazı, metallerin bir araya gelmesi ile oluşur.  $\text{A}_3\text{B}$  kimyasal formuyla bilinen bu yapıda A geçiş metalini B ise uygun olan diğer elementi simgeler. Yüksek manyetik alan ve yüksek sıcaklıklarda süperiletken özellik gösterebilen A15 tipi bileşikler, günümüzde teknoloji alanında birçok uygulamada kullanılmaya devam ederken bilimsel çalışmalarda da hala süregelen önemli bir araştırma alanıdır. Yakın geçmişte çok daha yüksek sıcaklıklarda süperiletken özellik gösteren malzemeler keşfedilmesine rağmen, A15 tipi süperiletkenler 10T'dan daha yüksek manyetik alan gerektiren uygulamalarda kullanılan ana malzemeler olmuşlardır. A15 tipi malzemelerden biri olan ve 17.1 K kritik sıcaklığa sahip  $\text{V}_3\text{Si}$ 'nin keşfi 1953 yılında gerçekleşmiştir [14]. Bu bileşik aynı zamanda bu tezde üzerinde çalışmış olduğumuz  $\text{V}_3\text{Ge}$  bileşiğinin izomorfudur. Bu tez çalışmasında üzerinde çalıştığımız A15 tipi süperiletkenlerden biri olan  $\text{V}_3\text{Ge}$  bileşiği de literatürde geniş bir perspektifte çalışılmış ve çalışmalar halihazırda büyük bir ilgi ile devam etmektedir [15-34]. 1975 yılında L. M. Mattheiss tarafından Amerika'da bulunan Bell laboratuvarında içlerinde  $\text{V}_3\text{Ge}$  bileşiğinin de bulunduğu bazı A15 bileşiklerine ait yapısal ve elektronik



özellikler APW-LCAO (Genişletilmiş Düzlem Dalga-Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu) bant modeli kullanılarak incelenmiştir [15]. Yine aynı yıl içerisinde D. Dew-Hughes tarafından A15 bileşiklerinin kritik süperiletkenlik parametrelerini ele alan bir makale yayımlanmıştır [16]. D. Dew-Hughes tarafından kaleme alınan makalede A15 bileşiklerinin deneysel verilerle elde edilmiş kritik sıcaklık değerleri teorik çalışmalarla kıyaslanmış, bu bileşiklere ait kritik manyetik alan ölçümleri ve kritik akım yoğunlukları hakkında veriler sunulmuştur. Bu çalışmanın iki yıl sonrasında 1977'de R. E. Somekh ve J. E. Evetts yüksek basınç saptırma yöntemi kullanarak hazırladıkları Nb<sub>3</sub>Si ve V<sub>3</sub>Ge bileşiklerinin süperiletkenlik geçiş sıcaklıklarında artış gözlemlemişlerdir [17]. 1977 yılında gerçekleştirilen bir diğer çalışma ise S. J. Nettel ve H. Thomas tarafından V<sub>3</sub>Ge ve V<sub>3</sub>Ga bileşiklerinin süperiletkenlik parametreleri ve fermi enerji seviyesinde elektron durum yoğunluklarının, nötron saçılma verileri ile McMillan metodu kullanılarak elde edilen verilerin karşılaştırılmasıdır [18]. 1978 yılında G. Arbman ve T. Jarlborg LMTO (Lineerleştirilmiş Muffin-Tin Orbital) metodu ile içlerinde V<sub>3</sub>Ge bileşiğinin de yer aldığı 26 farklı A15 bileşiği için elektronik bant yapılarını inceleyen bir çalışma gerçekleştirmişlerdir [19]. Aynı yıl C. S. Menon ve J. Philip, V<sub>3</sub>Ge ve V<sub>3</sub>Si bileşiklerine ait genel ifadelerden türettikleri ikinci ve üçüncü mertebeye elastik sabitleri hesaplayarak deneysel ölçümlerle karşılaştırdıkları bir çalışma gerçekleştirmişlerdir [20]. B. N. N. Achar ve G. R. Barsch 1979 yılında 300K debye sıcaklığında V<sub>3</sub>Ge, V<sub>3</sub>Si ve V<sub>3</sub>Ga bileşikleri için toplam fonon durum yoğunluğu ve alt örgülerden kaynaklanan kısmi katkıları teorik olarak hesapladıkları değerleri deneysel verilerle kıyaslayan bir araştırmaya imza atmışlardır [21]. 1980 yılında J. Philip, V<sub>3</sub>Ge ve V<sub>3</sub>Si için; elastik sabitler, Gruneisen sabiti ( $\gamma$ ) ve ısıl genleşme gibi yapısal, elastik ve termal özelliklerini yansıtan parametreleri ortaya koyan bir çalışma kaydetmişlerdir [22]. 1981 yılında C. M. Soukoulis ve D. A. Papaconstantopoulos bazı A15 bileşiklerinde (V<sub>3</sub>Ge dahil) kritik sıcaklık ile özdirenç arasındaki ilişkiyi araştırmışlardır [23]. 1982 yılında B. N. Kodess ve L. A. Butman tarafından V<sub>3</sub>Ge bileşiğinin X-ışını kırınım verilerinden elde edilen VEDD (Valans Elektron Yoğunluk Dağılımı) haritasını kullanılarak, bu bileşiğin elektronik yapısına ilişkin çalışmalar kaydedilmiştir [24]. 1982 senesinde H. B. Radousky, T. Jarlborg, G. S. Knapp ve A. J. Freeman A15 bileşiklerinde elektron durum yoğunluğu ve elektron fonon etkileşimine ilişkin yapılan teorik ve deneysel çalışmaların kıyası üzerinden bir araştırma gerçekleştirilerek bu bileşiklerin elektronik yapılarının ayrıntılı bir şekilde anlaşılabilmesine katkıda

bulunmuşlardır [25]. S. B. Dierker ve arkadaşları 1983 yılında yaptıkları deneysel araştırmada ve bu araştırmadan iki yıl sonra Raman saçılımı altında  $V_3Ge$ ,  $V_3Si$  ve  $Nb_3Sn$  bileşikleri içerisinde bantlar arası elektronik uyarımlarla optik fonon sönümlenmesi başlığı altında yayımladıkları makalede, bahse konu bileşiklere ait yapısal ve elektronik özellikleri ayrıntılı olarak literatüre sunmuşlardır [26]. 1984 yılında T. Sollerder, U. Essman ve H. Kronmüller RF indüksiyon ve elektronik bombardıman metotlarını kullanarak elde ettikleri  $V_3Ge$  kristali ile yaptıkları deneylerde nötron ışınlanması altında değişen paramanyetik duyarlılık durumlarını gözlemleyerek bu kristalin manyetik süperiletkenlik parametresine ilişkin bir çalışma sunmuşlardır [27]. A. V. Skripov ve A. P. Stepanov 1984 yılında  $V_3Ge$  ve  $V_3Si$  bileşiklerinin elektronik bant yapılarını, deneysel olarak gerçekleştirdikleri NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) ölçümleri ve bant-yapı hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak ele almışlardır [28]. B. M. Klein ve Z. W. Lu 2001 yılında teorik olarak gerçekleştirdikleri çalışmada A15 malzemelerin elastik anomalileri ve örgü değişkenliklerini LAPW/LDA (Lineer Çoğaltılmış Düzlem Dalga/Yerel Yoğunluk Yaklaşımı) adı verilen elektronik bant yaklaşımları ile araştırarak bu yapıların elastik özelliklerine ilişkin ayrıntılı veriler sunmuşlardır [29]. 2008 yılında O. Delaire ve arkadaşları, 2010 yılında ise O. Delaire,  $V_3Ge$  bileşiğinin 10K ile 1273K arasında inelastik nötron saçılımı yöntemiyle deneysel olarak fonon durum yoğunluğunu ölçmüşlerdir [30,31]. Bu ölçümlerde  $V_3Ge$  bileşiğinin düşük sıcaklıklarda süperiletkenlik gösteren fononların artan sıcaklıkla anormal bir sertleşme sergilediğini gözlemlemişlerdir. Temel prensip hesaplamaları yüksek sıcaklıklarda fonon frekanslarındaki bu anormal artışın adyabatik bir kaynaktan meydana geldiğini gösterir. Adyabatik elektron-fonon çiftleniminin fonon termodinamiğini 1000K'yı aşan sıcaklıklarda etkilediği ve fermi enerji seviyesine yakın keskin tepe noktalarının bu anormal sertleşmeden sorumlu olduğu sonucuna varmışlardır. T. Chici ve arkadaşları 2012 yılında ab initio ile yapmış oldukları hesaplamalarda, içerisinde  $V_3Ge$  kristalinin de bulunduğu bazı A15 tipi bileşiklerin yapısal, elastik, elektronik ve termodinamik özelliklerini araştırmışlardır [32]. 2021 yılında Vad. I. Surikov ve arkadaşları yaptıkları deneysel çalışmalarda  $V_3Ge$  ve  $V_3Si$  bileşiklerinin durum yoğunluklarının süperiletkenlik geçiş sıcaklığı ile ilişkili olduğunu göstermiş ve metal yalıtkan geçiş sıcaklıklarının artan durum yoğunluğu ile düştüğünü gözlemlemişlerdir [33]. 2022 yılında E. Ahmed ve arkadaşları A15 tipi süperiletkenlerin literatürde büyük ilgi görmesine rağmen bu malzemelerin süperiletkenlik parametrelerine

odaklanan yeteri kadar çalışma bulunmadığını belirtmiş ve tüm bu parametrelere ilişkin deneysel bir çalışma gerçekleştirmişlerdir [34]. Bu tez çalışmasında öncelikle  $V_3Ge$  bileşiğinin yapısal özellikleri hesaplanacaktır. Yapısal özelliklerinden faydalanılarak  $V_3Ge$ 'nin elastik ve mekanik özellikleri belirlenecektir. Literatürde  $V_3Ge$  bileşiğinin elastik ve mekanik özelliklerine ilişkin çok az çalışma bulunmaktadır [20,22,29,32]. Bir sonraki adım olarak  $V_3Ge$  bileşiğinin elektronik özellikleri araştırılarak, elektronik bant yapısı ve elektronik durum yoğunluğu elde edilecektir. Bu özellikleri ile  $V_3Ge$  bileşiği 1975-1984 yılları arasında yapılan çalışmalarda yoğun olarak ele alınmıştır [15,19,21,24,26,27,28,33]. Elektronik özelliklerini müteakip bu malzemenin fonon dispersiyon grafiği ve fonon durum yoğunluğu hesaplamaları ilk kez bu çalışma kapsamında ele alınarak, fonon özellikleri ayrıntılı bir şekilde tartışılacaktır.  $V_3Ge$  bileşiğinin yapısal, elektronik, elastik, mekanik ve fonon özelliklerinin elde edilmesinden sonra kristal için elektron-fonon etkileşimi detaylı bir şekilde ele alınacaktır. BCS teorisine göre süperiletkenlik özelliklerin belirlenmesinde önemli bir yer tutan elektron-fonon etkileşimi deneysel olarak bazı çalışmaların konusu olmuşlardır [25-31]. Bu çalışmanın ilerleyen kısımlarında  $V_3Ge$  bileşiği için elde edilen tüm bu özelliklerden yararlanılarak süperiletkenlik parametreleri hesaplamaları yapılacaktır. Süperiletkenliğe ilişkin yoğun ilgi nedeniyle literatürde  $V_3Ge$  bileşiğine ait süperiletkenlik mekanizması, birçoğu deneysel olmak üzere çok sayıda çalışmada ele alınmıştır [16,17,18,23,26,27,34]. Bununla birlikte özellikle süperiletkenlik mekanizmasının belirlenmesinde çok büyük bir öneme sahip olan elektron-fonon etkileşimi teorik olarak ilk kez bu tez kapsamında incelenecektir. Bu tez çalışmasında teorik olarak yapılan hesaplamalar ve elde edilen sonuçlar, literatürde yer alan teorik ve deneysel çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılarak detaylı bir biçimde tartışılacaktır.



## 2. KRİSTAL YAPILARA İLİŞKİN TEMEL BİLGİLER

Dışarıdan bakıldığında bir bütün olarak görülen bazı katı cisimler, yapılan deneylerden kesin olarak anlaşıldığı üzere, atomik düzeyde belirli bir birim yapının periyodik yani eşit aralıklarla sürekli olarak yinelenerek, kararlı bir yapı kurmalarıyla oluşmuşlardır. Bu birim yapı ise atom ve atom gruplarından oluşmaktadır. Bu atom ve atom gruplarının böyle bir düzen içerisinde bulunduğu katı cisme “kristal” denir. Başka bir deyişle; kristal, atomların veya atom gruplarının üç boyutlu uzaydaki periyodik bir dizilişidir [35]. Katı bir malzemenin kristal yapısı, ilgili malzemenin incelenecek olan fiziksel özelliklerine ilişkin önemli bilgiler sunar. Bu kısımda kristal yapılar, temel örgü türleri, bu tez kapsamında incelenecek olan  $V_3Ge$  kristal yapısını oluşturan basit kübik (SC-Simple Cubic) yapı, ters örgü uzayı, basit kübik örgü Birinci Brillouin bölgesi ve A15 tipi kristal yapı hakkında detaylı bilgilendirme yapılacaktır.

### 2.1. Kristal Yapılar

Yukarıda tanımlandığı üzere kristal yapılar; atomların veya atom gruplarının oluşturmuş olduğu temel yapıların, üç boyutlu uzaydaki düzenli bir tekrarı ile oluşan yapılardır. Bazı katılarda ise atomlar rastgele yerleşmiş olabilirler. Kristal yapıda olmayan bu malzemeler ise “amorfor cisimler” olarak nitelendirilirler. Çoğu kristalin atomik yapıları kendilerine özgü bir biçimde yüksek simetriye sahiptir. Kristallerin sınıflandırılması da bu karakteristik özellik sayesinde gerçekleşir. Üç boyutlu bir kristal için örgü,  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  şeklinde üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Böylece  $r$  konumunda bulunan bir atomdan bakıldığında kristal ne şekilde görünüyorsa,  $r'$  konumundan bakıldığında da aynı şekilde görünür ve bu konum vektörü,

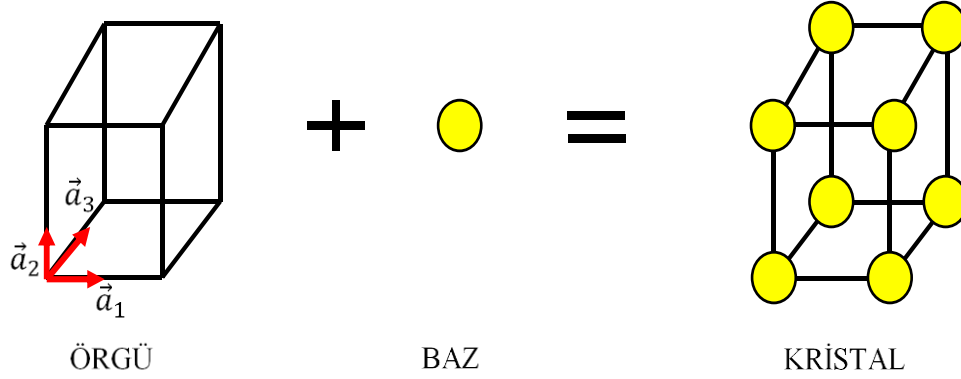
$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

şeklinde verilir. Denklem 2.1’de yer alan  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  her değeri alabilen birer tam sayıdır. Kristalin farklı bir tanımlaması da;

$$\text{Kristal Yapı} = \text{Örgü} + \text{Baz} \quad (2.2)$$

şeklinde verilir.

Şekil 2.1’de bir kristal yapı örneği sunulmuştur.



**Şekil 2.1.** Örnek kristal yapı gösterimi.

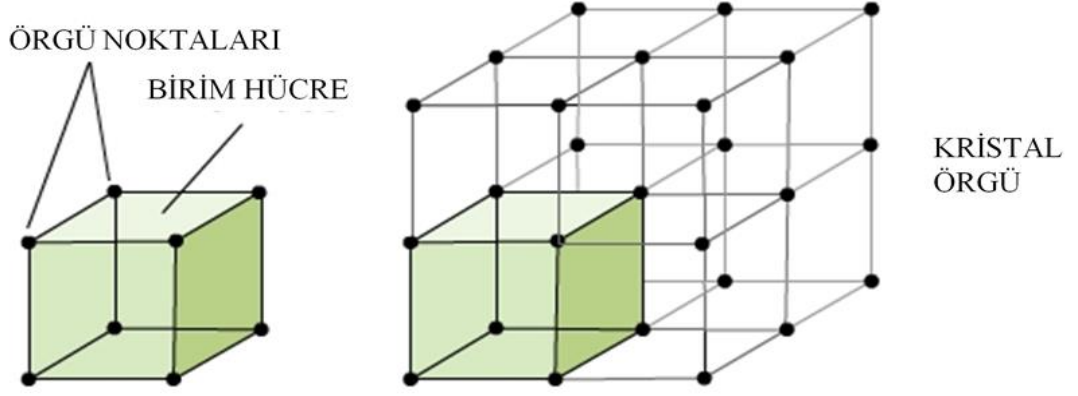
Temel öteleme vektörlerinin meydana getirdiği hücreye “birim hücre” adı verilir. Bir birim hücre, örgü öteleme vektörlerinin her birinin doğrultusunda tek tek periyodik olarak ötelenirse kristal örgüyü oluşturur. Kristalin tüm hacmini dolduracak şekilde seçilen bir birim hücre kristalin tüm özelliklerini yansıtır. Birim hücrede yalnızca bir tane atom bulunmak zorunda değildir. Birden çok atom ya da molekül mevcut olabilir. Birim hücrenin en küçük hacme sahip kısmına “ilkel hücre” adı verilir. Herhangi iki  $r$  ve  $r'$  noktalarından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olan  $\{n_1, n_2$  ve  $n_3\}$  tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa,  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  vektörlerine “ilkel öteleme vektörleri” denir [36]. Kristalin temel yapı birimi olabilecek en küçük hücre bu ilkel vektörler ile temsil edilir. Kristaller öteleme özelliğine sahiplerdir. Bu özellik sayesinde tüm öteleme seti, uzayda bir örgüyü oluştururlar. Uzayda her ötelenme, ilkel vektörlerin tam katları olarak denklem 2.3 ile tanımlanır.

$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.3)$$

Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu şekilde seçilen vektörler ile birlikte birbirlerine ötelenebilirler. Öteleme özelliği sayesinde kristalde gerçekleşen öteleme süresince herhangi bir noktada kristalin özellikleri değişmez kalır.  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  ilkel vektörlerinin oluşturmuş oldukları prizma ilkel hücreyi temsil eder. Daha önce ilkel hücreyi, birim hücrenin en küçük hacimli kısmı olarak tanımlamıştık. Bu hacim denklem 2.4’te belirtilen şekilde hesaplanır. Bu eşitlikte nokta, skaler çarpma işlemi yapıldığını göstermektedir.

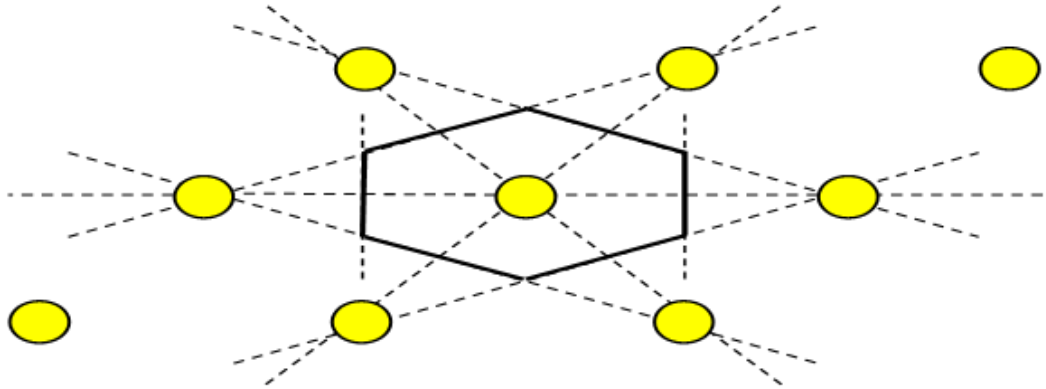
$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.4)$$

Şekil 2.2’de bir birim hücre örneği ve bu hücrenin periyodik olarak ötelenmesi ile oluşan bir kristal örgü gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Kristal yapı gösterimi.

İkel birim hücre seçmenin bir başka yolu; verilen bir örgüde, herhangi bir örgü noktası seçilerek bu örgü noktasına komşu örgü noktalarını birleştiren doğru parçalarının orta noktalarından geçen düzlemler tarafından belirlenen en küçük alanı (ya da hacmi) bulmaktır. Bu şekilde elde edilen ikel birim hücreye Wigner-Seitz ikel birim hücresi denir [37]. Wigner-Seitz ikel birim hücresi Şekil 2.3’te temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Wigner-Seitz ikel birim hücresinin temsili gösterimi.

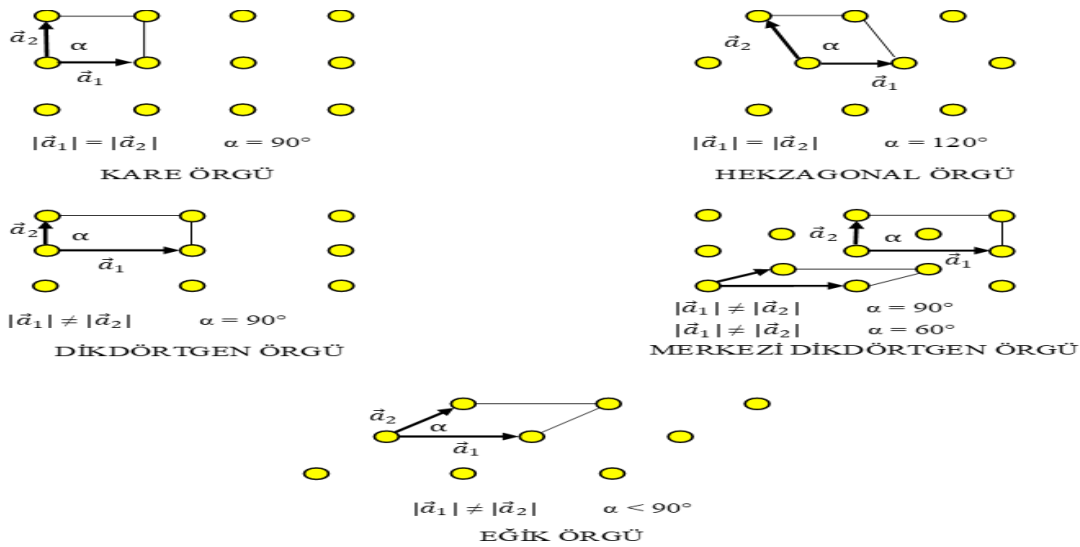
### 2.1.1. Temel örgü türleri

Kristal örgüleri, örgü öteleme ve daha başka simetri işlemleri altında değişmez kalırlar. Örgü öteleme vektörlerinin büyüklükleri ve bu vektörler arasındaki açılar

sınırlandırılmaz ise sonsuz sayıda değişik örgü türü oluşur. Oluşan bu örgü türlerinin bazıları simetri şartlarını sağlayamamaları nedeniyle örgü noktaları aynı olmaz. Simetri işlemleri gerçekleştirildiğinde uzayda değişmez bir örgü elde edebilmek için bir takım sınırlamalar getirilmelidir. Belirli sınırlamalar altında elde edilen örgü türleri “Bravais örgüleri” olarak isimlendirilirler. İki boyutlu uzayda 5 farklı, 3 boyutlu uzayda ise 14 farklı Bravais örgüsü bulunmaktadır [37,38].

### 2.1.2. İki boyutta temel örgü türleri

İki boyutlu örgü türleri; kare, hegzagonal (altıgen), dikdörtgen, merkezi dikdörtgen ve eğik olmak üzere 5 farklı grupta incelenir [36-38]. Örgü türlerinin elde edilebilmesi için gerekli sınırlamalar ve bu sınırlamalar neticesinde oluşan bahse konu 5 bravais örgü türü Şekil 2.4’te verilmiştir.



Şekil 2.4. İki boyutlu uzayda özel tip örgüler.

### 2.1.3. Üç boyutlu örgü türleri

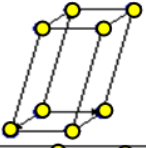
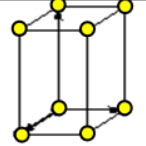
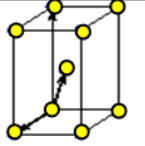
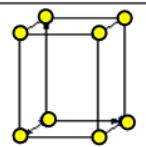
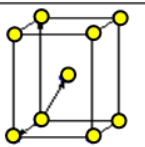
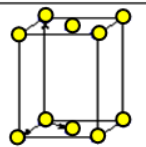
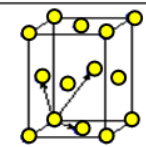
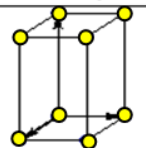
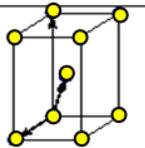
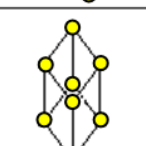
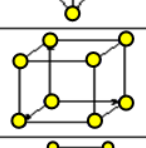
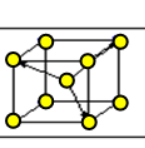
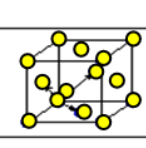
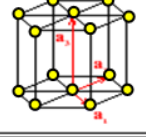
$\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  örgü öteleme vektörlerinin sahip olduğu öteleme simetrisi (simetrileri) ve kristal örgünün sahip olduğu dönme simetrisi (simetrileri) birlikte değerlendirildiğinde, üç boyutlu uzayda yalnızca yedi kristal sistemi elde edilir. Bu kristal sistemleri Tablo 2.1’de gösterildiği üzere triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal (rombohedral) ve hegzagonal şeklinde isimlendirilirler.



**Tablo 2.1.** Üç boyutlu uzayda 7 kristal sistemi ve 14 örgü türü.

Sistem	Örgü Sayısı	Bravais Örgüsü	Birim Hücre Eksen ve Açıları
Triklinik	1	P	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinik	2	P, C	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4	P, C, I, F	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	P, I	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3	P, I, F	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal (Rombohedral)	1	P	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hekzagonal	1	P	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Tablo 2.1’de görüldüğü üzere 7 farklı kristal sistemin her birinde basit örgü bulunmaktadır. İlkel örgü özelliklerini de taşıyan basit örgü, 7 farklı kristal sistemin her birinde yalnız birim hücrelerin köşelerinde örgü noktalarının bulunduğu kabul edilerek elde edilir. Basit örgülere ilaveten; 7 kristal sistemindeki birim hücrelerin bazılarının köşelerinde ek olarak yüzey merkezinde, cisim merkezinde ya da taban merkezlerinde de örgü noktası yer alabilir. Böylece Şekil 2.5’te geometrik şekilleri verilen 14 farklı bravais örgü elde edilir [39].

Bravais Örgüsü	P	I	C	F
Triklinik				
Monoklinik				
Ortorombik				
Tetragonal				
Trigonal (Rombohedral)				
Kübik				
Hekzagonal				

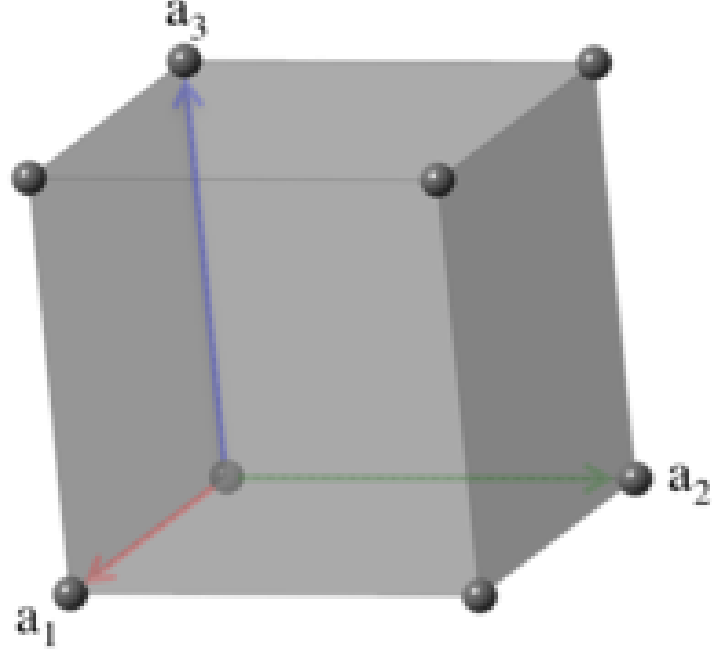
Şekil 2.5. Üç boyutta 14 farklı bravais örgü türü.

Bu tez kapsamında incelenen A15 tipi kristal yapısına sahip  $V_3Ge$  bileşiğinin bravais örgüsü basit kübik örgüdür. Bu nedenle diğer kristal sistemleri ve örgü türlerinden ziyade basit kübik örgü ele alınacaktır.

## 2.2. Basit Kübik Örgü

Adından da anlaşılacağı üzere kübik yapının üç boyutlu uzaydaki kenarları ve bu kenarlar arasındaki açılar birbirine eşittir. Kübik kristal sisteminde basit, hacim merkezli ve yüzey merkezli olmak üzere 3 farklı örgü tipi mevcuttur. Bunlardan basit kübik örgüde, atomlar yalnızca küpün köşelerinde mevcuttur.

Şekil 2.6'da basit kübik örgünün geleneksel birim hücresi gösterilmiştir.



**Şekil 2.6.** Basit kübik örgünün geleneksel birim hücresi.

Basit kübik örgünün herhangi bir köşesindeki örgü noktası, bu köşeye komşu sekiz birim hücre tarafından ortaklaşa kullanılır. Sekiz köşedeki sekiz örgü noktasından birim hücre başına düşen örgü nokta sayısı 1'dir. Basit kübik örgüye ait klasik birim hücrenin ve ilkel birim hücrenin hacimleri eşit ve  $a^3$ 'tür. En yakın komşu sayısı 6 ve en yakın komşu atomlarına olan mesafesi "a" şeklinde belirtilir. Basit kübik örgü ile ilişkili uzay grupları Tablo 2.2'de gösterilmiştir [40]. Bu tez kapsamında çalışılan  $V_3Ge$  bileşiğinin uzay grubu ise 223 nolu  $Pm\bar{3}n$  olarak bilinmektedir [41].

**Tablo 2.2.** Basit kübik yapı ile ilişkili uzay grupları.

Uzay Grupları				
195. $P23$	198. $P2_13$	200. $Pm\bar{3}$	201. $Pn\bar{3}$	205. $Pa\bar{3}$
207. $P432$	208. $P4_232$	212. $P4_332$	213. $P4_132$	215. $P\bar{4}3m$
218. $P\bar{4}3n$	221. $Pm\bar{3}m$	222. $Pn\bar{3}n$	223. $Pm\bar{3}n$	224. $Pn\bar{3}m$

### 2.3. Ters Örgü

Kristallerin sahip oldukları elektronik ve fonon özellikleri incelemek için ihtiyaç duyulan dalga vektörlerini kristallerin ters örgüsünü kullanarak belirlemek, bu hesaplamalarda kolaylık sağlar. Gerek gerçek uzaydaki atomların konumlarının çok küçük olmaları gerekse momentuma ulaşmanın elektronların konumuna ulaşmaktan daha kolay olması ters örgü vektörlerinin kullanılmasındaki ana faktörlerdir. Gerçek

uzayda örgü vektörleri ile ters örgü vektörleri arasındaki ilişki 1/uzunluk boyutundadır [42]. Ters örgü vektörleri

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} m_j \vec{b}_j \quad (2.5)$$

denklemi ile hesaplanabilir [43]. Denklem 2.5'te yer alan  $m_j$ , sıfır ve tamsayı olmak koşulu ile pozitif-negatif değerler alabilir. Ters örgünün temel yer değiştirme vektörleri olan  $\vec{b}_j$  parametreleri ise gerçek örgü vektörleri cinsinden

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilirler. Burada belirtilen  $\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$  olarak elde edilebilen değer kristalin ilkel birim hücre hacmini belirtir.

#### 2.4. Basit Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi

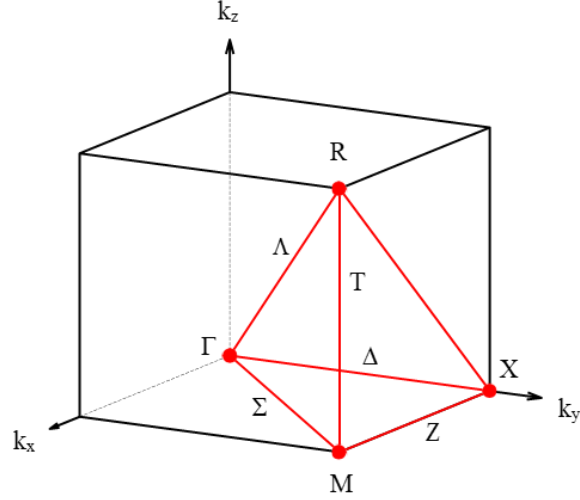
Basit kübik örgü için temel örgü vektörleri;

$$\vec{a}_1 = a\hat{i} \quad \vec{a}_2 = a\hat{j} \quad \vec{a}_3 = a\hat{k} \quad (2.7)$$

olarak verilir. Denklem 2.7'de verilen değerler denklem 2.6'da yerine konularak, basit kübik örgü için ters örgü vektörleri;

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (1,0,0) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (0,1,0) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (0,0,1) \quad (2.8)$$

olarak elde edilir. Böylece basit kübik örgünün ters örgüsünün de bir kenarı  $\frac{2\pi}{a}$  olan basit kübik örgü olduğu görülmektedir.



**Şekil 2.7.** Basit kübik örgünün Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.

Gerçek uzayda Wigner-Seitz hücresi momentum uzayında Brillouin bölgesi şeklinde isimlendirilir. Başlangıç noktasından başlayan ve birinci komşuluklara çizilen ters örgü vektörlerinin orta noktalarına çizilen düzlemlerin oluşturduğu hacim ise Birinci Brillouin Bölgesi olarak nitelendirilir. Birinci Brillouin Bölgesi simetriden dolayı bir kristalin tüm kimyasal ve fiziksel özelliklerini yansıtır. Basit kübik örgünün Birinci Brillouin Bölgesi ve bu bölgede yüksek simetri noktaları Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Kırmızı ile belirtilen bölge Birinci Brillouin bölgesinin indirgenemez kısmıdır ve Birinci Brillouin bölgesinin 1/8’ine eşittir. Basit kübik örgünün yüksek simetri noktaları ve simetri yönleri Kartezyen koordinatlar cinsinden Tablo 2.3’de gösterilmiştir.

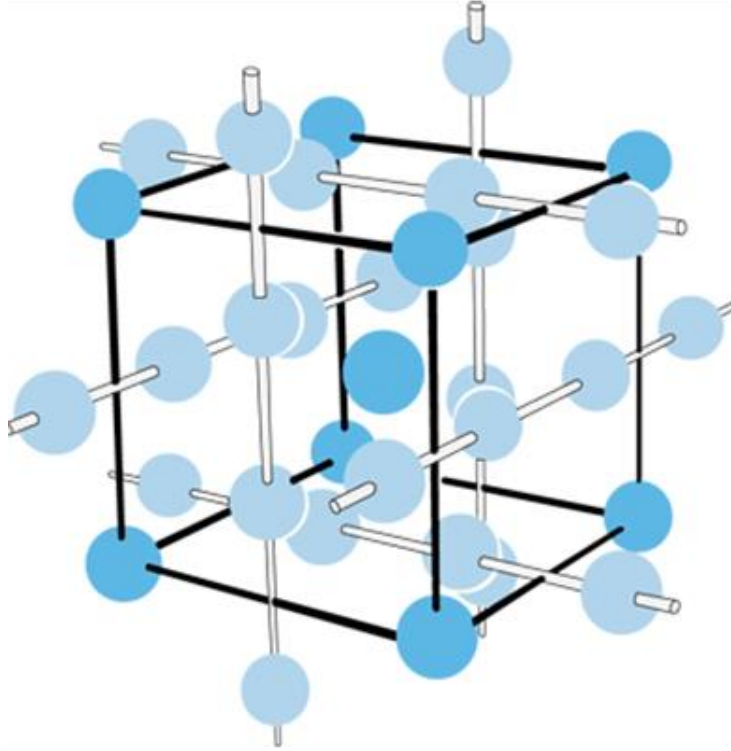
**Tablo 2.3.** Basit kübik örgünün Brillouin Bölgesinde Kartezyen koordinatlar cinsinden yüksek simetri noktaları ve yönleri [44].

Nokta	Koordinat	Hat	Koordinat
Γ	(0, 0, 0)	Δ	$(0, \frac{\pi}{a}y, 0)$
X	$(0, \frac{\pi}{a}, 0)$	Σ	$(\frac{\pi}{a}x, \frac{\pi}{a}x, 0)$
M	$(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$	Λ	$(\frac{\pi}{a}x, \frac{\pi}{a}x, \frac{\pi}{a}x)$
R	$(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$	Z	$(\frac{\pi}{a}x, \frac{\pi}{a}, 0)$
		T	$(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}z)$

## 2.5. A15 Tipi Kristal Yapı

A geçiş metalini B ise uygun diğer elementi simgeleyen  $A_3B$  kimyasal formuyla bir araya gelen metallerin oluşturduğu yapı A15 kristal yapı olarak nitelendirilmektedir. A15 yapıda kristalleşen bileşiklerin örgüsü basit kübik örgüdür. B atomları küpün

köşelerinde ve merkezde bulunurken, A atomları küp yüzlerinde çiftler halinde bulunurlar [45]. A15 kristal yapısının özel bir özelliği, A atomlarının Şekil 2.8’de gösterildiği gibi kristal örgü boyunca uzanan karşılıklı ortogonal doğrusal zincirler oluşturmasıdır.



**Şekil 2.8.**  $A_3B$  intermetalik bileşiklerin A15 kristal yapısı.

Şekil 2.8’de açık renkli simgeler A atomlarını, koyu olanlar ise B atomlarını simgelemektedir. A atomları arasındaki doğrusal zincirler vurgulanmıştır. A15 bileşiklerinin olağanüstü süperiletkenlik özelliklerinin, birincil olarak geçiş elemanı olan A atomları arasında oluşan bu doğrusal zincirlerle ilişkili olduğuna inanılmaktadır [45].

### 3. TEORİ

Latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelen ab initio, Schrödinger dalga denkleminin çözümü için kullanılan yöntemlerden birisidir. Deneysel verilerin kullanılmadığı ve teorik ilkeler üzerine kurulu ab initio teorileri, kristallerin fiziksel özelliklerinin araştırılmasında kullanılabilir en ideal yöntemlerdir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT-Density Functional Theory), atomların, moleküllerin, kristallerin, yüzeylerin yapısının ve bunların etkileşimlerinin ab initio hesaplamaları için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir [46,47]. DFT'nin ana fikri, çok-cisimli etkileşimli bir sistemi, çok-cisimli dalga fonksiyonu aracılığıyla değil, parçacık yoğunluğu aracılığıyla tanımlamaktır. Bu teori N-cisim sisteminin 3N serbestlik derecesini parçacık yoğunluğu aracılığıyla yalnızca üç uzamsal koordinata indirgemesi açısından çok önemlidir. Bu bölümde, DFT ile ilgili genel teori ve tarihsel arka planı tartışılacak ve ayrıca DFT'deki bazı önemli kavramlar tanıtılacaktır.

#### 3.1. Schrödinger Denklemi

Schrödinger denklemi, kuantum-mekaniksel sistemin dalga fonksiyonunu ya da durum fonksiyonunu tanımlayan bir denklemdir [48]. Bu denklem adını, denklemi ilk olarak 1925 yılında öne süren ve 1926 yılında yayınlayan Avusturyalı fizikçi ve bilim kuramcısı Erwin Schrödinger'den almıştır [49]. Elektronik yapı tanımı üzerinde önemli etkileri olduğu evrensel olarak kabul edilen Schrödinger denkleminin (zamandan bağımsız, relativistik olmayan) en basit formu,

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

şeklinde tanımlanır [50]. Bu denklemde  $H$  Hamiltonyen operatörünü,  $\Psi$  sistemin dalga fonksiyonunu,  $E$  ise sistemin enerjisini temsil eder. Hamiltonyen operatörü kinetik enerji ve potansiyel enerji toplamı şeklinde

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (3.2)$$

yazılabilir. Denklem 3.2’de  $\hbar$  terimi  $h$  plank sabitinin  $2\pi$ ’ye bölümü,  $\nabla^2$  Laplace operatörü,  $V$  potansiyel enerji olarak nitelendirilir. Laplace operatörü denklem 3.3’te gösterilmiştir.

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3.3)$$

Burada  $x, y, z$  üç boyutlu kartezyen koordinat konumlarıdır. Hamiltonyenin detaylı tanımı Schrödinger denklemi ile tanımlanan fiziksel sisteme bağlıdır. Hamiltonyenin basit bir forma sahip olduğu ve Schrödinger denkleminin tam olarak çözülebildiği, bir kutu içindeki parçacık veya bir harmonik titreştirici gibi iyi bilinen çeşitli örnekler vardır [50]. Daha karmaşık sistemlerin Schrödinger denkleminin çözülebilir olması için bir takım yaklaşımlar yapılması gerekmektedir.

### 3.2. Çok Cisim Problemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çok cisim problemi kuantum mekaniğinin benimsenmesi gereken bir mikroskobik sistemdeki birçok etkileşimli parçacığı ilgilendiren bir problemdir. Çok sayıda elektronun çok sayıda atomik çekirdekle etkileştiği daha karmaşık sistemler için Hamiltonyen operatörü,

$$H_{top} = T_e + T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 3.4’te birinci ve ikinci terim sırasıyla elektron ve atomik çekirdeğin kinetik enerjisini, üçüncü terim atomik çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşimini, dördüncü terim atomik çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimini, beşinci ve son terim ise elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimini ifade eder. Bu terimleri açık olarak yazacak olursak Hamiltonyen operatörü,

$$H_{top} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.5)$$

şeklini alır. Denklem 3.5’te küçük harfle gösterilen indisler elektronların parametrelerini, büyük harfle gösterilen indisler ise atomik çekirdeklerin parametrelerini simgeler. Bu parametrelerden  $m_e$  ve  $\mathbf{r}_i$  sırasıyla elektronların kütlesi ve konumlarını,  $M_I$  ve  $\mathbf{R}_I$  atomik çekirdeklerin kütlesi ve konumlarını ve  $Z_I$  ise



çekirdeğin atom numarasını belirtir. O halde bu sistem için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi,

$$H_{top}\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) \quad (3.6)$$

şeklindedir. Denklem 3.6'da  $\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\})$  sistemin toplam dalga fonksiyonudur. Prensipde bu denklem çözülebilirse sistem hakkındaki her şey bilinebilir ancak pratikte bu denklemi tam olarak çözmek imkansızdır [51]. İstenen bu çözüm, denklemin ancak bazı yaklaşımlarla ele alınması neticesinde gerçekleşebilir. Bahse konu bu yaklaşımlardan ilki adyabatik yaklaşım olarak da bilinen ve 1927 yılında M. Born ve R. Oppenheimer tarafından önerilen Born-Oppenheimer yaklaşımıdır [52]. Bu yaklaşımda elektronların ve çekirdeklerin hareketleri ayrı ayrı olarak değerlendirilir. Nedeni ise, atomik çekirdeklerin kütesinin elektronların kütesine oranla çok büyük olmalarından dolayı (yaklaşık 1836 kat) atomik çekirdeklerin hareketsiz parçalar olarak kabul edilmesidir. Atomik çekirdeklerin, elektronların kütesine oranla bu denli büyük kütlelere sahip olması, kabaca, elektronların çevrelerindeki değişimlere çekirdeklerin yapabileceğinden daha hızlı bir şekilde karşılık verdiği anlamına gelir [50,52]. Elektronların bu hareketi göz önünde bulundurulduğunda atomik çekirdeklerin konumlarının sabit olduğunu düşünmek gayet mantıklıdır. Bu yaklaşıma göre denklem 3.6'da verilen sistemin toplam dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \Psi_n(\{\mathbf{R}_I\})\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) \quad (3.7)$$

şeklinde yazılabilir [51]. Denklem 3.7'de  $\Psi_n(\{\mathbf{R}_I\})$  atomik çekirdeğin,  $\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\})$  ise elektronların dalga fonksiyonunu (atomik çekirdeklerin konumlarına parametrik olarak bağlı) tanımlar. Born-Oppenheimer yaklaşımı ile denklem 3.6'da gösterilen Schrödinger denklemi iki kısımda incelenebilir [51]. Birinci kısım denklem 3.8'de gösterilmiştir.

$$H_e\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) = V(\{\mathbf{R}_I\})\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) \quad (3.8)$$

Enerjinin özdeğeri  $V(\{\mathbf{R}_I\})$  parametrik olarak çekirdeklerin konumuna bağlıdır.  $H_e$  elektronik hamiltonyen operatörü,

$$H_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilir [51]. Burada atomik çekirdekler sabit olarak kabul edildiğinden, kinetik enerjilerini veren terimde sıfır olarak kabul edilmiştir. Ayrıca atomik çekirdeklerin sabit olarak kabul edilmesi aralarındaki Coulomb etkileşiminin sabit bir sayı olmasını gerektirir. Dolayısı ile denklem 3.9'da belirtilen  $H_e$  sadece elektronların hareketini temsil eder. Schrödinger denkleminin ikinci kısmı ise,

$$H_n \Psi_n(\{\mathbf{R}_I\}) = E_n(\{\mathbf{R}_I\}) \Psi_n(\{\mathbf{R}_I\}) \quad (3.10)$$

şeklinindedir. Denklem 3.10'da  $H_n$  atomik çekirdeklerin hamiltonyen operatörü,

$$H_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + V(\{\mathbf{R}_I\}) \quad (3.11)$$

olarak yazılabilir [51]. Denklem 3.8 sabit çekirdek konumları ile elektronik problemin denklemdir. Bu denklemin çözümü neticesinde bulunan enerji özdeğeri  $V(\{\mathbf{R}_I\})$ , denklem 3.10'a uygulanarak elektronik serbestlik derecesi olmayan çekirdeklerin hareketi elde edilir. Born-Oppenheimer yaklaşımının önemi, elektronların ve atomik çekirdeklerin hareketini ayırmaktır. Artık elektronların, DFT'nin başlangıç noktası olan, çekirdeklerin oluşturduğu statik bir dış potansiyel içinde hareket ettikleri düşünülebilir [51].

### 3.3. Hartree-Fock Yaklaşımı

Atomik çekirdek ve elektronların dalga fonksiyonu Born-Oppenheimer yaklaşımı ile ayrı ayrı yazılırsa, karmaşık sistemlerin çok fazla elektron içermesi nedeniyle Schrödinger denklemini çözmek hala çok zordur. 1928 yılında İngiliz fizikçi Douglas Rayner Hartree atomların ve çekirdeklerin dalga fonksiyonu tanımını ve enerji hesaplamasını basitleştirmek için öz uyumlu alan (SCF–Self Consistent Field) yöntemi olarak adlandırdığı Hartree yöntemini önerdi [53]. Bu yöntemde, kararlı bir molekül veya atom için, elektron hareketleri yaklaşık olarak bağımsızdır. Her elektron, çekirdek ve diğer elektronların oluşturduğu elektronik alanda hareket eder ve elektron durumu, karşılık gelen tek-elektron dalga fonksiyonu ile tanımlanabilir. Toplam elektronların durumları, tüm tek-elektron dalga fonksiyonunun basitçe çarpılması ile

elde edilir [54]. Başka bir ifade ile, n-elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu n tek-elektron dalga fonksiyonunun basite indirgenmiş bir sistemi olarak ele alınabilir.

$$\Psi_r = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2),\dots,\Psi_n(r_n) \quad (3.12)$$

Denklem 3.12’de dalga fonksiyonu için yazılan bu ifade Hartree çarpımı olarak bilinir [50]. 1930 yılında Slater ve Fock, Hartree’nin belirtmiş olduğu dalga fonksiyonunun anti-simetri ilkesine uymadığını ve spin durumunu dikkate almadığını belirtmişlerdir [55,56]. Daha sonra bir sistemin elektronik dalga fonksiyonunu daha iyi tanımlayacak bir yöntem olan Hartree-Fock yaklaşımını ortaya attılar. Hartree-Fock yaklaşımı elektronları fermiyonlar olarak kabul eder, yani Pauli dışlama ilkesine göre iki elektron aynı kuantum durumunda bulunamaz. Birinci elektron spin  $\alpha$  ile  $\Psi_1$ ’i, ikinci elektron spin  $\beta$  ile  $\Psi_1$  işgal eder vb.. Aynı zamanda anti-simetri ilkesini sağlamak için, N-elektron sisteminin dalga fonksiyonunu denklem 3.13’te gösterildiği gibi temsil etmek için Slater determinanı kullanılır [54].

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{1,\alpha}(1) & \Psi_{1,\beta}(1) & \dots & \Psi_{N,\beta}(1) \\ \Psi_{1,\alpha}(2) & \Psi_{1,\beta}(2) & \dots & \Psi_{N,\beta}(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_{1,\alpha}(N) & \Psi_{1,\beta}(N) & \dots & \Psi_{N,\alpha}(N) \end{vmatrix} \quad (3.13)$$

Burada sütunlar tekli dalga fonksiyonları ve satırlar elektron koordinatlarını ifade eder. Herhangi iki satırı veya sütunu değiştirdiğimizde denklem 3.13’ün işareti değişecektir ki bu anti-simetri ilkesini garanti eder. Ayrıca iki farklı elektron, determinant sıfır değeriyle sonuçlanan iki eşdeğer satır veya sütun nedeniyle aynı elektron durumunu işgal etmeyecektir. Hartree-Fock yaklaşımının en büyük dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşimlerini göz önünde bulundurmamasıdır. Anlık elektron-elektron etkileşmesinin önemli olduğu durumlarda bu yaklaşım yetersiz kalır. Bu eksiklik çeşitli ab-initio metotlarda “Elektron Korelasyon Etkisi” şeklinde, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına dahil edilmesiyle çözülmeye çalışılmaktadır [57].

### 3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin temelleri, 1927 yılında Thomas [58] ve Fermi [59] tarafından yapılan çalışmaları, 1960’larda esas alan Hohenberg-Kohn [60] ve Kohn–Sham [61] tarafından atılmıştır. Bahse konu bu teori, çok elektronlu sistemlerin taban

durum özelliklerini belirlemek için dalga fonksiyonu yerine elektron yük yoğunluğunu temel değişken kabul eder. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, parçacıklar arasındaki etkileşme ve korelasyon terimlerini bünyesinde barındıran ve aynı zamanda bağımsız parçacık yaklaşımlarının geliştirilmesini de olanaklı kılan, pratik ve kullanışlı bir teori olup literatürde oldukça detaylı olarak incelenmiştir [50,62-67]. Bu bölümde yoğunluk fonksiyonel teorisinin temel aldığı ana teoremler ile elektronik enerji fonksiyonundan bahsedilecektir.

### 3.4.1. Hohenberg-Kohn teoremleri

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından çok-cisimli sistemlerin kesin bir teorisi olarak kanıtlanmıştır [60]. Bu teori yalnızca sabit çekirdekli elektronların yoğunlaşmış sistemleri için değil, aynı zamanda daha genel bir dış potansiyel  $V_{dış}(r)$  içinde etkileşen parçacıklardan oluşan herhangi bir sistem için de geçerlidir. Bu teori iki teorem üzerine kurulmuştur.

#### 3.4.1.1. Temel değişken olarak yoğunluk

$N$  sayıda elektrona sahip bir sistemde dejenere olmamış temel hal dalga fonksiyonları, taban durumu elektronik yük yoğunluğu  $n(r)$ 'nin bir fonksiyonu olarak,

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \rightarrow \Psi[n(r)] \quad (3.14)$$

şeklinde yazılabilir [68]. Henüz taban durumu elektron yük yoğunluğu  $n(r)$  bilinmediğinden  $\Psi[n(r)]$  genel dalga fonksiyonu da bilinmiyor. Hohenberg ve Kohn bunu çözmek adına yeni bir  $F[n]$  fonksiyonu tanımladılar [60,69].

$$F[n] = T + V_{e-e} \quad (3.15)$$

Denklem 3.15'te  $T$ , çok cisim sistemi için kinetik enerji ve  $V_{e-e}$  ise elektronlar arası etkileşme enerjisini temsil eder. Bu fonksiyon özel bir sisteme veya dış potansiyele ait olmayan bir fonksiyon olarak tanımlanmıştır. Hohenberg ve Kohn bu fonksiyonu kullanarak, verilen bir dış potansiyel için toplam enerjiyi,

$$E_{el}[V_{dış}, n] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[n] \quad (3.16)$$

şeklinde tanımlamışlardır [60].

### 3.4.1.2. Enerji dönüşüm prensibi

Denklem 3.16'da belirtilen  $E_{el}[V_{dış}, n]$  fonksiyonu, yük yoğunluğu  $n(r)$ 'ye bağlı olan bir dönüşüm prensibine uyar. Bunun anlamı,  $E_{el}[V_{dış}, n]$  fonksiyonu,  $n(r)$ 'ye göre değişmesi durumunda, temel duruma karşılık gelen minimum değeri yani en düşük enerji değeri yalnızca bir tek yoğunluk için  $n(r)=\rho(r)$  olduğu durumda sağlanır [69,70]. Diğer  $n(r)$  değerlerinin hiçbirisi bu duruma karşılık gelmez. Bu teorem kolay bir şekilde ispatlanabilir. Varyasyon ilkesine göre herhangi bir  $\Psi'$  dalga fonksiyonu için enerji fonksiyoneli  $E[\Psi']$ ,

$$E[\Psi'] \equiv (\Psi', H\Psi') \quad (3.17)$$

şeklinde yazılabilir [51,71]. Denklem 3.14'te belirtilen ve dejenere olmamış kabul edilen  $\Psi$  temel hal dalga fonksiyonları,  $\Psi'$  dalga fonksiyonlarına oranla daha düşük enerjililerdir. O halde  $n(r)$  değerlerine karşılık gelen  $\Psi'$  dalga fonksiyonlarının enerjileri ile  $\rho(r)$  temel hal yoğunluğuna karşılık gelen  $\Psi$  dalga fonksiyonu,

$$E_{el}[\Psi'] = \int dr V_{dış}(r)n(r) + F[n] > E_{el}[\Psi] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[\rho] \quad (3.18)$$

denklem 3.18'de belirtildiği şekilde kıyaslanabilir. İki enerji değeri arasındaki bu karşılaştırmadan

$$E_{el}[V_{dış}, n] > E_{el}[V_{dış}, \rho] \quad (3.19)$$

olduğu açıkça görülmektedir. Burada  $E_{el}[V_{dış}, \rho]$ ,  $V_{dış}(r)$  potansiyeli olan ve N sayıda elektrona sahip bir sistemin taban durumu enerjisidir [43, 69-71].

### 3.4.2. Elektronik enerji fonksiyonu

Hohenberg ve Kohn tarafından ele alınan iki teoremi açıkladıktan sonra,  $F[\rho]$  fonksiyonu,

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + G(\rho) \quad (3.20)$$

şeklinde yazılabilir. O halde denklem 3.16 ile belirtilen temel hal enerji dalga fonksiyonu,

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G(\rho) \quad (3.21)$$

olarak yazılır. Denklem 3.20 ve denklem 3.21 belirtilen  $G(\rho)$  fonksiyonu Kohn ve Sham tarafından iki kısımda ve  $F[\rho]$  fonksiyonu tipinde,

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{dt-e}[\rho] \quad (3.22)$$

olarak tanımlanmıştır. Denklem 3.22'de belirtilen  $T_0[\rho]$ ,  $\rho(r)$  yoğunluğa sahip ve birbirleri ile etkileşmeyen elektronların oluşturduğu sistemin kinetik enerjisi,  $E_{dt-e}[\rho]$  ise bağımsız elektron modeli için klasik olmayan değiş-tokuş ve korelasyon etkileşimini temsil eden enerji fonksiyoneldir. Denklem 3.22 ile verilen  $G[\rho]$ , denklem 3.21'de yerine yazılırsa bir  $V_{dış}$  potansiyeli için elektronik enerji fonksiyonu,

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[\rho] \quad (3.23)$$

şeklinindedir. Bu eşitliğin değerlendirilmesinde üç ana problem vardır [69].

1. Eşitliğin değerini minimum kılacak olan  $\rho(r)$  temel durum elektron yük yoğunluğunu tanımlayabilmek için tutarlı bir metot gereklidir.
2. Dalga fonksiyonları hakkında bilgi olmadığı için sadece verilen  $\rho(r)$  yoğunluğu ile  $T_0[\rho]$  değerlendirmesi doğrudan yapılamaz.
3. Birkaç basit sistem dışında  $E_{dt-e}[\rho]$  fonksiyonu hakkında bilgi sahibi olunamadığından, bu fonksiyon için birtakım yaklaşımlar yapılması gerekir.

### 3.4.3. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri

Denklem 3.23'te belirtilen ve bir  $V_{dış}$  potansiyeli için  $E_{el}[V_{dış}, \rho]$  olarak ifade edilen enerji fonksiyonununun değerlerini bulmak adına yaşanan üç temel problemden ilk ikisi 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından, tek elektronlu Schrödinger denklemine dayalı, değişim ve korelasyon etkilerini içeren ve kendi kendini doğrulayabilen denklemler kullanan bir yöntem ile çözümlenmiştir [61]. Bu çözümde, enerji teriminin minimum olmasını gerçekleştiren elektronik yük yoğunluğunun tahmini olarak  $n(r)$  olduğu kabul edilir. Bu kabul ile denklem 3.23,

$$E_{el}[V_{dis}, n] = T_0[n] + \int dr V_{dis}(r)n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[n] \quad (3.24)$$

şeklini alır. Daha sonra  $n(r)$  yoğunluğuna bağlı olan bir tek parçacık deneme potansiyeli  $V_{den}(r)$  tanımlanır. Kohn ve Sham tarafından belirtilen birincil denklem,

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (3.25)$$

şeklindedir. Bu eşitlik çok elektronlu dalga fonksiyonunun karmaşıklığını, bir elektron dalga fonksiyonunun tek bir slater determinantına indirger. Denklem 3.25'te  $\Psi_i(r)$  birbirleri ile etkileşmediği kabul edilen elektronların dalga fonksiyonlarıdır. Bu tarz bir sistem için elektron dalga fonksiyonlarının simetri özellikleri göz önüne alınırsa, kesin sonuçlar  $\Psi_i$  dalga fonksiyonundan oluşan slater determinanı ile elde edilir. Bu durumda elektron yoğunluğu,

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (3.26)$$

ile ifade edilebilir. Burada toplam, dolu durumlar ( $i=1,2,3,\dots,N$ ) üzerinden yapılmaktadır. Denklem 3.25'in çözümü,

$$\begin{aligned} \sum_i \varepsilon_i &= \sum_i \left[ \Psi_i, \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right) \Psi_i \right] \\ &= T_0[n] + \int dr V_{den}(r)n(r) \end{aligned} \quad (3.27)$$

şeklindedir. Bulunan bu çözümde  $T_0[n]$ 'i denklem 3.24'te yerine yazılırsa denklem,

$$E_{el}[n] = \sum_i \varepsilon_i - \int dr V_{den}(r)n(r) + \int dr V_{dis}(r)n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[n] \quad (3.28)$$

şeklini alır. Denklem 3.28 ile belirtilen  $E_{el}[n]$  değerinin minimum hale getirilmesi gerekmektedir. Bunu yaparken  $V_{den}$  ifadesini  $n(r)$ 'nin bir fonksiyonu olarak kabul edip,  $n(r)$ 'ye bağlı olarak gerçekleştirileceğiz. O halde  $E_{el}[n]$  değerini minimum kılacak  $V_{den}(r)$  aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$V_{den}(r) = V_{dis}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} + sbt \quad (3.29)$$

$$V_{den}(r) = V_{KS}(r) + sbt \quad (3.30)$$

Denklem 3.30'da yer alan  $V_{KS}$ , parçacıkların hareket ettiği etkin dış potansiyeli temsil eder ve literatürde Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinir. Bu potansiyel,

$$V_{KS}(r) = V_{dis}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} \quad (3.31)$$

$$V_{KS}(r) = V_{dis}(r) + V_H(r) + V_{dt-e}(r) \quad (3.32)$$

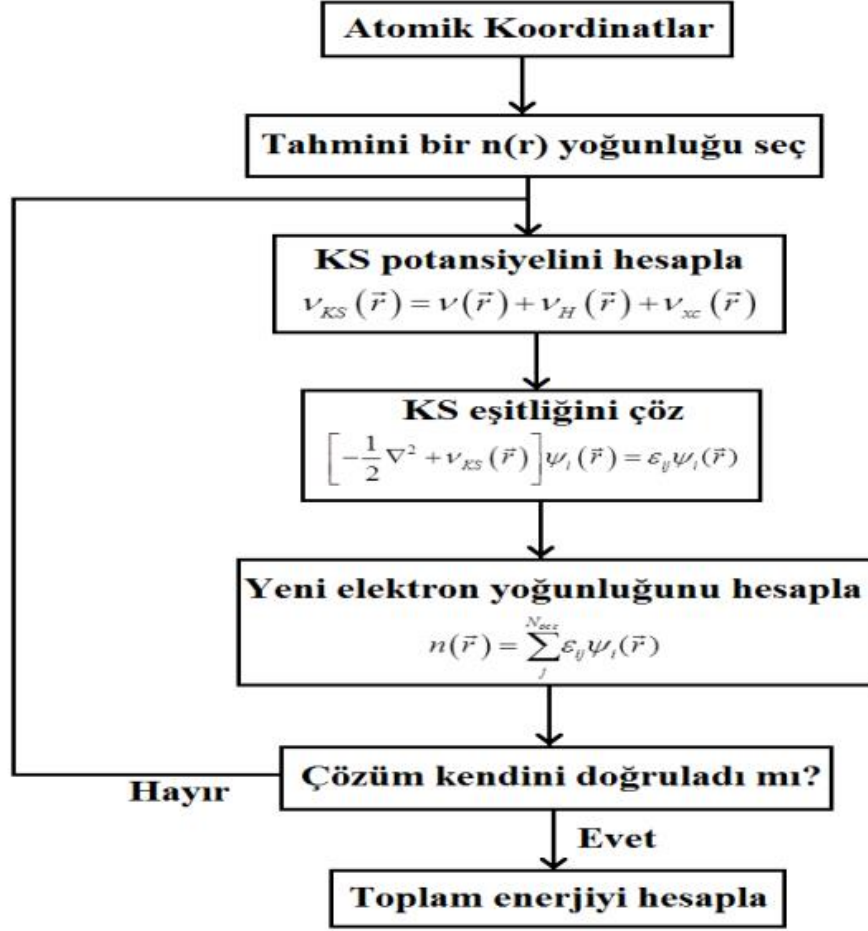
denklemleri ile ifade edilebilir. Denklem 3.32'de verilen  $V_H(r)$  coulomb potansiyeli,  $V_{dt-e}(r)$  ise etkin bir tek elektron değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyeli olarak ifade edilir. O halde artık denklem 3.25 ve 3.26, temel hal durumunu temsil eder şekilde,

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (3.33)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (3.34)$$

olarak yazılabilir. Kohn ve Sham tarafından öne sürülen ve kendi kendini doğrulayabilen bu denklemlerin doğrulama algoritması Şekil 3.1'de gösterilmiştir [72-75].

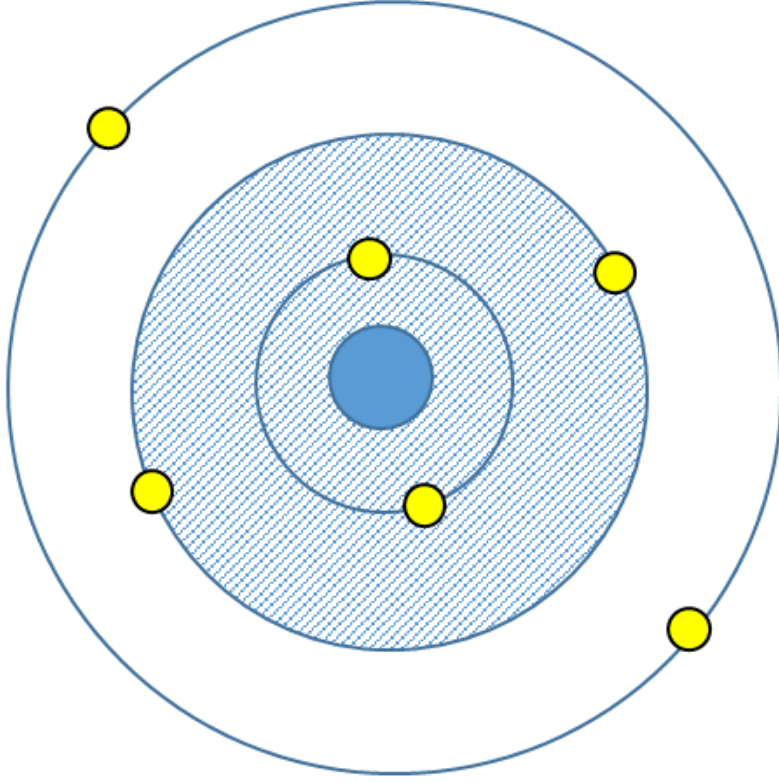




**Şekil 3.1.** Bir kristalin toplam enerjisini kendi kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programına ait akış çizelgesi.

#### 3.4.4. Yapay (Pseudo) potansiyel metodu

İlk olarak 1966 yılında Harrison [76], 1970 yılında ise Cohen ve Heine tarafından [77] ele alınan yapay potansiyel metodu, kapalı iç kabuklara ait kor elektronlarının atomik çekirdeklerinin çevresinde sıkı bir şekilde lokalize olduğu ve atomlar arası kimyasal etkileşimlere katkıda bulunmadığı gerçeğinden yararlanır. Bazı istisnalar dışında yalnızca valans elektronları komşu atomlardan etkilenir. Bahse konu bu yaklaşımı daha açık ve ayrıntılı bir şekilde açıklamak adına bir atomu çekirdek, kor ve valans elektronlarından oluşan ve Şekil 3.2’de gösterilen bir sistem olarak düşünelim.



**Şekil 3.2.** Çekirdek, kor ve valans elektronlarından oluşan bir atomun temsili gösterimi.

Kor elektronları dolu olan orbitalleri temsil etmektedir. Çekirdek ve kor elektronlarının oluşturdukları sisteme iyon kuru adı verilir. Şekil 3.2’de gösterildiği gibi kor ve valans elektronlarından oluşan bir kristal düşünelim. Valans elektronları dalga fonksiyonları ile kor elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olarak kabul edilen bu kristal sisteminin elektronik özelliklerinin, yapay potansiyel yaklaşımı ile belirlenmesinde valans elektronları etkin rol alırken, iyon kurları ise hiç katkı sunmaz. Bu tarz bir sistemin elektronik özelliklerinin belirlenmesi için Schrödinger denkleminde yararlanılabilir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.35)$$

Denklem 3.35’te hamiltonyen, T kinetik enerjisi ile kor elektronlarından kaynaklı  $V_A$  etkin potansiyel toplamını ifade eder.  $\Psi$  dalga fonksiyonu,

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.36)$$

valans elektronlarından kaynaklanan ve etkisi az olan  $\phi$  fonksiyonu ve iyon korlarından kaynaklanan  $\phi_c$  fonksiyonu toplamı şeklinde ifade edilir [69]. Denklem 3.36'da yer alan  $b_c$  katsayısı,

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (3.37)$$

$\Psi$  ile  $\phi_c$ 'nin ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitidir. O halde denklem 3.35'te belirtilen Schrödinger denklemi,

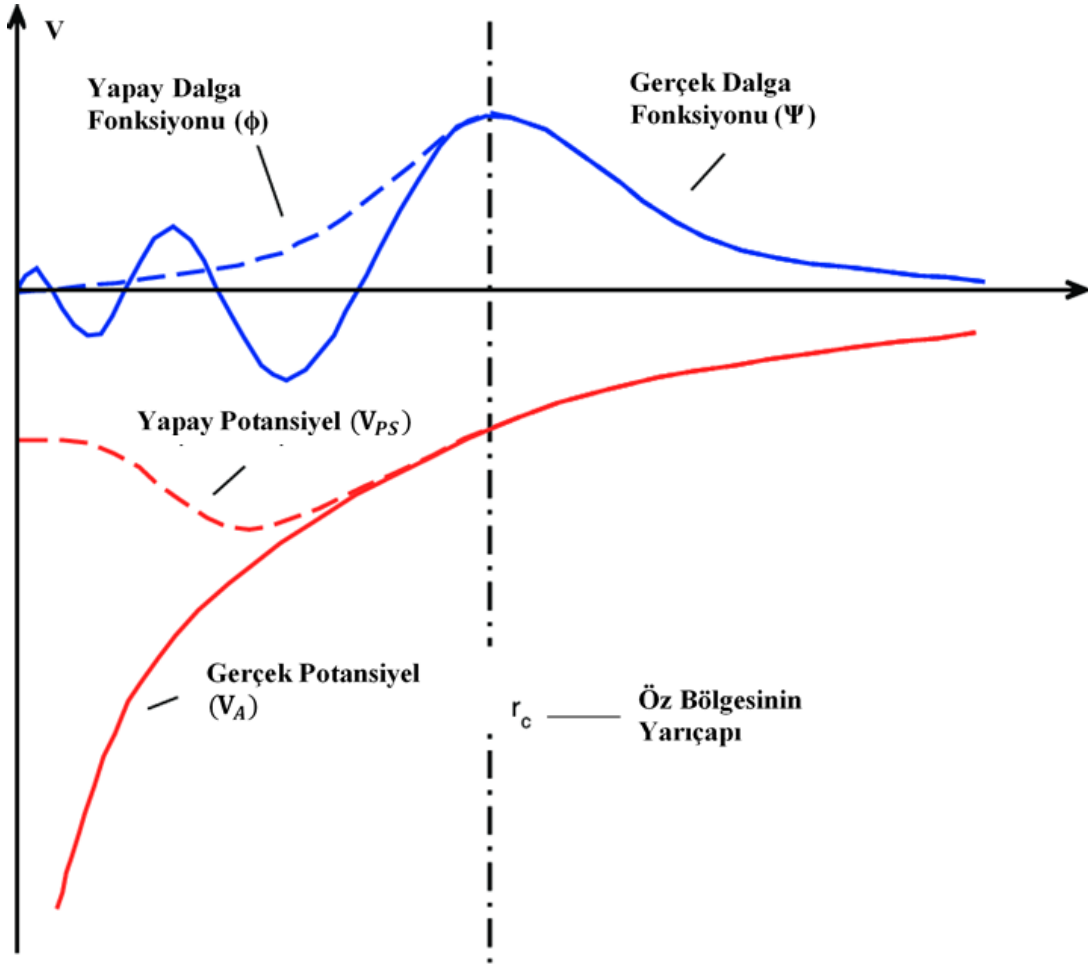
$$H\phi + \sum_c (E - E_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c|) \phi = E\phi \quad (3.38)$$

halini alır. Denklem 3.38'de yer alan  $E_c$  terimi, kor bölgesindeki öz değerlerden birisidir. Bu denklemden yararlanarak,

$$(H + V_R)\phi = E\phi \quad (3.39)$$

$$(H + V_{ps})\phi = E\phi \quad (3.40)$$

eşitlikleri yazılabilir [69]. Denklem 3.39'da belirtilen  $V_R$  itici bir potansiyel operatörü olarak tanımlanır. Denklem 3.40 içerisinde tanımlanan  $V_{ps}$  ise  $V_R$  itici potansiyel ile etkin bir potansiyel olan  $V_A$ 'nın karşılıklı etkileşmelerinden meydana gelen zayıf etkiye sahip bir potansiyeldir [78,79].  $V_{ps}$  potansiyeli yapay potansiyel,  $\phi$  ise yapay dalga fonksiyonu olarak adlandırılır.



**Şekil 3.3.** Tüm elektron potansiyeli ve dalga fonksiyonu ile yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonu gösterimi.

Şekil 3.3'de görüleceği üzere gerçek potansiyel sonsuzda yakınsarken, yapay potansiyel daha çabuk yakınsamaktadır. Bu nedenle dalga fonksiyonu hesaplanırken yapay potansiyel özellikle tercih edilir [43].

### 3.4.5. Değiş-Tokuş enerjisi

Kohn ve Sham tarafından ortaya konulan yoğunluk fonksiyonel teorisinin en büyük zorluğu,  $E_{at-e}$  değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerji fonksiyonunun hesaplanması için doğru yaklaşımların bulunmasıdır. Bu fonksiyon için en iyi yaklaşımı bulma adına birçok çaba harcanmış ve çok sayıda form önerilmiştir [80]. Bu bölümde en popüler yaklaşımlardan ikisinin kısa bir özeti sunulacaktır. Sunulacak bu yaklaşımlardan ilki yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA-Local Density Approximation) [81] diğeri ise genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA-Generalized Gradient Approximation) [82] olarak adlandırılır. LDA ve GGA arasında yapılan karşılaştırmalar, GGA'nın yoğunluk ve yoğunluk gradyanlarına göre tasarlandığı için yerel yoğunluğa dayanan LDA'dan daha doğru bir yaklaşım olduğunu

raporlamaktadır. Ancak çalışılacak farklı malzemeler için LDA yöntemi de GGA metoduna göre daha iyi sonuçlar verebilmektedir.

### 3.4.5.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı

Kısım 3.4.2 denklem 3.23'te belirtilen ve bir  $V_{dtş}$  potansiyeli için  $E_{el}[V_{dtş}, \rho]$  olarak ifade edilen enerji fonksiyonunun değerlerini bulmak adına yaşanan üç temel problemden üçüncüsü, yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA-Local Density Approximation) kullanılarak çözülmüştür. Bahse konu yaklaşımda elektronik yük yoğunluğunun, sistemin homojen bir elektron gazı olduğu varsayılarak belirlenebileceği belirtilir [61,68,70,83]. Bu yaklaşıma dayanarak, sistem içerisinde çok az değişen  $\rho(r)$  yoğunluğu için değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi,

$$E_{dt-e}[\rho] \cong \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] \quad (3.41)$$

$$E_{dt-e}[\rho] \cong \int dr \rho(r) \{ \varepsilon_{dt}[\rho(r)] + \varepsilon_e \rho(r) \} \quad (3.42)$$

şeklinde verilir. Denklem 3.42 ile belirtilen  $\varepsilon_{dt}[\rho(r)]$  değiş-tokuş etkileşimlerini,  $\varepsilon_e \rho(r)$  ise karşılıklı etkileşmeleri temsil eder. Bu eşitliğe uygun değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyeli ise,

$$V_{dt-e}[r] = \frac{d}{d\rho} \{ \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] \rho(r) \} \equiv \mu_{dt-e}[\rho(r)] \quad (3.43)$$

olarak yazılabilir. Denklem 3.43'de verilen  $\mu_{dt-e}[\rho(r)]$  terimi bu sistemin kimyasal potansiyeline değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim katkısını ifade eder. Elektronlar arası uzaklık  $r_s$  olarak belirtilirse yoğunluk  $\rho$ ,

$$\rho^{-1} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (3.44)$$

şeklinde tanımlanabilir. Bu tanımlama neticesinde denklem 3.43 aşağıda belirtilen şekilde yazılabilir.

$$V_{dt-e} \equiv \mu_{dt-e} = \varepsilon_{dt-e} - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{dt-e}}{dr_s} \quad (3.45)$$

Tüm bu veriler ışığında denklem 3.23, denklem 3.32, denklem 3.42 ve denklem 3.43 kullanılarak toplam taban durum enerjisi ifadesini, tüm terimler yük yoğunluğuna bağlı olarak denklem 3.46 ile belirtilen şekilde yazabiliriz.

$$E_{el} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int dr \{\varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] - \mu_{dt-e}[\rho(r)]\} \rho(r) \quad (3.46)$$

Analitik değiş-tokuş enerjisi,  $\varepsilon_{dt-e}$ , literatürde bulunabilir.[84]

$$\varepsilon_{dt} = \frac{-3}{4\pi} \sqrt[3]{3\pi^2 \rho} \quad (3.47)$$

Ceperley ve Alder [85], kuantum Monte-Carlo yöntemini kullanarak karşılıklı etkileşim enerjisini sayısal olarak hesaplamış, ardından Perdew ve Zunger [86] sayısal verileri analitik ifadelerle uyarlayarak aşağıdaki sonuçları bulmuşlardır:

$$\varepsilon_e = \begin{cases} -0.048 + 0.031 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln(r_s) & r_s < 1 \\ -\frac{0.1423}{(1 + 1.9529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s)} & r_s > 1 \end{cases} \quad (3.48)$$

Burada  $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$  bir elektron içeren  $\rho$  yoğunluğundaki homojen bir elektron gazındaki bir kürenin yarıçapıdır. LDA, grafen ve karbon nanotüpler gibi sistemler için ya da elektron yoğunluğunun yavaşça değiştiği sistemler için genellikle çok iyi sonuçlar verir.

### 3.4.5.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı

Gerçek sistemlerin elektron yoğunluğunun çok daha hızlı değişmesi yerel yoğunluk yaklaşımına alternatif bir yaklaşım ihtiyacı doğurmuş ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımının (GGA-Generalized Gradient Approximation) meydana gelmesine olanak sağlamıştır. Günümüzde GGA yaklaşımda kullanılan çeşitli parametreleştirmeler vardır. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı, LDA'ya ek olarak, sistemin her noktasında elektron yük yoğunluğunun ve bu yoğunluğun  $|\nabla\rho|$  şeklinde belirtilen gradyanının da hesaba katılması gerektiğini vurgular. Bu bakış açısı ile denklem 3.36,

$$E_{dt-e}^{GGA}[\rho] \cong \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt-e}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \quad (3.49)$$

$$E_{dt-e}^{GGA}[\rho] \cong \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt}[\rho(r)] F_{dt-e}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \quad (3.50)$$

şeklinde yazılabilir [87]. Denklem 3.50’de belirtilen  $\varepsilon_{dt}[\rho(r)]$  ifadesi homojen bir sistem için sadece değiş-tokuş etkileşmelerini içeren enerji ifadesi olarak tanımlanır.  $F_{dt-e}$  terimi ise elektronik yük yoğunluğu ve gradyanını da içeren bir düzeltme fonksiyonudur. Bahse konu bu fonksiyon da değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşimler olmak üzere iki kısımda incelenebilir. Bu durumda değiş-tokuş etkileşmelerini içeren düzeltme fonksiyonu  $F_{dt}(\rho, \nabla\rho)$  olarak ifade edilebilir.  $F_{dt}(\rho, \nabla\rho)$  fonksiyonunu daha anlaşılabilir kılmak için m. dereceden gradyanını tanımlamak faydalı olacaktır.

$$s_m = \frac{|\nabla^m \rho|}{(2k_F)^m \rho} = \frac{|\nabla^m \rho|}{2^m (3\pi^2)^{\frac{m}{3}} (\rho)^{1+\frac{m}{3}}} \quad (3.51)$$

Denklem 3.51’de belirtilen  $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3} r_s^{-1}$  olarak tanımlanır. Yani yoğunluğun m. dereceden değişimini ifade eden  $s_m$ , elektronların ortalama uzaklığı olan  $r_s$  ile orantılıdır. O halde birinci dereceden gradyan için denklem 3.52’de belirtilen tanımlama yapılabilir.

$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla\rho|}{(2k_F)\rho} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3} r_s} \quad (3.52)$$

Sonuç olarak  $F_{dt}$  ilk terimleri,

$$F_{dt} = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \quad (3.53)$$

analitik olarak hesaplanabilir. Bu şekilde GGA’nın farklı formları için birçok düzeltme fonksiyonu tanımlanabilir [88-90]. Bu tez çalışmasında düzeltme fonksiyonlarından en popüler ve güvenilir olanlardan biri, 1996 yılında Perdew, Burke ve Enzerhof tarafından önerilen PBE fonksiyonel formu kullanılmıştır [90]. Bu form,

$$F_{dt}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + (\mu s^2 / \kappa)} \quad (3.54)$$

olarak ifade edilir. Burada  $\kappa=0.804$ ,  $\mu=0.21951$  ve  $s = \frac{|\nabla\rho|}{(2k_F)\rho}$  ise boyutsuz yoğunluk gradyanıdır. Karşılıklı etkileşme için düzeltme fonksiyonu, yüksek yoğunlukta ve düşük dereceli gradyanlar için Ma ve Brueckner tarafından,

$$F_e = \frac{\varepsilon_e^{LDA}(\rho)}{\varepsilon_{dt}^{LDA}(\rho)} (1 - 0.21951s_1^2 + \dots) \quad (3.55)$$

olarak tanımlanmıştır [91]. Büyük dereceli gradyanlar için bu terimin katkısı da azalır. O halde değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi genel gradyan yaklaşımı ile,

$$E_{dt-e}[\rho(r)] = \sum \int dr \left[ \varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(r)} + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(r)} \nabla \right] \rho(r) \quad (3.56)$$

olarak yazılabilir. Denklem 3.56'ya karşılık gelen potansiyel ise,

$$V_{dt-e}(r) = \left[ \varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(r)} - \nabla \left( \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(r)} \right) \right] \quad (3.57)$$

şeklindedir. Çalışmalarda çok yaygın olarak kullanılan bu yaklaşımın bir takım eksiklikleri de bulunmaktadır [84]. Bahse konu bu eksiklikler 1994 yılında White ve Bird tarafından tanımlanan enerji ve potansiyel ifadelerinde ortadan kaldırılmış olup yaklaşımın daha doğru neticelere ulaşılabilmesine olanak sağlamışlardır [92]. Bu yaklaşıma göre,

$$E_{dt-e}[\rho(r)] = \sum \int dr \left[ \varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(r)} \right] \rho(r) + \sum \iint dr dr' \rho(r) \left[ \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(r)} \right] \frac{\nabla \rho(r')}{\rho(r')} \rho(r) \quad (3.58)$$

olarak yazılır. Burada  $\nabla \rho(r_m) = \sum_{m'} C_{m-m'} \rho(r_{m'})$  olarak tanımlanır. Buradan yararlanılarak potansiyel ifadesi ise,

$$V_{dt-e}(r_m) = \left[ \varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho} \right] + \sum_{m'} \left[ \rho \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial |\nabla \rho|} \frac{\nabla \rho}{|\nabla \rho|} \right] C_{m-m'} \quad (3.59)$$

şeklindedir.

### 3.5. Katıların Örgü Dinamiği

Yoğun madde fiziğinin geniş bir dalı olan katıhal fiziğinde, katılara ilişkin birçok önemli özellikler titreşim özellikleriyle alakalıdır. Bu nedenle literatürde örgü titreşimlerine ilişkin birçok araştırma bulunmaktadır. Özellikle elektron örgü titreşimine bağlı olan süperiletkenliğin keşfi sonrasında bu araştırmalar çok daha önem ve ivme kazanmıştır. Süperiletkenlik olayına ek olarak, doğrudan bant aralığına sahip olmayan yarıiletkenlerde elektron-fonon etkileşimleri de büyük önem arz eder. Çünkü



elektron en küçük enerjili geçişi yapmak için momentumun korunumu ilkesinden dolayı örgü titreşimleriyle etkileşmek zorundadır. Ayrıca ısı iletiminde, ısı sığasının ve elastik sabitlerinin örgü titreşimlerini kullanmak temel yöntemdir. Örgü titreşimleri geçmiş yıllarda yarı kuantum mekaniksel ya da yarı deneysel modeller kullanılarak incelenirken, kuvvet sabitlerini deneysel verilere (hacim modülü titreşim enerjileri, elastik sabitleri vb.) uyarlayarak sonuçlara ulaşılmıştır. Fakat her kristal için yeteri kadar deneysel veri bulunamaması nedeniyle bu yıllarda birçok kristalin titreşim özellikleri incelenememiştir. Yakın geçmişte ise katıların örgü dinamiğinin hesaplanmasında, hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymayan ab-initio metodu doğmuştur. Bu yöntem örgü titreşimlerini deneysel veriler ile uyum içinde vermektedir [69]. Bu bölümde ab-initio metodu kullanılarak katıların örgü dinamiğinin nasıl belirlendiğinden bahsedilecektir.

### 3.5.1. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri

Bir örgü, örgü geçiş vektörleri olan  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  ile belirlenir. Genel bir geçiş vektörü,

$$\vec{x}_1 = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3 \quad (3.60)$$

şeklinde gösterilir [69]. Burada yer alan  $l_1$ ,  $l_2$  ve  $l_3$  katsayıları sıfır ve tamsayı olmak koşulu ile pozitif-negatif değerler alırlar. Eğer birim hücre bir adet atoma sahipse Denklem 3.60 atomik pozisyonu da belirtir. Eğer birim hücre p adet atoma sahipse, birim hücredeki her atomun konumu  $\vec{x}(b)$  vektörleri ile verilir. Burada  $b$ , birim hücredeki farklı cins atomları gösterir ve  $1, 2, \dots, p$  gibi değerler alır. O halde  $l$ . birim hücredeki  $b$ . atomun pozisyonu,

$$x(b) = x(l) + x(b) \quad (3.61)$$

olacak şekilde verilebilir. Atom denge konumundan  $\vec{u}(lb)$  kadar uzaklaştığında kristalin potansiyel enerjisi,

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{lb\alpha} \Phi_\alpha(lb)u_\alpha(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_\alpha(lb)u_\beta(l'b') \quad (3.62)$$

şeklinde yazılabilir [69]. Denklem 3.62'de belirtien  $\Phi_0$ , atomların hepsi denge konumunda bulunurken kristalin potansiyel enerjisini ifade eder ve bu değer örgü

dinamiği için önemsizdir. Çünkü, potansiyelin konuma göre türevi kuvveti verir ve denge durumunda kuvvet sıfır olacaktır.  $\Phi_\alpha(lb)$  ve  $\Phi_{\alpha\beta}(lb; l'b')$  ifadeleri,

$$\Phi_\alpha(lb) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(lb)} \right|_{u=0} \text{ ve } \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(lb) \partial u_\beta(l'b')} \right|_{u=0} \quad (3.63)$$

şeklindedir. Denklem 3.63'te yer alan iki ifade kristalin denge durumunu belirtir.  $\Phi_\alpha(lb)$  ifadesi, kristalin kararlı olması için denge durumunda sıfır olmalıdır. Kristal için hamiltonyen,

$$H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{lb\alpha} M_B \dot{u}_\alpha^2(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_\alpha(lb) u_\beta(l'b') \quad (3.64)$$

harmonik yaklaşımı kullanılarak denklem 3.64'te belirtilen şekilde yazılabilir.  $l$ . birim hücredeki  $b$ . atomun hareket denklemi ise,

$$M_b \ddot{u}_\alpha(lb) = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(lb)} = - \sum_{l'b'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_\beta(l'b') \quad (3.65)$$

şeklindedir. Burada  $\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b')$  atomik kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Atomik kuvvet sabiti ( $l'b'$ ) atomu  $\beta$  yönünde yer değiştirdiği zaman, ( $lb$ ) atomuna etki eden  $\alpha$  yönündeki kuvvetin negatif değerini verir. Kuvvet sabiti matrisi, iki önemli simetri koşulunu sağlar. Bu koşullar geçiş simetrisinden kaynaklanan koşullardır.

$$\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = \Phi_{\alpha\beta}(0b, (l'-l)b') \quad (3.66)$$

Eğer her bir atom eşit miktarda yer değiştirirse, herhangi bir atom üzerindeki kuvvet sıfır olur [43,69].

$$\sum \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = 0 \quad (3.67)$$

$$\sum_{l'b' \neq lb} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') + \Phi_{\alpha\beta}(lb, lb) = 0 \quad (3.68)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(lb, lb) = - \sum_{l'b' \neq lb} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') \quad (3.69)$$

Yukarıda belirtilen denklemlerde  $\Phi_{\alpha\beta}(lb; lb)$  kuvvet sabiti öz-terim olarak nitelendirilir. Ayrıca örgü geçiş simetrisinden hareket denklemi,

$$M_b \ddot{u}_\alpha(lb) = - \sum_{l'b'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') u_\beta(l'b') \quad (3.70)$$

olarak yazılabilir. Denklem 3.70'e, denklem 3.71'de belirtilen bir çözüm önerilebilir.

$$u_\alpha(lb, q) = - \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_q u_\alpha(b, q) e^{i[qx(l)-wt]} \quad (3.71)$$

Burada  $\vec{q}$  dalga vektörü olarak nitelendirilir ve  $u_\alpha(b, q)$ ,  $l$ 'den bağımsızdır. Belirtilen bu çözüm hareket denkleminde yerine yazıldığında hareket denklemi,

$$w^2 u_\alpha(q, b) = \sum D_{\alpha\beta}(bb', q) u_\beta(q, b') \quad (3.72)$$

halini alır. Denklem 3.72'de belirtilen  $D_{\alpha\beta}(bb', q)$  ifadesi '*D-tipi*' dinamik matrisi olarak tanımlanır [69]. 3x3'lük olan bu matris,

$$D_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{i[q \cdot x(l')]} \quad (3.73)$$

olarak yazılır. Nihayetinde fonon modları,

$$|D_{\alpha\beta}(bb', q) - w^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{bb'}| = 0 \quad (3.74)$$

determinantı çözümlenerek elde edilir. Denklem 3.70 ile belirtilen hareket denkleminin ilişkin başka bir çözüm önerisi,

$$u_\alpha(lb, q) = - \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \dot{u}_\alpha(b, q) e^{i[q \cdot x(lb) - wt]} \quad (3.75)$$

şeklinde belirtilir. Bu çözüm önerisi hareket denkleminde yerine yazılırsa,

$$w^2 \dot{u}_\alpha(q, b) = \sum_{b'\beta} C_{\alpha\beta}(bb', q) \dot{u}_\beta(b', q) \quad (3.76)$$

çözümü elde edilir. Denklem 3.76'da belirtilen  $C_{\alpha\beta}(bb', q)$  ifadesi '*C-tipi*' dinamik matrisi olarak tanımlanır ve aşağıda gösterildiği şekilde ifade edilir [69].

$$C_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b M_{b'})^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{iq \cdot [x(0b) - x(l'b)]} \quad (3.77)$$

### 3.5.2. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık

Harmonik kuvvet sabitleri kristallerin statik, lineer ve elektronik tepkisiyle belirlenmiştir [77, 93]. Bu nedenle, adyabatik yaklaşımda örgü bozukluğu, elektron üzerine etki eden statik bir pertürbasyon olarak görülebilir. Bu Hellmann-Feynman teoreminin [94,95] basit bir uygulamasıdır. Bir kristal yapı içerisinde elektronlar üzerine etkiyen bir dış potansiyel  $\lambda = \{\lambda_i\}$  parametrelerinin bir fonksiyonu olarak düşünülürse, bu parametrelere bağlı olarak kuvvet,

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (3.78)$$

şeklinde yazılabilir [70,83,96]. Bu denklemden  $E_\lambda$ , elektronların temel durum enerjisini  $n_\lambda$  ise elektron yoğunluk dağılımını belirtmektedir. Denklem 3.78 Taylor serisine açılırsa aşağıda belirtilen denklem elde edilir.

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} + n_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i}] dr + Q(\lambda^2) \quad (3.79)$$

Bu seride türevler  $\lambda=0$  civarında hesaplandığında enerji ifadesi,

$$E_\lambda = E_0 + \sum_i \lambda_i \int n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left( \frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) dr \quad (3.80)$$

şeklini alır. Denklem 3.80'de belirtilen  $\lambda$  parametreleri,  $u_{\alpha i}(R)$  şeklinde simgelenen iyon yer değiştirmelerini belirtir. Böylece enerjisinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisi ile ilişkilidir ve bu ilişki aşağıda belirtilmiştir.

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} = \Phi_{\alpha i, \beta j}(R - R') = \Phi_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(R - R') + \Phi_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(R - R') \quad (3.81)$$

Bu eşitliğin sağ tarafında bulunan ilk terim kuvvet sabitlerine olan iyonik katkıdır ve sistemin toplam enerjisinin iyon-iyon katkısının ikinci türevine eşittir.

$$\Phi_{\alpha,\beta j}^{iyon}(R - R') = \frac{\partial^2 E_{iyon-iyon}}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \quad (3.82)$$

Denklem 3.82'de belirtilen  $E_{iyon-iyon}$  terimi,

$$E_{iyon-iyon} = \sum \sum \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|} \quad (3.83)$$

olarak gösterilir. Bu eşitlikteki toplam, sonsuz bir kristalde yakınsamaz. Benzer durumlar elektron-iyon ve elektron-elektron etkileşme terimlerinde de mevcuttur. Fakat kristalin yük nötrlüğü sebebiyledikkate alınmamaktadır. Kuvvet sabitlerine elektronik katkı,

$$\Phi_{\alpha,\beta j}^{elektron}(R - R') = \int \frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)} \frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{iyon}(r)}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} dr \quad (3.84)$$

şeklindedir. Bu elektronik ve iyonik kuvvet sabitleri denklem 3.72 ile belirtilen hareket denkleminde yerine yazılarak dinamik matrisler elde edilir ve bunun neticesinde elde edilen Slater determinantının çözümünden titreşim enerjileri hesaplanabilir.

### 3.6. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi

Toplam enerjinin iyonik pozisyonlara göre birinci türevi, seçilen pozisyonlardaki iyonlar üzerine etki eden kuvveti verir.

$$F_i = - \frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (3.85)$$

Burada  $x_i$ , keyfi olarak seçilmiş tek boyutlu konumu gösterir. E toplam enerjisi ise,

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (3.86)$$

şeklindedir. Denklem 3.86'da belirtilen  $\hat{H}_{KS}$  daha önce tanımlanan Kohn-Sham hamiltoniyenidir.  $\Psi$  ise, etkileşmeyen elektronların normalize olmuş dalga fonksiyonlarını belirtir. Böylece kuvvet ifadesi,

$$F_i = - \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (3.87)$$

$$F_i = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \middle| \hat{H}_{KS} \middle| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| \hat{H}_{KS} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle \quad (3.88)$$

şeklini alır [69]. Bununla birlikte,  $\hat{H}_{KS}$  bir hamiltoniyen operatörüdür ve elektronlar taban durumunda olduklarında,  $\Psi$  bu operatörün bir öz fonksiyonudur.

$$\hat{H}_{KS}\Psi = E\Psi \quad (3.89)$$

Bu eşitlikten yararlanılarak denklem 3.88,

$$F_i = -\left[ E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle + E \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle \right] \quad (3.90)$$

olarak basitleştirilerek yazılabilir. Bu ifadenin ilk iki terimi,

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (3.91)$$

olarak yazılabilir. Burada  $\langle \Psi | \Psi \rangle$  ifadesi dalga fonksiyonu normalize olduğu için sabittir ve türevi de sıfırdır. Böylece enerjinin birinci türevi, aşağıdaki gibi yazılabilen, hamiltoniyenin beklenen değerinin birinci türevi olur.

$$F_i = -\left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle \quad (3.92)$$

Elde edilen bu sonuç literatürde Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir [93,94]. Neticede, ilk önce kuvvetlerin değerleri tayin edilir. Bu değerlerin bulunmasını müteakip temel hal Kohn-Sham dalga fonksiyonu  $\Psi$  belirlenir. Buradaki birinci türevleri elde etmek için dalga fonksiyonu türevininin hesaplanmasına ihtiyaç yoktur. Buna ek olarak bu sonucun doğruluğu, Kohn-Sham hamiltoniyeni ile belirlenen gerçek dalga fonksiyonlarına bağlıdır.

### 3.7. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu (Root-Sampling Method)

Durum yoğunluğu hesaplamalarında, kristal yapıda indirgenmiş birinci brillouin bölgesi içerisinde seçilen  $q$  dalga vektörlerinin farklı farklı frekans değerlerinde ne kadar yoğunlukta bulunduğu gösterilir. Bu hesaplamaların gerçekleştirilebilmesi için

öncelikle mümkün mertebe çok sayıda fonon frekansının belirlenmesi gerekmektedir. Durum yoğunluğu,

$$\rho(w) = \frac{N_0 \Omega}{8\pi^3} \sum_q \delta(w - w(q)) \quad (3.93)$$

denklemleri ile ifade edilir [69]. Denklem 3.93'de  $\rho(w)$  durum yoğunluğunu,  $N_0$  kristalde mevcut birim hücre sayısını ve  $\Omega$  ise birim hücrenin hacmini belirtir. Bahse konu bu denklemden elde edilen frekanslarda durum yoğunluğunu hesaplamak için Dirac delta fonksiyonu yerine Kronecker delta fonksiyonu yazılırsa,

$$\rho(w) = \text{sabit} \times \sum_q^{\text{İBB}} \Theta(w - w(q)) \quad (3.94)$$

eşitliğine ulaşılır. Denklem 3.94'te İBB ifadesi, indirgenmiş Brillouin bölgesidir. Bu eşitlikte frekans farkı  $|w - w(q)| \leq \frac{\Delta w}{2}$  ise  $\Theta = 1$  olur. Aksi durumlarda ise bu ifade sıfırdır. Burada  $\Delta w \approx 0.005 \text{ THz}$  olarak alınır. Durum yoğunluğu sonuçlarını nihai hale getirebilmek için indirgenmiş Brillouin bölgesinde çok sayıda (genellikle 2000 ve üzeri)  $q$  dalga vektörü kullanmak gerekir. Bu hesaplama her bir frekans değeri için ayrı ayrı gerçekleştirildiğinden oldukça uzun bir zaman alır. Hesaplamalar neticesinde frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşumu gerçekleşir. Oluşan bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir [97].

### 3.8. Süperiletkenlik

Malzemelerin temel durum özelliklerine ilişkin fikir sahibi olmak için Schrodinger denklemini çözmeye izin veren Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini (DFT) kullanılarak hesaplamalı bir perspektiften inceleme yapılabilir. Süperiletken özellikler dinamik olduğundan, fonon modları hakkındaki bilgilere ulaşabilmek için DFT'yi pertürbasyon teorisi ile birleştiriyoruz. Bu modların temel durum elektronik yapısı ile etkileşimi, bize BCS teorisindeki elektron-fonon etkileşimini açıklamak için önde gelen terimleri verebilir. Malzemedeki ortalama elektron-fonon etkileşimi bilgisi ile BCS teorisi bize süperiletken geçiş sıcaklığını tahmin etmenin bir yolunu sunar. Bu hesaplamalar,

fonondaki değişiklikler gibi pratikte zor olabilecek özelliklere kolayca erişmemizi sağlar [98].

### 3.8.1. BCS teorisi

Giriş kısmında belirtildiği gibi 1957 yılında süperiletkenlik fenomeninin mikroskobik anlamda kuantum mekaniğine dayalı ilk açıklamasını gerçekleştiren BCS teorisine göre, Fermi denizinde Fermi seviyesinin hemen üstünde iki adet elektron aralarında çekici bir etkileşim oluşturarak bir çift oluştururlar. Bu bir çift elektrona “Cooper çifti” adı verilir [8,37,99,100]. BCS teorisi ile açıklanabilen süperiletkenlik durumlarına durumlarına Geleneksel Süperiletkenlik (GS) adı verilmektedir. GS’de Cooper çifti oluşmasının temel nedeni elektronlar arasında değiş-tokuşu gerçekleşen bir sanal fonondur. Bu da elektron-fonon etkileşimi ile tanımlanır. BCS teorisi Fermi denizinin bozulmasından sorumlu olan  $|k, \uparrow\rangle$  ve  $| -k, \downarrow\rangle$  parçacık çiftlerinden oluşan BCS dalga fonksiyonunu tanımlar. İki farklı spine ait olan bu elektronlar Cooper çiftleri olarak adlandırılırlar ve bu çifti birbirine bağlayan BCS dalga fonksiyonu;

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_k (u_k + v_k c_{k,\uparrow}^\dagger c_{-k,\downarrow}^\dagger) \quad (3.95)$$

olarak tanımlanır [8,37,99,100]. Normalizasyon şartı olarak  $u_k^2 + v_k^2 = 1$  olmalıdır. Cooper çiftlerinin zıt spine sahip olmaları gerektiği bu dalga fonksiyonunun antisimetrik olması gerekliliği ile gösterilmiştir. Sözde parçacık değişimi için enerji ifadesi ise;

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2} \quad (3.96)$$

ile verilir. Denklem 3.96’da  $\epsilon_k$  ifadesi kimyasal potansiyel ile ölçülmüş bant enerjisini,  $\Delta_k$  ise uyarılmış sistemde  $k$ ’ya bağlı bant aralığıdır. S-dalga durumunda Cooper çiftleri tarafından oluşturulan bu tip süperiletkenliğe “s-dalga boşluklu BCS tipi süperiletkenlik” adı verilir [101].  $k$ ’ya bağlı bant aralığının kendi kendine doğrulayan çözümü

$$\Delta_k = - \sum_{k'} (1 - 2F_{k'}) \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} V_{kk'} \quad (3.97)$$



şeklindedir. Denklem 3.97 içerisinde  $V_{kk'}$  ile verilen parametre  $k$  ve  $k'$  durumlarındaki elektronlar arası etkileşim matrisi,  $F_{k'}$  ise Fermi-Dirac fonksiyonu olarak tanımlanır. Bu fonksiyon,

$$F_{k'} = (1 + e^{E_k/k_b T})^{-1} \quad (3.98)$$

şeklindedir.

### 3.8.2. Spin-orbit etkisi

Yoğunlaştırılmış malzemeler için spin-orbit etkileşimi (SOE) oldukça önem arz etmektedir. Anizotropik manyeto direnç, spin hall etkisi, multiferroics ve benzeri fenomenler spin-orbit etkileşiminden ortaya çıkar. Spin-orbit etkileşmesi, bir elektronun dönüşü ile çekirdeğin elektromanyetik alanı içindeki hareketi arasındaki etkileşim olarak tanımlanır. Spin-orbit etkileşimi, Schrödinger denklemine göreli bir düzeltme olarak dahil edilebilir. Bahse konu bu etkileşim için bir temsil elde etmek, elektronik sistemlerin ana denklemi olan Dirac denklemi ile başlamamızı gerektirir. Bu denklem elektron spinini tanımlar ve denklem 3.99 ile belirtilen spin-orbit hamiltonyenini veren göreli özelliğini içerir.

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V + (hcA) \frac{\hat{s} \cdot \hat{l}}{\hbar^2} \quad (3.99)$$

Burada  $A$ , spin-orbit etkileşimi sabitidir ve denklem 3.100 ile orantılıdır.

$$A \propto \frac{Z^4}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)} \quad (3.100)$$

Bundan dolayı genellikle spin- orbit etkileşimi,  $Z^4$  ( $Z$ ,atom numarası) ile orantılıdır ve bu orantı ağır elementlerde oldukça önemli olduğu anlamına gelir. Spin-orbit etkileşimi, atomik enerji seviyelerini değiştirir. Birçok atom, molekül ve katıdaki elektron enerji seviyelerinin dejenerasyonunu ortadan kaldırabilir. Çifte dejenere edilmiş bantlar, spin-orbit kuplajının varlığında spin-up ve spin-down seviyelerine ayrılır ve bu, Rashba etkisi olarak adlandırılır [102].

### 3.8.3. Süperiletkenlik parametrelerinin hesaplanması

Fonon durum yoğunluğu,

$$g_{(k+q)m;kn}^{qj} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{qj}}} \langle \Phi_{(k+q)m} | \mathbf{e}_{qj} \vec{V}^{SCF}(\mathbf{q}) | \Phi_{kn} \rangle \quad (3.101)$$

olarak verilebilir. Denklem 3.101'de belirtilen M atomik kütleyi ifade eder.  $\vec{V}^{SCF}(\mathbf{q})$  ise dalga vektörü q olan bir fonondan kaynaklanan atomik yer değiştirmeye nazaran kararlı etkin potansiyein türevidir.  $\gamma_{qj}$  fonon çizgi genişliği elektron-fonon matris elemanlarını kullanılarak denklem 3.102'de gösterildiği gibi elde edilebilir.

$$\gamma_{qj} = 2\pi\omega_{qj} \sum_{knm} |g_{(k+q)m;kn}^{qj}|^2 \delta(\varepsilon_{kn} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{(k+q)m} - \varepsilon_F) \quad (3.102)$$

Malzemeye ait elektron-fonon etkileşimi ise,

$$\lambda_{qj} = \frac{\gamma_{qj}}{\pi N(E_F) \omega_{qj}^2} \quad (3.103)$$

denklem 3.103 ile verilen bağlantıdan bulunabilir. Burada  $N(E_F)$  Fermi seviyesinde elektronik durum yoğunluğunu gösterir. Elektron-fonon etkileşme parametresi ve fonon genişliği hesaplamaları yapılırken fonon spektrumlarında görülen beklenmedik durumlar etkili olmaktadır. Elektron-fonon etkileşim parametresini elde edebilmek için izotropik Eliashberg spektral fonksiyonunu kullanmak uygundur [103,104]. Spin-tekli süperiletkenlik için bağlı Eliashberg eşitlikleri,

$$Z_m = 1 + \frac{\pi T}{\omega_m} \sum_{m'} \frac{\omega_{m'}}{\sqrt{\omega_{m'}^2 + \Delta_m^2}} \lambda(\omega_m - \omega_{m'}) \quad (3.104)$$

ve

$$\Delta_m = \frac{\pi T}{Z_m} \sum_{m'} \frac{\Delta(\omega_{m'})}{\sqrt{\omega_{m'}^2 + \Delta_m^2}} \lambda(\omega_m - \omega_{m'} - \mu^*) \quad (3.105)$$

şeklinde ifade edilir. Bahse konu bu denklemlerde  $Z_m$  kütle renormalizasyon fonksiyonu,  $\Delta_m$  çift-frekanslı spin-tekli süperiletkenlik fonksiyonu,  $\mu^*$  Anderson-Morsel Coulomb itme potansiyeli ve  $\lambda$  ise elektron-fonon etkileşmesi olarak ifade edilmektedir [101,105]. Denklem 3.104 ve denklem 3.105 kullanılarak momentuma bağlı izotropik Eliashberg spektral fonksiyonu  $\omega_{qj}$  fonon frekansları olmak üzere,

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_F)} \sum_{\vec{q}j} \frac{\gamma_{\vec{q}j}}{\hbar\omega_{\vec{q}j}} \delta(\omega - \omega_{\vec{q}j}) \quad (3.106)$$

denklemleri ile bulunur. Elektron-fonon etkileşim parametresinin bulunabilmesi için momentuma bağlı izotropik Eliashberg spektral fonksiyonu kullanılır. Bu fonksiyondan momentuma bağlı ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi  $\lambda_{ep}$ ,

$$\lambda_{ep} = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (3.107)$$

şeklinde [106,107]. Bu parametrenin hesaplanmasının ardından süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı,

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1,2} \exp\left(-\frac{1,04(1 + \lambda_{ep})}{\lambda_{ep} - \mu^*(1 + 0,62\lambda_{ep})}\right) \quad (3.108)$$

olarak hesaplanabilir. Bu ifade literatürde Migdal-Eliashberg yaklaşımı olarak nitelendirilir [101,108]. Denklem 3.108'de belirtilen  $\omega_{ln}$  ifadesi logaritmik ortalama fonon frekansını belirtir ve aşağıda belirtilen şekilde hesaplanabilir.

$$\omega_{ln} = \exp\left(2\lambda_{ep}^{-1} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \ln \omega\right) \quad (3.109)$$

Denklem 3.108'de belirtilen  $\mu^*$  Coulomb itme sabiti ise,

$$\mu^* = \frac{0,20N(E_F)}{(1 + N(E_F))} \quad (3.110)$$

formülü ile hesaplanabilir. Bu parametrenin değeri 0.10 ile 0.16 arasında değişkenlik göstermektedir [101]. Tüm bu parametrelere ilave olarak ortalama fonon frekansları denklem 3.111 ile belirtilen formül ile hesaplanır.

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int_0^\infty \omega^n \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega}{\int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega} \quad (3.111)$$

Burada özellikle  $\langle \omega \rangle^2$  değerinin büyük olduğunda elektron-fonon etkileşimine negatif katkı yapması nedeniyle bu değer büyük önem arz etmektedir. Bahse konu bu negatif etki,

$$\lambda = \frac{\eta}{M\langle\omega\rangle^2} \quad (3.112)$$

ifadesinden açık bir şekilde görülmektedir. BCS teorisinde belirtilen Cooper çiftlerinin ayrılması için gerekli boşluk enerjisi  $2\Delta_k$ , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığına,

$$2\Delta_k = 3.53k_B T_C \quad (3.113)$$

olacak şekilde bağlıdır. Denklem 3.113'de belirtilen  $k_B$ , Boltzmann sabitidir. Elektron-fonon etkileşim parametresi, elektronik özgül ısı sığası katsayısının ( $\gamma$ ) hesaplanmasında kullanılabilir.

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F)(1 + \lambda + \mu^*) \quad (3.114)$$

Elektronik özgül ısı sığası katsayısı bileşiğin elektronları arasındaki korelasyon büyüklüğünü tanımlayan bir parametredir.

### 3.9. Quantum-Espresso Yazılımı

Bu tez çalışmasında yapılan hesaplamalar S. Baroni ve diğerleri tarafından geliştirilmiş olan Quantum-Espresso paket programından istifade edilerek gerçekleştirilmiştir [109,110]. Bu program katılara ait temel fiziksel özelliklerin (yapısal parametreler, bant yapısı, elastik sabitler, durum yoğunluğu, fonon dağılım grafiği, süperiletkenlik parametreleri vb.) hesaplanmasına olanak sağlayan DFT'ye dayanmaktadır. Quantum-Espresso programı sözde potansiyelleri LDA ve GGA olarak alabilir [61,87,89,109-113].

## 4. HESAPLAMALAR VE SONUÇLAR

Bu tez kapsamında yapılan çalışmaların sayısal hesaplamalarını elde etmek için yoğunluk fonksiyonel teorisini temel alan Quantum-Espresso paket programı kullanılmıştır[109,110].

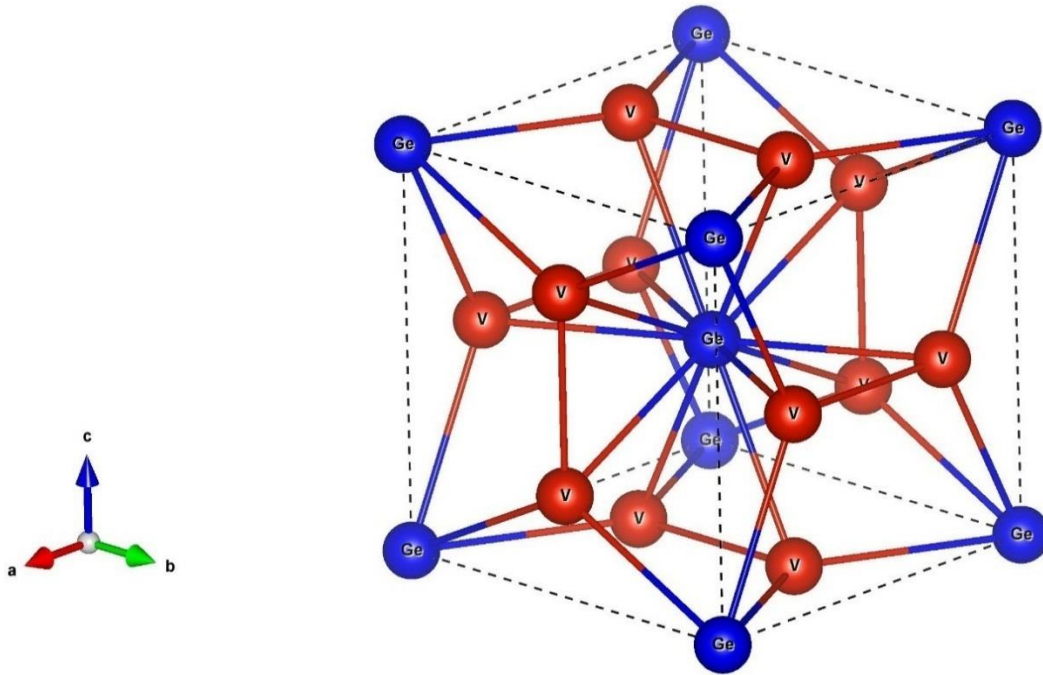
### 4.1. Hesaplama Kriterleri

İlk olarak XCRSYDEN programı [114] sayesinde V ve Ge atomları arasında bağ uzunlukları hesaplanmıştır. Sonrasında (8x8x8) ve (12x12x12) k-noktası ağırları kullanılarak birbirlerinden farklı örgü sabiti değerleri için V<sub>3</sub>Ge kristal yapısı oluşturulmuş ve seçilen her bir farklı örgü sabitine karşılık gelen enerji değerleri belirlenmiştir. Yapılan tüm bu hesaplamalar spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak ayrıca tekrarlanmıştır. Hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi, birbirlerinden farklı örgü sabiti değerlerine tekabül eden enerji değerleri ve Murnaghan durum denklemleri [116] kullanılarak elde edilmiştir. Kohn-Sham denklem çözümleri, Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı ve Yapay (Pseudo) Potansiyel metodları kullanılarak elde edilmiştir. Bu sayede V<sub>3</sub>Ge bileşiğinin elektronik özelliklere ilişkin verilere ulaşabileceğimiz elektronik bant yapısı grafiği ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca hesaplanan elektron durum yoğunluğu grafiğinden Fermi enerjisi civarındaki durum yoğunluğu, spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak tam-rölativistik ultrasoft yapay potansiyeller kullanılarak belirlenmiştir. V<sub>3</sub>Ge bileşiğinin fonon hesaplamalarında, başarısını literatürde bulunan birçok çalışmada etkin olarak kanıtlamış olan Lineer Tepki Metodu kullanılmıştır. V<sub>3</sub>Ge bileşiğine ait fonon modlarını elde etmek için 4x4x4 q-noktası ağında 10 adet dinamik matris kullanılmıştır. Momentum uzayında elde edilen bu matrisler normal uzaya Fourier dönüşümleri kullanılarak taşınmıştır. Daha sonra hareket denklemi hesaplaması yapılarak birinci Brillouin bölgesinde simetri yönlerinde fonon eğrileri elde edilmiştir. V<sub>3</sub>Ge bileşiğinin süperiletkenlik mekanizmasının incelenebilmesi kapsamında BCS Teorisinin temel aldığı elektron-fonon etkileşim parametresinin doğru bir şekilde hesaplanabilmesi için Lineer Tepki Metodu [108,109] ve Migdal-Eliashberg [101,108] teoremleri kullanılmıştır. Yapılan bu hesaplamalar için 32x32x32 değerinde **k**-noktası ağı kullanılmıştır. Elde edilen

ortalama fonon frekansı ve elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri Migdal-Eliashberg yaklaşımı kullanılarak  $V_3Ge$  bileşiğinin süperiletkenliğe geçiş kritik sıcaklığı değeri belirlenmiştir.

#### 4.2. $V_3Ge$ Kristalinin Yapısal ve Elektronik Özellikleri

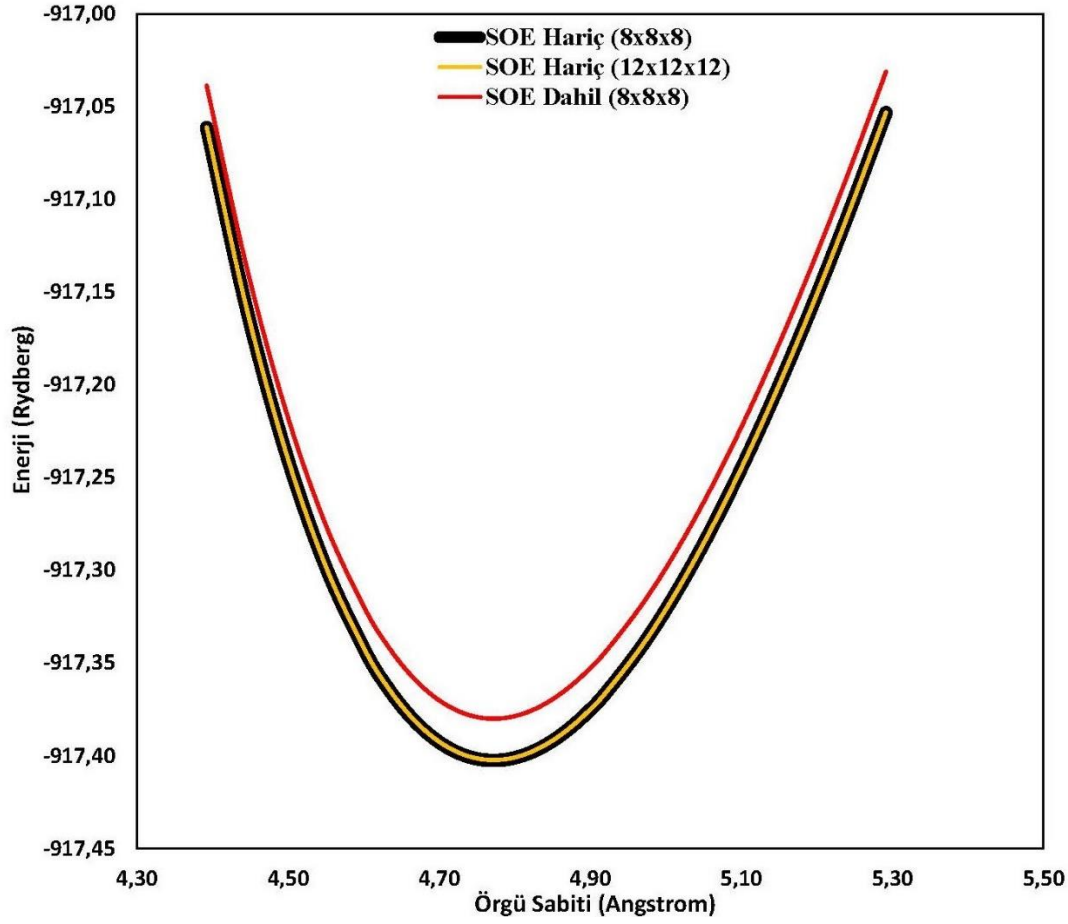
Bu tez çalışmasında A15 tipi  $V_3Ge$  bileşiğinin kristal yapısı ayrıntılı olarak incelenmiştir. Uzay grubu  $Pm\bar{3}n$  (No:223) olan bu kristal yapı, basit kübik örgüye sahiptir.  $V_3Ge$  bileşiğinin bir birim hücreinde 8 adet (6 V ve 2 Ge) atom bulunmaktadır. V atomları 6c Wyckoff pozisyonları olan  $(1/4,0,1/2)$ ,  $(1/2,1/4,0)$ ,  $(0,1/2,1/4)$ ,  $(3/4,0,1/2)$ ,  $(1/2,3/4,0)$  ve  $(0,1/2,3/4)$  koordinatlarında bulunurken; Ge atomları ise 2a Wyckoff pozisyonları olan  $(0,0,0)$  ve  $(1/2,1/2,1/2)$  konumlarında yer alırlar.  $V_3Ge$  bileşiği kristal yapısı Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1.  $V_3Ge$  bileşiğinin kristal yapısı.

Şekil 4.1’de gösterilen V ve Ge atomları arasında bağ uzunlukları XCRYSDEN programı [114] kullanılarak hesaplanmış ve kübik yapıda olmasından kaynaklı V atomları arasındaki bağlar eşit ve  $2.3877 \text{ \AA}$  olarak ölçülmüştür. Literatürde daha önce yer alan bir çalışmada %99 oranında saf V kristalinin yapısal özelliklerine ilişkin yapılan ölçümlerde V atomları arası bağ uzunluğu  $2.6189 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır [115]. Sonuçlar arasındaki fark,  $V_3Ge$  bileşiği içerisinde V-V atomları arasındaki bağ uzunluğunun kısalmış, bir başka deyişle V-V bağının  $V_3Ge$  bileşiğinde daha güçlü

kurulmuş olduğunun göstergesidir. Şekil 4.1’de gösterilen V ve Ge atomları arasındaki bağlar birbirlerine eşit uzunlukta olup 2.6695 Å olarak hesaplanmıştır. V-V ve V-Ge atomları arasında ölçülen bağ uzunluk değerleri daha önce yapılan bir çalışmada sırasıyla 2.665 Å ve 2.384 Å olarak elde edilmişlerdir [32]. Bu sonuç yaptığımız bağ uzunlukları ölçümlerinin doğruluğunu kanıtlar niteliktedir. Kristal yapısı Şekil 4.1 ile gösterilen  $V_3Ge$  bileşiğinin örgü sabiti değerini teorik yöntemlerle hesaplamak adına ilk olarak degauss değeri 0.05 alınarak, (8x8x8) ve (12x12x12) k-noktası ağırları kullanılmış ve farklı örgü sabiti değerleri için bu kristal yapı oluşumu sağlanmıştır. Seçilen her bir farklı örgü sabiti değerine karşılık oluşturulan kristalin toplam enerji değeri hesaplanmıştır. Bu sayede farklı örgü sabiti değerlerine karşılık gelen enerji değerleri hesaplaması yapılabilmektedir. Yapılan tüm bu hesaplamalar spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak ayrıca tekrarlanmıştır. Elde edilen bu veriler ışığında  $V_3Ge$  kristali için enerji-örgü sabiti grafiği, (8x8x8) ile (12x12x12) k-noktası ağırları kullanılarak spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan ve (8x8x8) k-noktası ağı ile spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak Şekil 4.2 ile gösterilmiştir. Şekil 4.2’de elde edilen parabolde minimum enerji değerine karşılık gelen örgü sabiti değerleri,  $V_3Ge$  kristalini A15 yapıda kararlı kılan ve sonucuna ulaşmak istediğimiz örgü sabiti değerleridir. Bu değerler spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan (8x8x8) k-noktası ağı kullanıldığında 4.771 Å, (12x12x12) k-noktası ağı kullanıldığında ise 4.772 Å olarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda  $V_3Ge$  için spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak, degauss değeri 0.05 ve k-noktası ağı (8x8x8) seçilerek elde edilen örgü sabiti değeri ise 4.775 Å olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte karşılaştırma yapmak ve ileride yapacağımız hesaplamalarda kullanmak için degauss 0.02 ve k-noktası ağı (8x8x8) alınarak da hesaplama yapılmış ve diğer sonuçlarla neredeyse aynı değerler elde edilmiştir. Sonuç olarak, farklı degauss ve k-noktası ağı için tekrar tekrar yapılan örgü sabiti hesaplamalarında optimum değere, degauss=0.05 ve k-noktası ağı olarak ise (8x8x8) kullanılarak varılabileceği gözlenmiştir.



Şekil 4.2. V<sub>3</sub>Ge bileşiği için enerji-örgü sabiti grafiği.

V<sub>3</sub>Ge kristalinin farklı örgü sabiti değerlerine karşılık gelen enerji değerleri ile denklem 4.1 ve denklem 4.2’de belirtilen Murnaghan durum denklemleri [116]

$$P = \frac{B_0}{B_0'} \left[ \left( \frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (4.1)$$

$$E = \frac{\Omega B_0}{B_0'} \left[ \frac{1}{B_0' - 1} \left( \frac{\Omega}{\Omega_0'} \right)^{B_0' - 1} + \frac{\Omega}{\Omega_0} \right] - \frac{\Omega_0 B_0}{B_0' - 1} + E(\Omega_0) \quad (4.2)$$

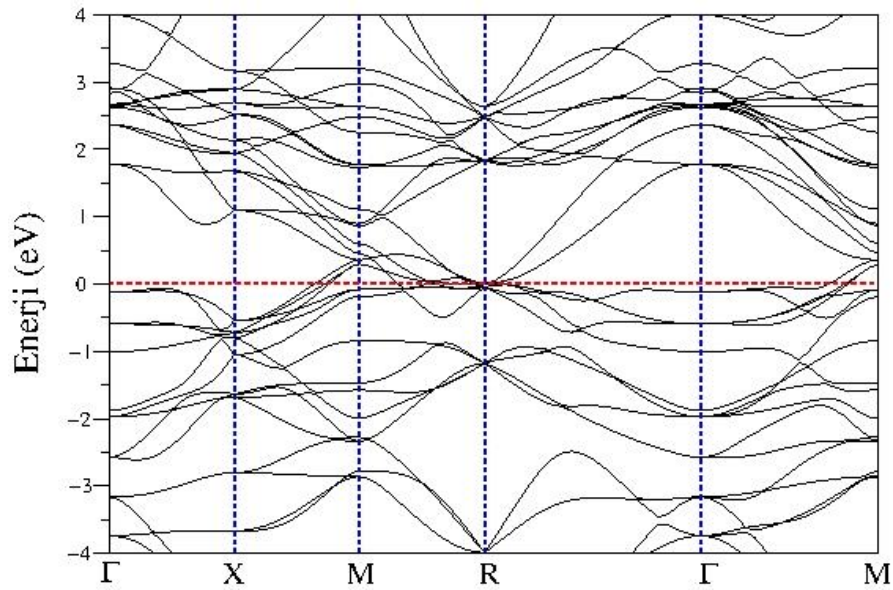
ile yapılan hesaplamalarda hacim modülü ( $B_0$ ) ve hacim modülünün basınca göre türevi ( $B_0'$ ) spin-orbit etkisi hesaba katılmadan ve spin-orbit etkisi hesaba katılarak ayrı ayrı elde edilmiştir. Bulk modülü değerinin hesaplanması kristallerin teknoloji alanında verimli şekilde kullanılabilmeleri açısından dayanıklılığının bir ölçüsü olması nedeniyle oldukça önemlidir. Elde edilen bu yapısal parametreler ve literatürde bahse konu bu özelliklere ilişkin elde edilen diğer değerler Tablo 4.1’de sunulmuştur.

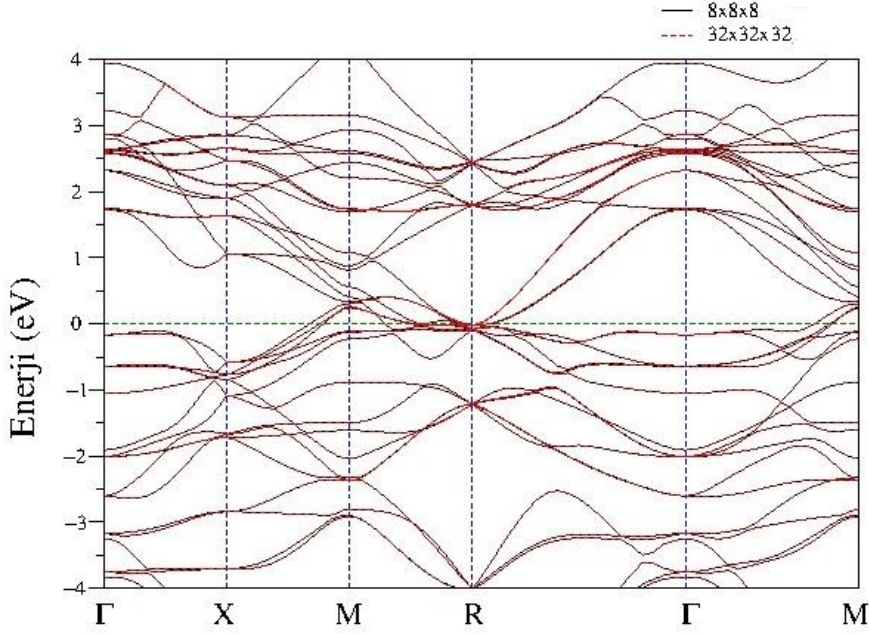


**Tablo 4.1.** V<sub>3</sub>Ge kristali için hesaplanan yapısal parametreler.

Kaynak	Degauss	K-Point	a (Å)	B <sub>0</sub> (GPa)	B <sub>0</sub> '
V <sub>3</sub> Ge (SOE'li)	0.05	8x8x8	4.775	176.8	4.02
V <sub>3</sub> Ge (SOE'siz)	0.05	8x8x8	4.771	178.5	4.33
V <sub>3</sub> Ge (SOE'siz)	0.05	12x12x12	4.772	178.5	4.32
V <sub>3</sub> Ge (SOE'siz)	0.02	8x8x8	4.772	178.8	4.30
Teorik [15]	-	-	4.769	-	-
DeneySEL [17]	-	-	4.778	-	-
Teorik [20]	-	-	-	-	4.49
Teorik [32]	-	-	4.767	175.8	-

Tablo 4.1'den de görüldüğü üzere V<sub>3</sub>Ge kristali için elde ettiğimiz sonuçlar literatürde yer alan teorik ve deneysel çalışmalarla oldukça uyumludur. V<sub>3</sub>Ge kristalini A15 yapıda kararlı kılan örgü sabiti değeri ve onunla oluşturmuş olduğumuz kristal yapı baz alınarak bir sonraki aşama olan elektronik yapı hesaplamalarına geçilmiştir. Elektronik yapı hesaplamaları neticesinde basit kübik örgü yüksek simetri yönleri boyunca elde edilen V<sub>3</sub>Ge bileşiği elektronik bant yapısı grafikleri spin-orbit etkileşimi hariç ve dahil olmak üzere sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 ile sergilenmiştir. Bahse konu bu grafiklerde 0 eV değeri üzerine yerleştirilmiş ve yatay kesikli çizgiler ile betimlenen seviye Fermi enerji seviyesidir. Bahse konu grafiklerde açık olarak görüldüğü üzere elektronik enerji bantları Fermi enerji seviyesini bazı simetri yönlerinde kesmektedir. Bu gözlem V<sub>3</sub>Ge bileşiğinin metalik bir yapıya sahip olduğunun göstergesidir.

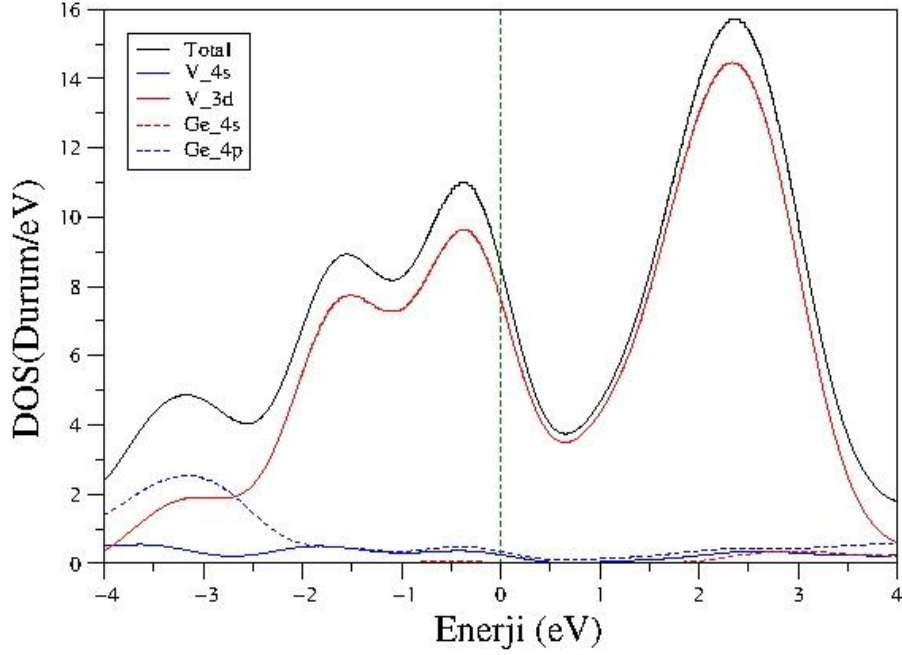
**Şekil 4.3.** V<sub>3</sub>Ge kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan elde edilen elektronik bant yapısı grafiği.



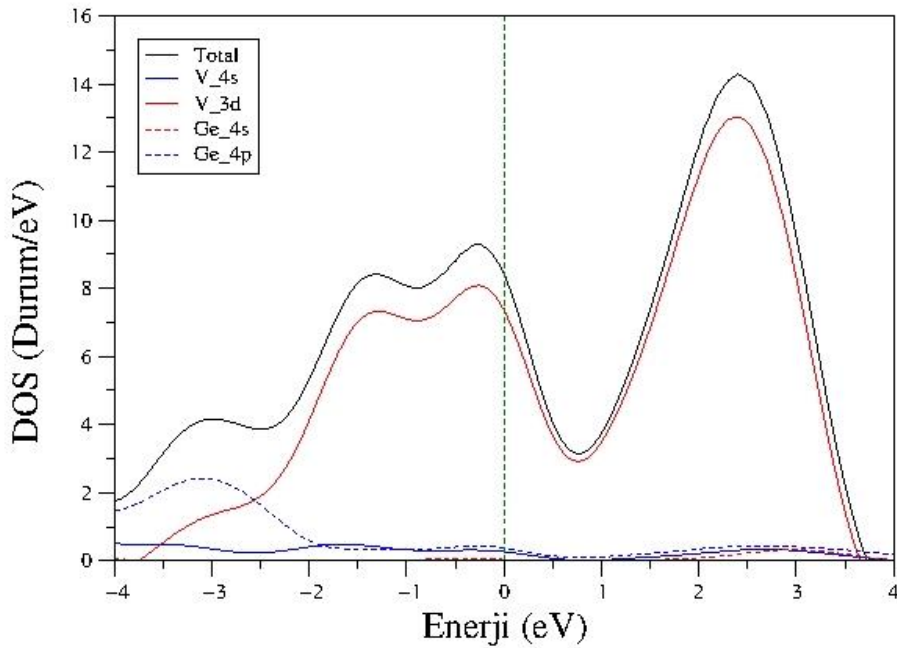
**Şekil 4.4.**  $V_3Ge$  kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak elde edilen elektronik bant yapısı grafiği.

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 birlikte incelendiğinde, spin-orbit etkileşiminin  $V_3Ge$ 'nin elektronik bant yapısı üzerine neredeyse hiç etki etmediği görülmektedir. Bunun nedeni spin-orbit etkisinin daha çok ağır atomlarda kendini göstermesidir. Ayrıca Şekil 4.4'te  $(8 \times 8 \times 8)$  ve  $(32 \times 32 \times 32)$  k-noktası ağı kullanılarak, k-noktası ağının farklı kullanılmasının  $V_3Ge$  bileşiğinin elektronik bant yapısına etkisi de araştırılmıştır ve iki seçim arasında neredeyse hiç fark olmadığı görülmüştür. Böylece,  $V_3Ge$  için yapılan elektronik bant yapısı hesaplamalarında  $8 \times 8 \times 8$  k-noktası ağı kullanılmasının yeterli olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Elektronik bant yapısı grafiğinde elde edilen enerji bantlarının analizini daha detaylı yapmak adına elektron durum yoğunluğu grafikleri spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan ve spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 ile gösterilmiştir. Elektron durum yoğunluğu grafikleri; elde edilen enerji bantlarının,  $V_3Ge$  kristalini oluşturan atomların hangi orbitallerinden kaynaklandığına dair fikir sahibi olmamıza yardımcı olacaktır. Elektron durum yoğunlukları grafiklerinde yer alan dikey kesikli çizgi Fermi seviyesini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde  $-4$  eV ile  $-2.5$  eV enerji aralığında kalan bölgede oluşan pike en büyük katkı Ge atomunun 4p orbitalinden gelmektedir. Bu pikin oluşumuna bir diğer katkı ise V atomunun 3d orbitali ve az miktarda da olsa V atomunun 4s orbitali tarafından sağlanmaktadır.  $-2.2$  eV ile yaklaşık  $-0.3$  eV değerleri arasında ikili bir pik yapısı gözlenmiştir.  $-0.5$  eV değerinde oluşan pik Fermi enerji seviyesi altında bulunan ve en yüksek durum yoğunluğuna sahip piktir. Yaklaşık

-1.5 eV ve -0.5 eV değerindeki piklerin oluşumlarında en büyük katkı V atomunun 3d orbitalinden gelmektedir. Bu piklerin oluşumuna diğer katkılar ise az da olsa sırasıyla Ge atomu 4p ve V atomu 4s orbitalerinden gelmektedir. Fermi enerji seviyesi altındaki piklerin oluşumunda çok etkin rol oynayan V atomu 3d orbitalleri, fermi enerji seviyesi üzerinde oluşan piklere de oldukça yüksek katkı sağlamışlardır.



**Şekil 4.5.**  $V_3Ge$  kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan elde edilen elektronik durum yoğunluğu grafiği.



**Şekil 4.6.**  $V_3Ge$  kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak elde edilen elektronik durum yoğunluğu grafiği.

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 bütünsel olarak ele alındığında; tüm piklerin oluşumunda en etkin rolü üstlenen V atomu 3d orbitali, toplam durum yoğunluğuna bu orbitale kıyasla daha az miktarda katkı sağlayan Ge atomu 4p orbitali ve V atomu 4s orbitali dışında diğer atom orbitallerinin katkı seviyelerinin oldukça düşük olduğu sonucuna varılabilir. Bu tez çalışmasının ana unsurlarından olan  $V_3Ge$  bileşiğinin süperiletkenlik mekanizmasının incelenmesinde BCS teorisine göre Fermi enerjisi civarındaki durum yoğunluğu  $N(E_F)$  önemli bir yer tutar. Çünkü bahse konu teori Cooper çiftlerinin oluşumuna Fermi enerji seviyesine civarındaki elektronların neden olduğunu belirtir. Fermi enerjisi civarında elde edilen elektronik durum yoğunluğu değeri ( $N(E_F)$ ) spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan yaklaşık olarak 8.268 Durum/eV, spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak ise 8.275 Durum/eV'dur. Hesaplanan bu durum yoğunluklarına en büyük katkı %87 oranı ile V atomu 3d orbitallerinden gelmektedir. Fermi enerji civarında elde edilen durum yoğunluğu değerine ikinci en büyük katkı %4.4 oranında Ge atomu 4p orbitalinden kaynaklanmıştır. Diğer katkılar sırasıyla %2.9 oranında V atomu 4s orbitali ve %0.4 oranında Ge atomu 4s orbitallerinden gelmektedir.

#### **4.3. $V_3Ge$ Kristalinin Elastik ve Mekanik Özellikleri**

Süperiletken malzemelerin elastik ve mekanik özelliklerinin incelenmesi gerek bu malzemelerin kullanım alanlarının belirlenmesinde gerekse süperiletkenlik mekanizmasının teorik olarak araştırılmasında oldukça etkin bir rol oynar. Kristalin elastik özellikleri ile fonon spektrumu arasındaki ilişki göz önüne alındığında, kristalin süperiletkenlik mekanizmasının kristalin elastik özellikleri ile de alakalı olabileceğine kanaat getirilebilir. Nitekim BCS teorisine göre elektron-fonon etkileşimi süperiletkenlik mekanizmasının belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle tezin bu kısmında  $V_3Ge$  kristalinin elastik ve mekanik özellikleri ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır. Elastik sabitler kullanılarak bileşiklerin mekanik kararlılığı ve sertliği elde edilebilmekte ve bu sonuçlar kullanım alanlarının belirlenmesinde faydalı veriler sağlamaktadır. Basit kübik örgüde  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{44}$  olmak üzere üç bağımsız sabit bulunmaktadır. Öncelikle  $V_3Ge$  kristalinin elastik sabitleri spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak ve spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan, ayrı ayrı olarak, gerilme-gerinim (stress-strain) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen elastik sabitleri değerleri ve literatürde bu özelliklere ilişkin elde edilen değerler Tablo 4.2'de sunulmuştur.

**Tablo 4.2.** V<sub>3</sub>Ge kristali için hesaplanan elastik sabitler.

Kaynak	Degauss	K-Point	C <sub>11</sub> (GPa)	C <sub>12</sub> (GPa)	C <sub>44</sub> (GPa)	C <sub>12</sub> -C <sub>44</sub> (GPa)
V <sub>3</sub> Ge (SOE'siz)	0.02	6x6x6	269.786	141.011	63.312	77.699
V <sub>3</sub> Ge (SOE'siz)	0.05	6x6x6	313.095	119.900	72.933	46.967
V <sub>3</sub> Ge (SOE'siz)	0.05	12x12x12	313.671	120.086	72.836	47.250
V <sub>3</sub> Ge (SOE'siz)	0.05	16x16x16	313.707	120.100	72.829	47.271
V <sub>3</sub> Ge (SOE'li)	0.05	12x12x12	313.144	119.751	72.540	47.211
Teorik[32]	-	-	220.51	153.55	21.23	132.32

Kübik yapıda bulunan kristal bir malzemenin Born kriterlerini sağlaması halinde mekanik olarak kararlı olduğu sonucuna varılabilir [117].

$$C_{11} > 0; C_{44} > 0; C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (4.3)$$

Denklem 4.3 ile belirtilen bu koşulların elde etmiş olduğumuz veriler ile sağlandığı açıkça görülmekte ve V<sub>3</sub>Ge kristalinin mekanik olarak kararlı olduğu sonucuna varılmaktadır. V<sub>3</sub>Ge kristalinin Cauchy basıncı (C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub>) kübik kristallerin yapılarının esnek veya kırılğan olması ile ilişkilidir. Daha yüksek bir Cauchy basıncı değeri, kristalde daha iyi bir esnekliğin olduğunu göstermektedir [118]. Tablo 4.2'de açıkça görülmektedir ki V<sub>3</sub>Ge kristali için degauss 0.05 ve k-noktası ağının ise (12x12x12) seçilmesi halinde optimum elastik sabitler değerlerine ulaşılabilmektedir. Elastik sabitlerin elde edilmesini müteakip hacim modülü (B<sub>H</sub>) ve kayma modülü (G<sub>H</sub>) değerleri Voigt-Reuss-Hill (VRH) metodu ile hesaplanabilir [119,120]. B<sub>H</sub> değeri Voigt ve Reuss tarafından aynı şekilde belirlenebilirken, G<sub>H</sub> değerinin Voigt ve Reuss tarafından iki farklı hesaplama yöntemi mevcuttur. Voigt ve Reuss tarafından kayma modülü ve hacim modülü için belirtilen hesaplamalar;

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (4.4)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (4.5)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (4.6)$$

şeklinde denklem 4.4, 4.5 ve 4.6 ile verilmiştir [119-121]. Denklem 4.7 ve denklem 4.8 ile belirtilen, Voigt ve Reuss tarafından belirlenen bu değerlerin ortalamaları hacim modülü (B<sub>H</sub>) ve kayma modülü (G<sub>H</sub>) olarak kabul edilirler.

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (4.7)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (4.8)$$

Elastik modüllerin hesaplanması neticesinde bir sonraki aşama Young modülü (E) ve Poisson oranı ( $\sigma$ ) hesaplamalarıdır. Bu hesaplamalar için verilen bağıntılar denklem 4.9 ve denklem 4.10 ile belirtilmiştir.

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (4.9)$$

$$\sigma = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)} \quad (4.10)$$

V<sub>3</sub>Ge kristali için elastik sabitler yardımıyla elde edilen hacim modülü (B<sub>H</sub>) ve kayma modülü (G<sub>H</sub>) değerleri ile literatürde bu parametrelere ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.3 ile sergilenmiştir.

**Tablo 4.3.** V<sub>3</sub>Ge kristali için hesaplanan hacim modülü (B<sub>H</sub>) ve kayma modülü (G<sub>H</sub>) değerleri.

Kaynak	Degauss	K-Point	B <sub>V</sub> (GPa)	B <sub>R</sub> (GPa)	B <sub>H</sub> (GPa)	G <sub>V</sub> (GPa)	G <sub>R</sub> (GPa)	G <sub>H</sub> (GPa)
V <sub>3</sub> Ge (SOE'siz)	0.02	6x6x6	183.936	183.936	183.936	63.742	63.738	63.740
V <sub>3</sub> Ge (SOE'siz)	0.05	6x6x6	184.298	184.298	184.299	82.399	80.856	81.627
V <sub>3</sub> Ge (SOE'siz)	0.05	12x12x12	184.614	184.614	184.614	82.419	80.839	81.629
V <sub>3</sub> Ge (SOE'siz)	0.05	16x16x16	184.636	184.636	184.636	82.419	80.837	81.628
V <sub>3</sub> Ge (SOE'li)	0.05	12x12x12	184.215	184.215	184.216	82.203	80.573	81.398
Teorik [32]	-	-	-	-	175.87	-	-	26.13

Tablo 4.3 ile belirtilen değerlere bakıldığında, daha önce Murnaghan denklemi ile elde edilen hacim modülü (B<sub>H</sub>) değerinin, elastik sabitler yardımı ile hesaplanan değer ile uyumlu olduğu gözlenebilir. Bu uyum yapılan hesaplamaların doğruluğunu kanıtlar niteliktedir. Yapılan hesaplamalar ve elde edilen en doğru sonuçlar için en uygun degauss değeri 0.05 ve k-noktası ağı ise (12x12x12) olarak belirlenmiştir. Bu değerler ile spin-orbit etkisi de hesaba katılarak yapılan elastik sabiti hesaplamalarından elde edilen sonuçların da diğer sonuçlarla neredeyse aynı olduğu ve spin-orbit etkisinin elastik özellikler üzerinde de bir değişiklik oluşturmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Elde

edilen ve malzemeye dışarıdan uygulanan basınca karşılık kimyasal bağların direnci olarak tanımlanan hacim modülü değeri literatürde hesaplanmış diğer A15 tipi kristallerin hacim modülü değerleri ile de benzerlik göstermektedir [32]. Tablo 4.3'te sonucu sergilenen bir diğer değer ise kayma modülü değeridir. Bilindiği üzere kayma modülü, malzemeye dışarıdan uygulanan bir etkiye karşı malzemede oluşacak deformasyonun bir ölçüsüdür. Malzemede oluşan deformasyonun ölçüsü kayma modülü ile ters orantılıdır. Başka bir deyişle, kayma modülü değeri ne kadar yüksek ise malzeme o kadar rijit olacak ve ilk halini korumaya daha yatkın bir davranış sergileyecektir. Fakat böyle bir durumda malzeme elastik bir yapı sergileyemeyeceğinden malzemede ani kırılmalar meydana gelme riski mevcuttur. V<sub>3</sub>Ge kristali için literatürde yer alan ve bu tez kapsamında spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak ve spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan elde edilen Young modülü (E), Poisson oranı ( $\sigma$ ) ve G<sub>H</sub>/B<sub>H</sub> değerleri Tablo 4.4 ile sergilenmiştir.

**Tablo 4.4.** V<sub>3</sub>Ge kristali için hesaplanan Young modülü (E), Poisson oranı ( $\sigma$ ) ve G<sub>H</sub>/B<sub>H</sub> değerleri.

Kaynak	Degauss	K-Point	E(GPa)	$\sigma$ (GPa)	G <sub>H</sub> /B <sub>H</sub> (GPa)
V <sub>3</sub> Ge (SOE'siz)	0.02	6x6x6	171.419	0.345	0.347
V <sub>3</sub> Ge (SOE'siz)	0.05	6x6x6	213.377	0.307	0.443
V <sub>3</sub> Ge (SOE'siz)	0.05	12x12x12	213.428	0.307	0.442
V <sub>3</sub> Ge (SOE'siz)	0.05	16x16x16	213.428	0.307	0.442
V <sub>3</sub> Ge (SOE'li)	0.05	12x12x12	212.843	0.307	0.442
Teorik[32]	-	-	94.45	0.410	0.148

Bir madde üzerinde boyuna deformasyona boyuna gerilmenin oranı olarak belirtilen Young modülü değeri optimum sonuca ulaşılan 0.05 degauss değeri ve (12x12x12) k-noktası ağı için spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak 212.843 GPa ve spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan 213.428 GPa olarak hesaplanmıştır. Maddenin şeklinin değiştirilmesinin zorluğu ve maddenin sertliği, Young modülü değeri ile doğru orantılıdır. Tablo 4.5'te A15 yapıda kristalleşen bazı bileşikler ile hesaplanan V<sub>3</sub>Ge bileşiği Young modülü değerleri sunulmuştur. Bu sunum bizlere hangi malzemelerin daha kolay şekil alabileceklerine ilişkin bir fikir sağlayacaktır.

**Tablo 4.5.** V<sub>3</sub>Ge, Ta<sub>3</sub>Ge, Nb<sub>3</sub>Ge, V<sub>3</sub>Si ve V<sub>3</sub>Sn bileşikleri Young modülü değerleri.

Kaynak	E(GPa)
V <sub>3</sub> Ge (SOE'li/SOE'siz)	212.843 (213.428)
Ta <sub>3</sub> Ge [123]	185.4
Nb <sub>3</sub> Ge [122]	202.9
V <sub>3</sub> Si [32]	134.38
V <sub>3</sub> Sn [32]	37.80

Hesaplanan ve Tablo 4.4 ile de belirtilen bir diğer parametre ise Poisson oranı parametresidir. Poisson etkisini ölçmekte kullanılan bu oran tek eksen üzerinden uygulanan bir basınç altında bir malzemenin yanıl geriniminin aksnel gerinime oranının negatifine eşittir. Bu oran malzemelerin davranışını tahmin etmek ve bu malzemeler kullanılarak yapılacak olan tasarımlar açısından oldukça önemlidir. Aynı zamanda Poisson oranı, kayma gerilimi esnasında lineer esneklik gösteren bir malzemenin kararlılığı için yorum yapılabilmesine de olanak sağlar. Bu oranın -0.5 ile +1 arasındaki değerleri malzemenin kararlı yapıda olduğu değer aralığıdır. Tablo 4.4'te V<sub>3</sub>Ge için hesaplanmış olan Poisson oranı değerleri göz önünde bulundurulduğunda kayma gerilimi durumunda bu materyalin kararlı yapıda olduğu söylenebilir. Yine Tablo 4.4'te gösterime sunulmuş olan bir diğer parametre olan G<sub>H</sub>/B<sub>H</sub> ise malzemenin sünek/kırılğan yapıda olup olmadığı hakkında bilgi verir. Malzemenin sünek/kırılğan doğası Poisson, G<sub>H</sub>/B<sub>H</sub> ve Cauchy basıncından (C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub>) tahmin edilebilmektedir. Poisson oranı 0.26'dan büyük, G<sub>H</sub>/B<sub>H</sub> oranı 0.5'ten küçük ve Cauchy basıncı (C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub>) pozitif ise malzemenin sünek özellik gösteren bir malzeme olduğu söylenebilir [124]. Bu değerlerin aksine bir durumda malzemenin kırılğan yapıya sahip bir malzeme olması beklenir. Cauchy basıncının negatif değer olması malzemenin kovalent karakterli ve kırılğan, pozitif bir değer olması ise metalik karakterli ve sünek bir yapıda olduğunu gösterir [124]. Öz ısı, erime sıcaklığı ve elastik sabitler ile ilgili temel bir fiziksel özellik olan debye sıcaklığı; katılarda, düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerini ayırmak için kullanılır. Bu sıcaklık değerinin altındaki fononlar için dalga boyları büyük, üzerindeki fononlar için ise dalga boyları küçüktür. Debye sıcaklığı değeri denklem 4.11 ile hesaplanabilir.

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} V_M \quad (4.11)$$



Denklem 4.11 içerisinde yer alan  $h$  Planck sabiti,  $k$  Boltzman sabiti,  $N_A$  Avagadro sayısı,  $M$  moleküler ağırlık,  $\rho$  yoğunluk ve  $V_M$  ise ortalama ses hızı değerleridir. Burada belirtilen ortalama ses hızı değeri hesaplaması denklem 4.12 ile belirtilmiştir.

$$V_M = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_T^3} + \frac{1}{V_L^3} \right) \right]^{-\frac{1}{4}} \quad (4.12)$$

Bu denklemde  $V_T$  enine,  $V_L$  ise boyuna dalga hızlarını simgeler.

$$V_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (4.13)$$

$$V_L = \sqrt{\frac{4B + 3G}{3\rho}} \quad (4.14)$$

$V_3\text{Ge}$  kristali için spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak ve spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan elde edilen dalga hızları ( $V_L$ ,  $V_M$ ,  $V_T$ ) ve debye sıcaklık ( $\theta_D$ ) değerleri Tablo 4.6 ile gösterilmiştir.

**Tablo 4.6.**  $V_3\text{Ge}$  kristali için hesaplanan elastik dalga hızları ( $V_L$ ,  $V_M$ ,  $V_T$ ) ve debye sıcaklık ( $\theta_D$ ) değerleri.

Kaynak	Degauss	K-Point	$V_L$ (m/s)	$V_M$ (m/s)	$V_T$ (m/s)	$\theta_D$ (K)
$V_3\text{Ge}$ (SOE'siz)	0.02	6x6x6	6253.318	5171.66	3044.407	426.54
$V_3\text{Ge}$ (SOE'siz)	0.05	6x6x6	6525.288	5174.00	3443.367	480.23
$V_3\text{Ge}$ (SOE'siz)	0.05	12x12x12	6528.827	5178.44	3443.402	480.25
$V_3\text{Ge}$ (SOE'siz)	0.05	16x16x16	6529.046	5178.74	3443.375	480.25
$V_3\text{Ge}$ (SOE'li)	0.05	12x12x12	6524.872	5175.94	3440.592	479.68

Sonuç olarak elde edilen tüm bu verilere tekrar bakılacak olursa  $V_3\text{Ge}$  bileşiğinin sünek ve metalik bir karakterde olduğu söylenebilir. Bu özelliği ile  $V_3\text{Ge}$  kolay şekil alabileceği için endüstriyel alanda oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olabilecek uygun bir malzemedir.

#### 4.4. $V_3\text{Ge}$ Kristalinin Fonon Özellikleri ve Elektron-Fonon Etkileşimi

$V_3\text{Ge}$  bileşiğinin  $\Gamma$  noktasındaki optik fonon modları  $O_h$  nokta grup simetrisine göre;

$$I(O_h) = T_{1g} + T_{2g} + 2T_{1u} + 2T_{2u} + E_g + A_{2g} \quad (4.15)$$

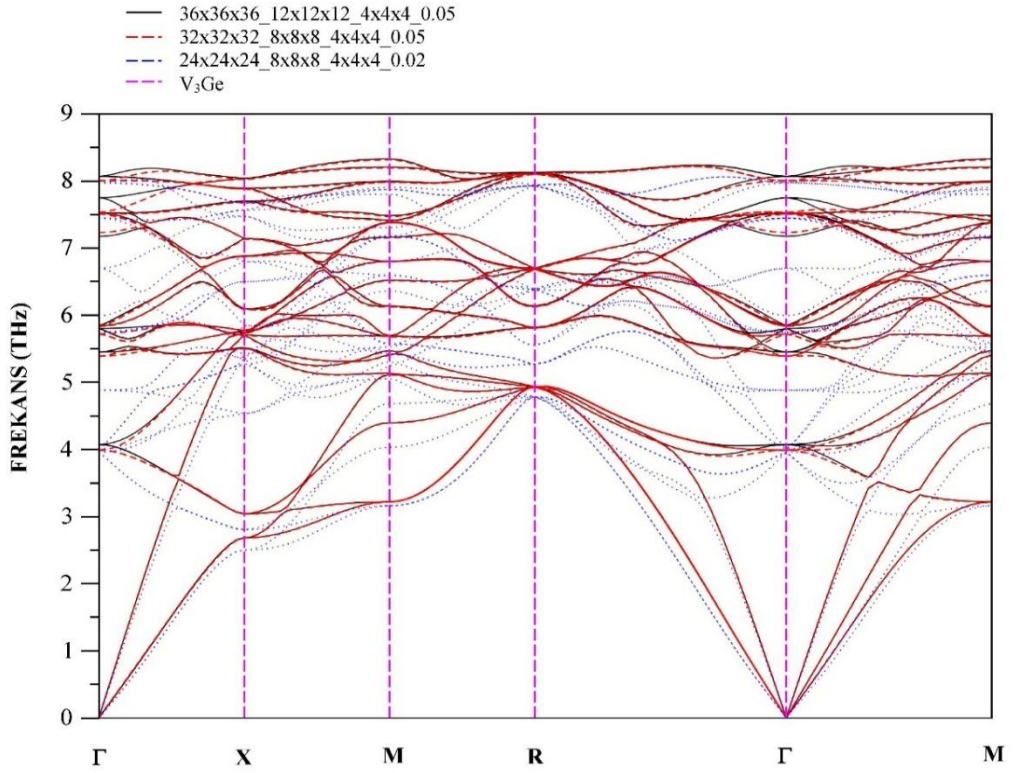
olarak ifade edilebilir. Denklem 4.15 ile belirtilen A tek katlı, E çift katlı ve T üç katlı fonon modlarına karşılık gelmektedirler.  $T_{1u}$  fonon modu infrared aktif,  $E_g$  ve  $T_{2g}$  fonon modları raman aktif ve diğer modlar ise pasif modlar olarak sınıflandırılmışlardır.  $V_3Ge$  bileşiği için  $\Gamma$  noktasında hesaplanan optik modlarının frekansları ( $\nu$ ), aktif ve pasif fonon modları ve bu modların oluşumlarına katkı sunan atom titreşimlerinin özkarakterleri Tablo 4.7 ile sunulmuştur.

**Tablo 4.7.**  $V_3Ge$  bileşiği için  $\Gamma$  noktasında sırasıyla spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak ve hariç tutularak (parantez içindeki veriler) elde edilen optik modlarının frekansları ( $\nu$ ), aktif ve pasif fonon modları ve bu modların oluşumlarına katkı sunan atom titreşimlerinin özkarakterleri.

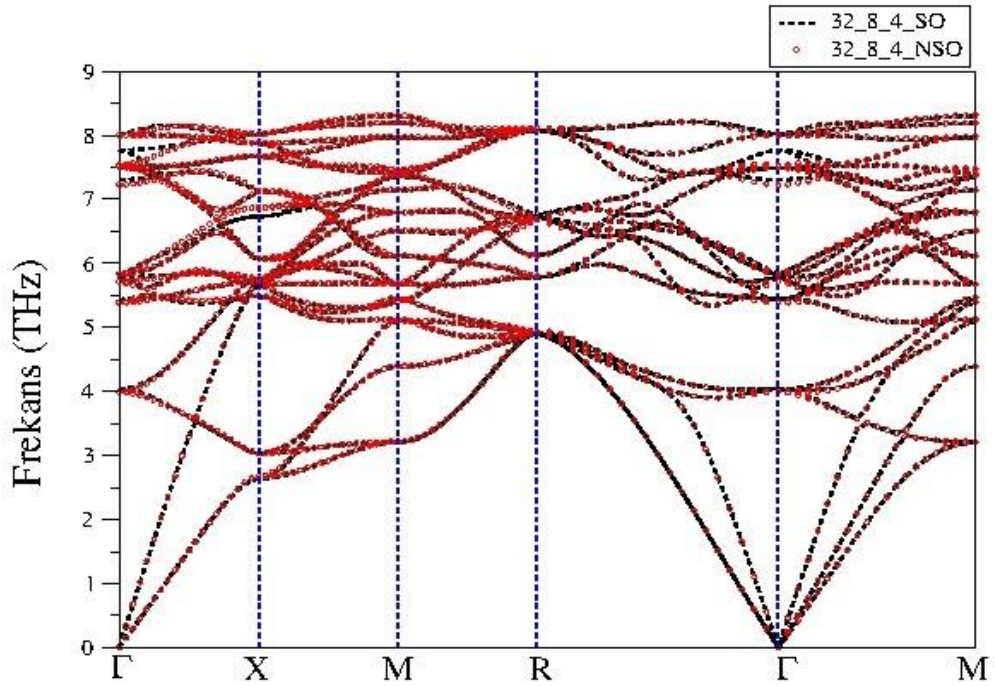
Fonon modu	$\nu$ (THz)	Aktif/Pasif	Özkarakter
$T_{1g}$	5.434 (5.386)	Pasif	V
$T_{2g}$	5.789 (5.718)	Raman	V
$T_{1u}$	5.822 (5.831)	Infrared	V+Ge
$T_{2u}$	4.038 (3.990)	Pasif	V+Ge
$T_{1u}$	7.492 (7.507)	Infrared	V+Ge
$E_g$	7.769 (7.528)	Raman	V
$T_{2u}$	8.017 (7.999)	Pasif	V+Ge
$A_{2g}$	7.306 (7.228)	Pasif	V

Tablo 4.7’de sunulan veriler ışığında  $\Gamma$  noktasındaki optik modlarının oluşumunda en etkin rolü V atomlarının oynadığı görülmektedir. Gerek spin-orbit etkileşimi dahil edilerek gerekse spin-orbit etkileşimi hariç tutularak elde edilen hesaplamalarda  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$ ,  $E_g$  ve  $A_{2g}$  modlarının oluşumlarında yalnızca V atomlarının titreşimleri etkin olduğu,  $T_{1u}$  ve  $T_{2u}$  modlarının oluşumlarında ise V ve Ge atomları beraber katkı sağladıkları görülmüştür.  $V_3Ge$  bileşiğinin ilkel birim hücresinde 8 adet atom bulunmaktadır. Bu yüzden fonon spektrumunda 24 adet fonon modu mevcuttur. Bu modların 3’ü akustik ve 21’i ise optik moddur. A15 tipi kristalleşen ve basit kübik kristal yapıda bulunan  $V_3Ge$  bileşiği için yüksek simetri yönleri boyunca spin-orbit etkileşimi hesaba katılmaksızın elde edilen fonon dağılımı grafiği Şekil 4.7 ile gösterilmiştir. Farklı degauss değerleri ve farklı k-noktası ağları seçilerek yapılan hesaplamalarda degauss değeri 0.02 ve k-noktası ağları ( $24 \times 24 \times 24_{-8 \times 8 \times 8}$ ) seçildiğinde elde edilen sonuçların istenilen düzeyde olmadığı gözlemlenmiştir.  $V_3Ge$  bileşiğinin fonon dağılım grafiği için optimum değere, degauss 0.05 ve k-noktası ağları olarak ise ( $32 \times 32 \times 32_{-8 \times 8 \times 8}$ ) kullanılarak varılabileceği gözlenmiştir. Bu ideal degauss ve k-noktası ağı değerleri kullanılarak, spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak

ve spin-orbit etkisi göz önünde bulundurulmadan elde edilen fonon dağılım grafikleri Şekil 4.8 ile tek bir çatı altında ortaya konmuştur.

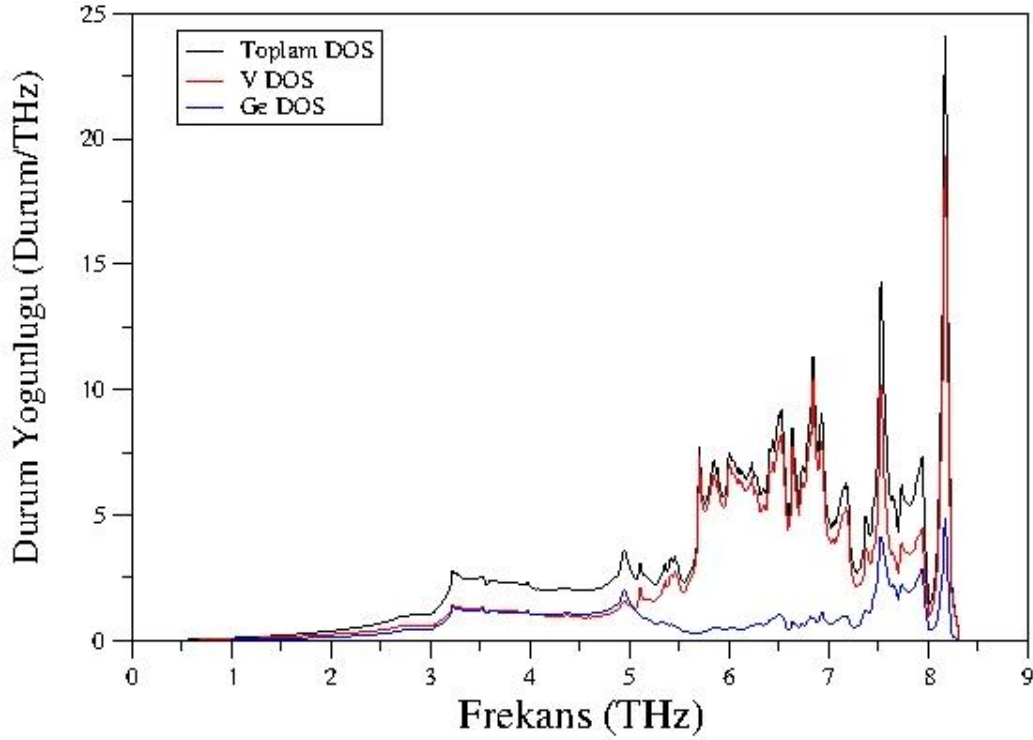


Şekil 4.7.  $V_3Ge$  kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan elde edilen fonon dağılımı grafiği.

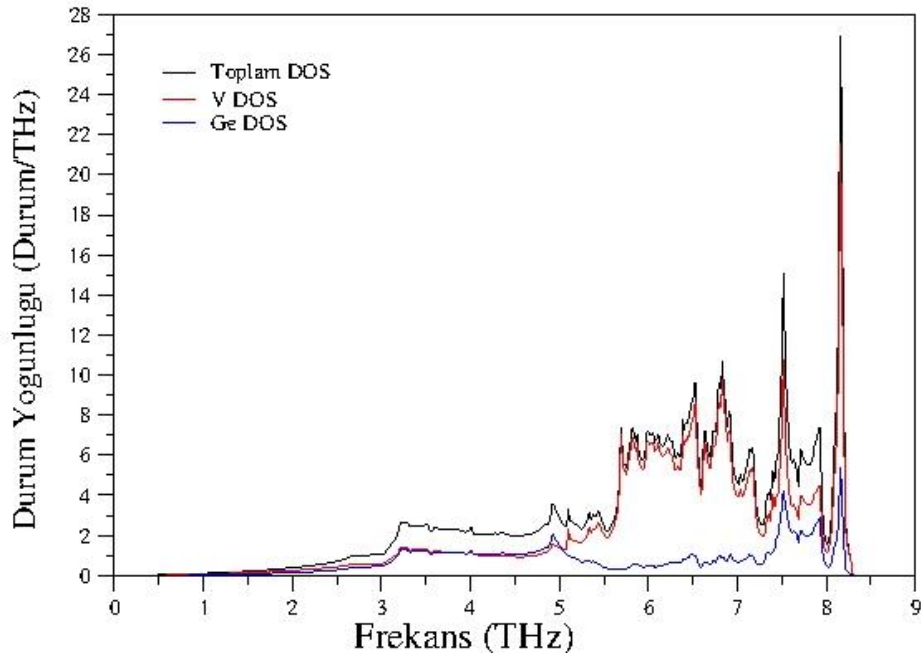


Şekil 4.8.  $V_3Ge$  kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak ve spin-orbit etkisi göz önünde bulundurulmadan elde edilen fonon dağılımı grafiği.

Fonon spektrumunun kimi bölgelerinde simetri kaynaklı fonon modlarının çakışması neticesinde 24 adet fonon modunda azalmalar meydana gelmiştir.  $V_3Ge$  bileşiği içerisinde V atomları sayısal olarak fazla olmalarından dolayı spektrumun oluşumunda çok etkin bir rol oynamışlardır. Bu yüzden V ve Ge atomları arasındaki büyük kütle farkına karşın fonon spektrumunda boşluk bölgesi yoktur. Şekil 4.8’de göze çarpan bir diğer husus ise  $V_3Ge$  bileşiğinin yalnızca pozitif frekanslara sahip olmasıdır. Bu gözlem  $V_3Ge$  kristalinin dinamik açıdan kararlı olduğunu kanıtlamaktadır.  $V_3Ge$  kristalinin fonon özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenebilmesi için Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 ile belirtilen fonon dağılımı grafiklerinin yanısıra bu grafikler ile birlikte ele alınması gereken ve Şekil 4.9 ile Şekil 4.10’da gösterimi sunulan sırasıyla spin-orbit etkisi hesaba katılmadan ve spin-orbit etkisi hesaba katılarak elde edilen fonon durum yoğunluğu grafikleri de oldukça önem arz etmektedir.



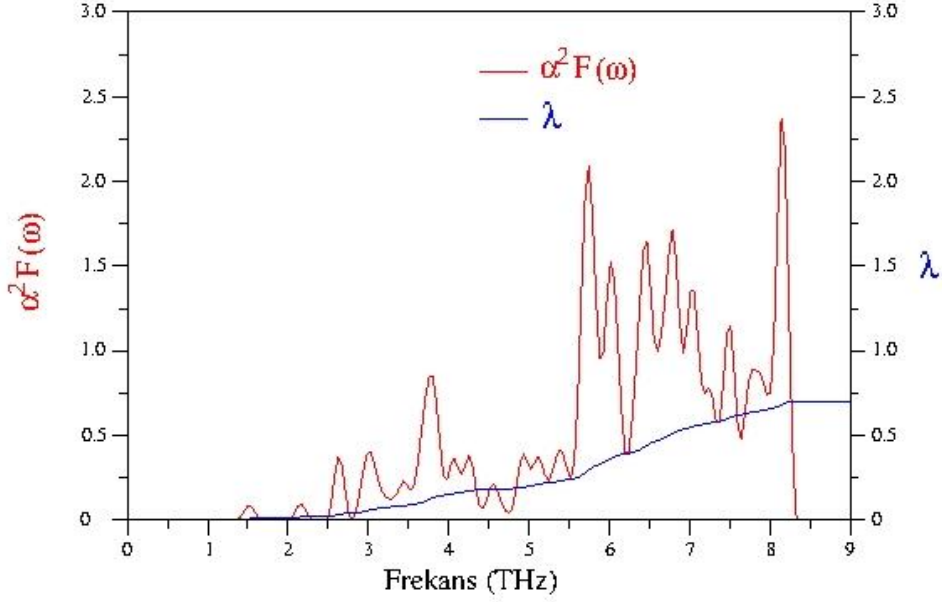
**Şekil 4.9.**  $V_3Ge$  kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan elde edilen fonon durum yoğunluğu grafiği.



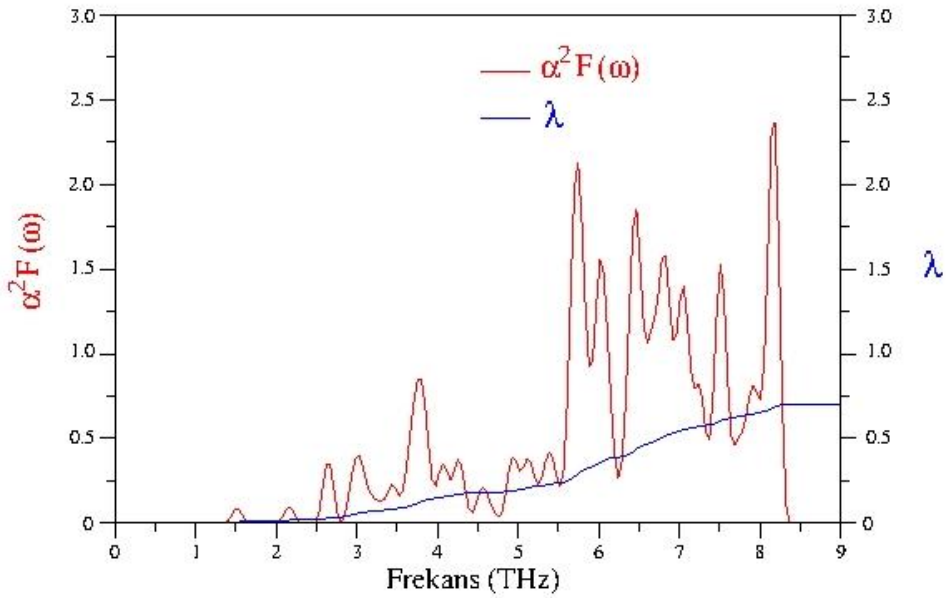
**Şekil 4.10.**  $V_3Ge$  kristalinin spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak elde edilen fonon durum yoğunluğu grafiği.

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 ile belirtilen grafiklerde toplam fonon durum yoğunlukları ile birlikte V ve Ge atomlarının katkılarına da içeren kısmi fonon durum yoğunlukları da ele alınmıştır. Bu grafikler, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 ile belirtilen fonon modlarının hangi atomların titreşimlerinden kaynaklandığı konusunda yol gösterici niteliktedir.  $V_3Ge$  kristaline ait fonon durum yoğunluğu grafikleri incelendiğinde 0 ile 5 THz arasındaki fonon modlarının oluşumunda V ve Ge atomlarının birlikte, 5 THz ile 7.4 THz arasındaki modların oluşumunda yalnızca V atomlarının katkı verdikleri sonucuna varılmıştır. 7.4 THz ile 8 THz aralığında V atomlarından gelen katkının baskın olması ile birlikte Ge atomlarından da katkı geldiği, 8 THz üzerindeki optik fononların oluşumunda ise V atomlarının titreşimlerinin baskın olduğu görülmektedir. Genel kanı en yüksek frekans değerine sahip optik fonon modların oluşumunda kütlesi düşük olan atomların etkin rol oynaması yönündedir.  $V_3Ge$  kristalinde atomlar arası kütle farkının büyük olmasına rağmen tezin 4.2 kısmında belirtildiği üzere V atomlarının arasındaki bağın çok güçlü olması nedeniyle bu genel kanı gerçekleşmemiştir. Fonon dağılımı grafiğinde yüksek simetri yönleri boyunca fonon frekansları değişmemektedir. Bu durum, fonon durum yoğunluğu grafiğindeki piklerin oluşmasına neden olmaktadır. Bahse konu bu durumu bir örnekle açıklayacak olursak, Şekil 4.8 ile belirtilen fonon dağılımı grafiği incelendiğinde en yüksek enerjili pikin  $\Gamma$ -X, X-M, R- $\Gamma$  ve  $\Gamma$ -M yönlerinde 8.2 THz civarında hep aynı frekansta olması Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da 8 THz ve 8.3 THz aralığında görülen pikin kaynağı olarak gösterilebilir.  $V_3Ge$

bileşiminin süperiletkenlik mekanizmasına elektron-fonon etkileşiminin etkisini analiz edebilmek adına spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak ve spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 ile Eliashberg spektral fonksiyonu ( $\alpha^2F(\omega)$ ) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin ( $\lambda$ ) frekansla değişimi gösterilmiştir.



**Şekil 4.11.**  $V_3Ge$  kristali için spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak elde edilen Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansla değişimi.



**Şekil 4.12.**  $V_3Ge$  kristali için spin-orbit etkileşimi hesaba katılmadan elde edilen Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansla değişimi.

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 ile gösterime sunulan grafiklere bakıldığında  $V_3Ge$  kristal için elektron-fonon etkileşim parametresi ( $\lambda$ ), hem spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak hem de spin-orbit etkisi göz ardı edilerek yapılan hesaplamalarda 0.699 olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu değer elektron-fonon etkileşiminin oldukça güçlü olduğunu göstermektedir. 5.5 THz ile 8.3 THz arasında görülen  $\lambda$  değerindeki hızlı artıştan anlaşılacağı üzere elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı bu aralıktaki fonon modlarından gelmiştir. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de açıkça görülmektedir ki  $\lambda$  değeri 5.5 THz’deki hızlı yükselişini yaklaşık 8.3 THz değerine kadar ivmesi azalarakta olsa devam ettirmiştir. 8.3 THz değerinden sonra ise  $\lambda$  değerinin yükselişinin durma noktasına gelmiştir. Bu analiz neticesinde elektron-fonon etkileşimine en büyük katkıyı düşük frekanslı fonon modlarının sağladığı ifade edilebilir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 incelendiğinde  $\lambda$  değerine en yüksek katkıyı veren 5.5 THz ile 8.3 THz frekans aralığındaki fonon modlarının V atomlarından kaynaklandığı gözlenebilir.  $V_3Ge$  kristalinin fonon özelliklerine ilişkin yapılan tüm bu hesaplamalar ve gözlemler ile  $V_3Ge$  kristalinin elektronik özelliklerine ilişkin sonuçlar harmanlandığında,  $V_3Ge$  kristalinin süperiletkenlik kaynağının V atomlarının d orbitallerini oluşturan elektronlar ile V atomlarının düşük frekanslarda oluşturdukları fononların etkileşmesi olduğu neticesine varılabilir. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de Eliashberg spektral fonksiyonu yüksek pik yaptığı noktaların,  $\lambda$  değerine en büyük katkının geldiği 5.5-8.3 THz frekans aralığındaki bölgede olması, belirtilen bölgede elektron-fonon etkileşiminin oldukça güçlü olduğunun bir başka kanıtı olarak gösterilebilir. Buna ek olarak yaklaşık 8.3 THz frekans değerinde oluşan pikin de, V atomlarının titreşimlerinden kaynaklanan en yüksek enerjili optik fonon modunun da elektron-fonon etkileşimine katkı yaptığını gösterir.  $V_3Ge$  kristaline ait süperiletkenlik parametreleri Tablo 4.8 ile sunulmuştur.

**Tablo 4.8.**  $V_3Ge$  kristali için hesaplanan süperiletkenlik parametreleri.

Kaynak	Degauss	$\mu^*$	$\lambda$	$\omega_{ln}$ (K)	$N(E_F)$	$T_C$ (K)
$V_3Ge$ (SOE’li)	0.05	0.14	0.699	259.718	8.275	6.271
$V_3Ge$ (SOE’siz)	0.05	0.14	0.699	260.419	8.268	6.271
DeneySEL [30]	-	0.13	0.71	-	-	6.5
DeneySEL [18]	-	-	-	274	-	6.1
DeneySEL [25]	-	0.168	0.67	-	14.6	5.8
DeneySEL [28]	-	-	-	-	10	6.3

Fermi seviyesinde elektron durum yoğunluğu spin-orbit etkisi hesaba katılarak 8.275 Durum/eV, spin-orbit etkisi hesaba katılmadan 8.268 Durum/eV değerlerindedir. Logaritmik ortalama fonon frekansı ( $\omega_{ln}$ ) ile tezin 3.8.3 kısmında verilen denklem 3.109 kullanılarak spin-orbit etkileşimli 259.718 K, spin-orbit etkileşimi olmaksızın 260.419 K olarak elde edilmiştir. Elde edilen  $\lambda$  ve  $\omega_{ln}$  değerleri kullanılarak denklem 3.108 ile belirtilen ve literatürde Migdal-Eliashberg yaklaşımı olarak nitelendirilen [101,108] hesaplama yöntemi ile  $V_3Ge$  kristalinin süperiletkenlik kritik sıcaklığı ( $T_C$ ) değerleri elde edilmiştir.  $T_C$  değerlerine ilişkin yapılan bu hesaplamalar esnasında Coulomb itme potansiyeli ( $\mu^*$ ) 0.14 olarak seçilmiştir.  $\mu^* = 0.14$  değeri için hesaplanan süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı değerleri spin-orbit etkileşmesi hesaba katılarak ve katılmaksızın 6.271 K olarak elde edilmiştir. Elde etmiş olduğumuz bu kritik sıcaklık değeri Tablo 4.9'da karşılaştırmalı olarak verilen ve literatürde  $V_3Ge$  için hem teorik hem de deneysel olarak yer alan çalışmalarda ortaya çıkan veriler ile uyum içerisinde. Bu da yapmış olduğumuz çalışma sonucunda elde ettiğimiz verilerin güvenilirliğini artırmaktadır.

**Tablo 4.9.**  $V_3Ge$  kristali için hesaplanan süperiletkenlik kritik sıcaklığı ( $T_C$ ) değerleri.

Kaynak	$T_C(K)$
$V_3Ge$	6.271
Teorik [15]	6.1
Deneysel [16]	6.9
Deneysel [17]	6.7
Deneysel [18]	6.1
Deneysel [25]	5.8
Deneysel [28]	6.3
Deneysel [30]	6.5
Deneysel [33]	6.9
Deneysel [34]	6.2



## KAYNAKLAR

- [1] Ginzburg, V. L., and Andryushin, E. A. (2004). The Discovery of Superconductivity. *Superconductivity* (Revised Edition). World Scientific Publishing Company. <https://doi.org/10.1142/5580>
- [2] Meissner, W., and Ochsenfeld, R. (1933). Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, 21, 787-788. <https://doi.org/10.1007/BF01504252>
- [3] Seeber, B. (Ed.). (1998). *Handbook of Applied Superconductivity*, Volume 2 (Vol. 2). CRC press.
- [4] Hirsch, J. E. (2010). Hole core in superconductors and the origin of the Spin Meissner effect. *Physica C: Superconductivity*, 470(15-16), 635-639. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2010.06.005>
- [5] Maksimov, E.G. (2010). About Ginzburg -Landau, and a bit about others. *Physics-Uspekhi*, 53(11), 1185-1190. <https://doi.org/10.1007/UFNe.0180.201011f.1231>
- [6] Koyama, T., and Machida M. (2013). Nonlocal Ginzburg–Landau theory for superconductors. *Physica C: Superconductivity*, 484, 100-103. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2012.02.019>
- [7] Fan, J. and Ozawa, T. (2012). Uniqueness of weak solutions to the Ginzburg-Landau model for superconductivity. *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik*, 63(3), 453–459. <https://doi.org/10.1007/s00033-011-0164-x>
- [8] Bardeen, J., Cooper, L. N., and Schrieffer, J. R. (1957). Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108, 1175. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175>
- [9] Cohen, M. L. (2010). Predicting And Explaining Tc And Other Properties Of BCS Superconductors. *Modern Physics Letters B*, 24(28), 2755–2768 <https://doi.org/10.1142/S0217984910025292>
- [10] Gabovich, A. M., and Kunetsov, V. I. (2013). What do we mean when using the acronym ‘BCS’? The Bardeen–Cooper–Schrieffer theory of superconductivity. *European Journal Of Physics*, 34(2), 371–382. <https://doi.org/10.1088/0143-0807/34/2/371>
- [11] Fujita, S., and Godoy, S. (1996). *Quantum Statistical Theory of Superconductivity*. Kluwer Academic Publishers. Penum Press.
- [12] Roque, A., Sousa, D. M., Fernão Pires, V., and Margato E. (2017, Nisan, 4-6). Superconductivity and their Applications. International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPQ’17). Malaga, Spain. <https://doi.org/10.24084/repqj15.308>

- [13] Lilia, B., Hennig, R., Hirschfeld, P., Profeta, G., Sanna A., Zurek, E., Pickett, E. W., Amsler M., Dias R., Eremets M. I., Heil C., Hemley R. J., Liu H., Ma Y., Pierleoni C., Kolmogorov A. N., Rybin N., Novoselov D., Animisov, V., ... Valenti, R. (2022). The 2021 room-temperature superconductivity roadmap. *Journal of Physics: Condens. Matter*, 34, 183002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac2864>
- [14] Hardy, G. F., and Hulm, J. K. (1953). Superconducting Silicides and Germanides. *Phys. Rev.*, 89, 884. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.89.884>
- [15] Mattheiss, L. F. (1975). APW-LCAO band model for A15 compound. *Phys. Rev. B*, 12, 2161-2180. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.2161>
- [16] Dew-Hughes, D. (1975). Superconducting A-15 compounds: A review. *Cryogenics*, 15(8), 435-454. [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(75\)90019-3](https://doi.org/10.1016/0011-2275(75)90019-3)
- [17] Somekh, R. E., and Evetts, R.E. (1977). The sputtering of high TC A15 Nb<sub>3</sub>Si and V<sub>3</sub>Ge. *Solid State Communications*, 24(10), 733-737. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(77\)90086-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)90086-2)
- [18] Nettel S. J., and Thomas, H. (1977). Electron density of states and superconducting TC in A15-compounds. *Solid State Communications*, 21(7), 683-686. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(77\)90845-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)90845-6)
- [19] Arbman, G., and Jarlborg, T. (1978). Trend studies of A15 compounds by self-consistent band calculations. *Solid State Communications*, 26(11), 857-861. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)90759-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)90759-7)
- [20] Menon, C. S. and Philip, J. (1978). Third order elastic constants of V<sub>3</sub>Si and V<sub>3</sub>Ge. *Solid State Communications*, 26(12), 897-899. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)91247-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)91247-4)
- [21] Achar, B. N. N., and Barsch, G. R. (1979). Phonon spectra of the A15 compounds V<sub>3</sub>Si, V<sub>3</sub>Ge and V<sub>3</sub>Ga. *Solid State Communications*, 29(8), 563-566. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(79\)90664-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(79)90664-1)
- [22] Philip, J. (1980). Grüneisen parameter and thermal expansion of V<sub>3</sub>Si and V<sub>3</sub>Ge. *J. Phys. Chem. Solids*, 41(5), 461-463. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(80\)90175-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(80)90175-4)
- [23] Papaconstantopoulos, D. A., and Soukoulis, C. M. (1981). The superconducting transition temperature of disordered A-15 compounds. *Physica B+C*, 107(1-3), 265-266. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(81\)90438-1](https://doi.org/10.1016/0378-4363(81)90438-1)
- [24] Kodess, B. N., and Butman, L. A. (1982). Electron density distribution in V<sub>3</sub>Ge. *Solid State Communications*, 44(3), 421-424. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(82\)90885-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)90885-7)
- [25] Radousky, H. B., Jarlborg, T., Knapp, G. S., and Freeman, A. J. (1982). Assessment of theoretical determinations of the electron-phonon coupling parameter  $\lambda$  in metals and intermetallic compounds. *Physical Review B*, 26, 1208-1222. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.1208>

- [26] Dierker, S. B., Merlin, R., Klein, M. V., Webb, G. W., and Fisk, Z. (1983). Raman scattering in  $V_3Si$ ,  $V_3Ge$ ,  $Nb_3Sn$ , and  $Nb_3Sb$ : Damping of the  $E_g$  optical phonon by interband electronic excitations. *Physical Review B*, 27, 3577-3591. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.3577>
- [27] Solleder, T., Essman, U., and Kronmüller, H. (1984). The paramagnetic susceptibility of neutron irradiated  $V_3Ge$  single crystals. *Physics Letter A*, 105(7), 377-379. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(84\)90286-X](https://doi.org/10.1016/0375-9601(84)90286-X)
- [28] Skripov, A. V., and Stepanov, A. P. (1984). Electronic structure of  $V_3Si$  and  $V_3Ge$ . *Phys. Stat. Sol. (B)*, 126, 557-563. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221260215>
- [29] Klein, B. M., and Lu, Z. W. (2001). Structural instabilities in A15 materials driven by anharmonic phonons: a first-principles study. *Physica B*, 296(1-3), 120-124. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00788-2](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00788-2)
- [30] Delaire, O., Lucas, M. S., Munoz, J. A., Kresch, M., and Fultz, B. (2008). Adiabatic Electron-Phonon Interaction and High-Temperature Thermodynamics of A15 Compounds. *Physics Review Letters*, 101, 105504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.105504>
- [31] Delaire, O. (2010). Studies of high-temperature electron-phonon interactions with inelastic neutron scattering and first-principles computations. *Applied Physics A*, 99, 523-529. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5618-z>
- [32] Chihi, T., Fatmi, M., & Ghebouli, M. A. (2012). Ab initio study of some fundamental properties of the M3X (M= Cr, V; X= Si, Ge) compounds. *Physica B: Condensed Matter*, 407(17), 3591-3595. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.05.032>
- [33] Surikov, Vad. I., Surikov, Val. I., Kuznetsova, Y.V., Semenyuk, N. A., Lyakh, O.V., and Prokudina, N. A. (2021). Electronic specific heat of vanadium compounds at low temperatures. *Russian Physics Journal*, 64, 376-380. <https://doi.org/10.1007/s11182-021-02340-3>
- [34] Ahmed, E., Kobayashi, K., Arakawa, N., Okuba, Y., Sakai, A., Nakatsuji, S., Iyo, A., and Ebihira, T. (2022). Superconducting properties of the A15 structure compound  $V_3Ge$ . *Physica C*, 602, 1354140. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2022.1354140>
- [35] Dikici, M. (1993). Kristal Yapılar. *Katıhal Fiziği* (3. Baskı, ss. 25-27) içinde. Seçkin Yayıncılık.
- [36] Kittel, C. (2005). Crystal Structure. S. Johnson (Ed.), *Introduction to Solid State Physics* (8. Baskı, ss. 3-22) içinde. J. Wiley and Sons, Inc.
- [37] Kittel, C. (2014). *Katı Hal Fiziğine Giriş* (8. Baskı). (G. Önengüt ve D. Önengüt, Çev.). Palme Yayınları. (2005)
- [38] Hook, J. R., and Hall, H. E. (2010). *Katıhal Fiziği* (1. Baskı). (F. Köksal, M. Altunbaş, M. Dinçer, ve E. Başaran, Çev.). Literatür Yayınları. (1974)
- [39] Burns G., and Glazer, A. M. (2013). Bravais Lattices. *Space Groups for Solid State Scientists* (3. Edition, ss. 45-64) içinde. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394400-9.00003-4>

- [40] Mehl, J. M., Hicks, D., Toher, C., Levy, O., Hanson, R. M., Hart, G., and Curtarolo, S. (2017). The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 1. *Computational Materials Science*, 136, 18-19. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.01.017>
- [41] The Materials Project (2023). Materials Data on V<sub>3</sub>Ge by Materials Project. <https://materialsproject.org/materials/mp-1221> URL adresinden 25Nisan 2023 tarihinde alınmıştır.
- [42] Ziman, J.M. (1972). Periodic Structures. Principles of the Theory of Solids (2. Edition, s.s. 1-14) içinde. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139644075>
- [43] Bağcı, S. (2008). *III-N Tipi Yarülekenler ile Berilyum Kalkojenlerin Yapısal Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi* [Doktora Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [44] Mehl, J. M., Finkenstadt, D., Dane, C., Gus, L. W., Hart, W., and Curtarolo, C. Supplementary material for “Finding the stable structures of N<sub>1-x</sub>WX with an ab-initio high-throughput approach. (2015). *Physical Review B*, 91, 184110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.184110>
- [45] Maple, M.B. (2014). A15 Phases. *Access Science from McGraw-Hill Education*. <https://doi.org/10.1036/1097-8542.000100>
- [46] Fiolhais, C., Nogueira, F., and Marques, M. A. (Eds.). (2003). *A primer in density functional theory* (Vol. 620). Springer Science and Business Media.
- [47] Cuán, A., Galván, M., and Chattaraj, P. K. (2005). A philicity based analysis of adsorption of small molecules in zeolites. *Journal of Chemical Sciences*, 117(5), 541-548. <https://doi.org/10.1007/BF02708360>
- [48] Griffiths, D. J. (2004). *Introduction to Quantum Mechanics* (2. Edition). Prentice Hall.
- [49] Schrödinger, E. (1926). An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review*, 28(6), 1049-1070. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>
- [50] Sholl, D. S., and Steckel, J.A. (2012). *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi: A Practical Introduction* (1. Baskı). (S. Aydın, ve N. Körözlü, Çev.). Nobel Akademik Yayıncılık. (2009)
- [51] Yin, Z. (2009). *Microscopic mechanisms of magnetism and superconductivity studied from first principle calculations* [Doktora Tezi]. University of California, Davis.
- [52] Born, M., and Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 84, 457. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- [53] Hartree, D.R. (1928). The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89-110. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>
- [54] Huang, H. (2021). *A density functional theory study into the mechanism and reactivity in heterogeneous system*[Doktora Tezi]. Queen’s University Belfast.

- [55] Slater, J.C. (1930). Note on Hartree's Method. *Physical Review*, 35(2), 210-211. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.210.2>
- [56] Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61, 126-148. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>
- [57] Haken, H., and Wolf, H. C. (2000). *Atom ve Kuantum Fiziği* (1. Baskı). (İ. Okur, Çev.). Değişim Yayınları. (1984)
- [58] Thomas, L. H. (1927). The Calculation of Atomic Fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542-548. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>
- [59] Fermi, E. (1927). Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, 602-607.
- [60] Hohenberg, P., and W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136, B864-B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [61] Kohn, W., and Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140, A1133-A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [62] Jones, R.O., and Gunnarsson, O. (1989) The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61, 689-746. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>
- [63] Dreizler, R. M., and Providencia, J. (1985). *Density Functional Methods In Physics* (1. Baskı). Plenum, New York.
- [64] Kryachko, E. S., and Ludena, E.V. (1990). *Energy Density Functional Theory of Many Electron Systems*. Kluwer Academic-Boston.
- [65] Von Barth, U. (1984). *Many Body Phenomena At Surfaces*. Academic New York.
- [66] Harrison, W. A. (1980). *Electronic Structure and the Properties of Solids*. W.H. Freeman and company, San Francisco.
- [67] Koch, W., and Holthausen, M.C. (2000). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH.
- [68] Srivastava, G. P. (1999). *Theoretical modelling of semiconductor surface, microscopic studies of electrons and phonons*. World Scientific.
- [69] Srivastava, G. P. (2019). *The physics of phonons*. Routledge. <https://doi.org/10.1201/9780203736241>
- [70] Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A., and Giannozzi, P. (2001). Phonons and Related Crystal Properties From Density-Functional Perturbation Theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73, 515-562. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.515>
- [71] Jones, R. O., and Gunnarsson, O. (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61, 689. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>

- [72] Gös, W. (2011). *Hole trapping and the negative bias temperature instability* [Doctoral dissertation]. Technische Universität Wien. <https://doi.org/10.34726/hss.2011.25057>
- [73] Kohanoff, J.(2006). *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511755613>
- [74] Sah, C. T. (1991). *Fundamentals of solid state electronics*. World Scientific Publishing Company.
- [75] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., and Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for abinitio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. of Mod. Phys.*, 64, 1045-1097. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>
- [76] Harrison, W. A. (1966). *Pseudopotentials in the Theory of Metals*. 336 P. W. A. Benjamin Inc.
- [77] Ehrenreich, H., Seitz, F., and Turnbull D. (Eds.). (1970). *Solid State Physics*. Academic Inc.
- [78] Phillips, J. C., and Kleinman, L. (1959). New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(2), 287. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.116.287>
- [79] Antončík, E. (1959). Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 10(4), 314-320. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90007-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90007-1)
- [80] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [81] Langreth, D. C., and Perdew, J. P. (1975). The exchange-correlation energy of a metallic surface. *Solid State Communications*, 17(11), 1425–1429. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90618-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90618-3)
- [82] Hammer, B., Hansen, L. B., and Nørskov, J. K. (1999). Improved dsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals. *Physical Review B*, 59(11), 7413–7421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7413>
- [83] Giannozzi, P., De Gironcoli, S., Pavone, P., and Baroni, S. (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Physical Review B*, 43(9), 7231. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.7231>
- [84] Martin, R. M. (2004). *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press.
- [85] Ceperley, D. M., and Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7), 566. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [86] Perdew, J. P., and Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>

- [87] Perdew, J. P., and Burke, K. (1996). Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. *International journal of quantum chemistry*, 57(3), 309-319. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1996\)57:3<309::AID-QUA4>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1996)57:3<309::AID-QUA4>3.0.CO;2-1)
- [88] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [89] Perdew, J. P., and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23), 13244. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
- [90] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [91] Brueckner, K. A. (1968). Correlation energy of an electron gas with a slowly varying high density. *Physical Review*, 165(1), 18. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.165.18>
- [92] White, J. A., and Bird, D. M. (1994). Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. *Physical Review B*, 50(7), 4954. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.4954>
- [93] Hellmann, H. (1937). *Einführung in die quantenchemie*. Deuticke: Leipzig.
- [94] Feynman, R. P. (1939). Forces in molecules. *Physical review*, 56(4), 340. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.340>
- [95] Gonze, X., and Vigneron, J. P. (1989). Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids. *Physical Review B*, 39(18), 13120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.13120>
- [96] Baroni, S., Giannozzi, P., and Testa, A. (1987). Green's-function approach to linear response in solids. *Physical review letters*, 58(18), 1861. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.1861>
- [97] Isaev, E. I., Ahuja, R., Simak, S. I., Lichtenstein, A. I., Vekilov, Y. K., Johansson, B., and Abrikosov, I. A. (2005). Anomalously enhanced superconductivity and ab initio lattice dynamics in transition metal carbides and nitrides. *Physical Review B*, 72(6), 064515. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.064515>
- [98] Byrne, Peter, John, Phares (2017). *Superconducting Properties from First Principles Calculations: An Ab-Initio Study of the properties of Superconductors under Perturbations* [Doctoral Thesis]. Durham University.
- [99] Timm, C. (2012). *Theory of superconductivity*. Institute of theoretical Physics Dresden.
- [100] Smidman, M. (2014). *Superconducting and magnetic properties of non-centrosymmetric systems* [Doctoral dissertation]. University of Warwick.

- [101] Uzunok, H. Y. (2019). *Spin-Orbit Etkileşiminin Süperiletkenliğe Etkisinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle İncelenmesi* [Doktora Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [102] Gonze, X., Allan, D. C., and Teter, M. P. (1992). Dielectric tensor, effective charges, and phonons in  $\alpha$ -quartz by variational density-functional perturbation theory. *Physical Review Letters*, 68(24), 3603. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.3603>
- [103] Aperis, A., Maldonado, P., and Oppeneer, P. M. (2015). Ab initio theory of magnetic-field-induced odd-frequency two-band superconductivity in MgB<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 92(5), 054516. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.054516>
- [104] Bekaert, J., Vercauteren, S., Aperis, A., Komendova, L., Prozorov, R., Partoens, B., and Milošević, M. V. (2016). Anisotropic type-I superconductivity and anomalous superfluid density in OsB<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 94(14), 144506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.144506>
- [105] Bekaert, J., Aperis, A., Partoens, B., Oppeneer, P. M., and Milošević, M. V. (2018). Advanced first-principles theory of superconductivity including both lattice vibrations and spin fluctuations: The case of FeB<sub>4</sub>. *Physical Review B*, 97(1), 014503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.014503>
- [106] McMillan, W. L. (1968). Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Physical Review*, 167(2), 331. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.167.331>
- [107] Allen, P. B. (1972). Neutron spectroscopy of superconductors. *Physical Review B*, 6(7), 2577. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.2577>
- [108] Allen, P. B., and Dynes, R. C. (1975). Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Physical Review B*, 12(3), 905. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.905>
- [109] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- [110] Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M. B., Calandra, M., ... & Baroni, S. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of physics: Condensed matter*, 29(46), 465901. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/aa8f79>
- [111] Hamann, D. R., Schlüter, M., & Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20), 1494. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>
- [112] Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11), 7892. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>



- [113] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [114] Kokalj, A. (1999). XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17(3-4), 176-179. [https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00028-5)
- [115] James, W. J., & Straumanis, M. E. (1961). Lattice parameter and coefficient of thermal expansion of vanadium. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 29(1\_2), 134-142. [https://doi.org/10.1524/zpch.1961.29.1\\_2.134](https://doi.org/10.1524/zpch.1961.29.1_2.134)
- [116] Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244-247. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>
- [117] Born, M., & Huang, K. (1996). Dynamical theory of crystal lattices. *Oxford university press*. <https://doi.org/10.1093/oso/9780192670083.001.0001>
- [118] Pettifor, D. G. (1992). Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Materials science and technology*, 8(4), 345-349. <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.345>
- [119] Voigt, W. (1928). Lehrbuch der Kristallphysik, Verlag und Druck, Von BG Teubner. *Leipzig und Berlin*, 962.
- [120] Reuss, A. J. Z. A. M. M. (1929). Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. *Z. Angew. Math. Mech*, 9, 49-58. <https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104>
- [121] Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), 349.
- [122] Wu, Y., Bao, L., Wang, X., Wang, Y., Peng, M., & Duan, Y. (2020). Insight into structural, electronic, elastic and thermal properties of A15-type Nb3X (X= Si, Ge, Sn and Pb) compounds. *Materials Today Communications*, 25, 101410. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101410>
- [123] Tepeçinar, M. (2021). Ta<sub>3</sub>Ge Bileşiğinin Yapısal, Elektronik ve Süperiletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi [Yükseklisans Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [124] Tahsin, Ö., ARIKAN, N., and İHSAN, A. (2023). Kübik HfZnO<sub>3</sub> Bileşiğinin Yapısal, Mekanik ve Termodinamik Özelliklerinin ab Initio Yöntemi ile İncelenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(4), 858-864. <https://doi.org/10.35414/akufemubid.1263710>



## ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Süleyman Berkutay DURSUN

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Kocaeli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü
- **Yükseklisans** : 2021, Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

### MESLEKİ DENEYİM:

- 2007 yılından bu yana Türk Silahlı Kuvvetleri bünyesinde Askeri Personel olarak görev yapmaktadır.

### TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- V3Ge Bileşiminin Fiziksel Özelliklerinin Ve Süperiletkenlik Mekanizmasının Teorik Olarak İncelenmesi, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, İncelemede

### DİĞER ESERLER: