

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HACİM MERKEZLİ TETRAGONAL YAPILARDA
SÜPERİLETKENLİĞİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL
TEORİSİ KULLANILARAK İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ertuğrul KARACA

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ

Temmuz 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

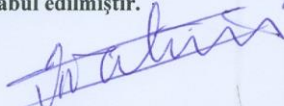
HACİM MERKEZLİ TETRAGONAL YAPILARDA
SÜPERİLETKENLİĞİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL
TEORİSİ KULLANILARAK İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Ertuğrul KARACA

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

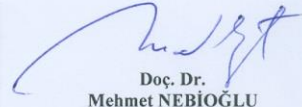
Bu tez 07 / 07 /2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ
Jüri Başkanı



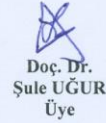
Prof. Dr.
Gökay UĞUR
Üye



Doç. Dr.
Mehmet NEBİOĞLU
Üye



Doç. Dr.
Davut AVCI
Üye



Doç. Dr.
Şule UĞUR
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ertuğrul KARACA

07.07.2017

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam esnasında, tez konumun seçiminde ve bilimsel yeteneklerimin geliştirilmesinde, bana maddi ve manevi imkanlar sunan ayrıca her ihtiyaç duyduğumda değerli vaktini, bilgi ve önerisini paylaşan tez danışmanım sayın Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ ve saygıdeğer eşi Saadet TÜTÜNCÜ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Doktora süresi boyunca birlikte çalıştığımız ve şahsıma sağlamış olduğu değerli yardımları için sayın Doç. Dr. Şule UĞUR'a çok teşekkür ederim. Çalışmalarımız için bizlere nezih ve güvenilir bir çalışma ortamı sağladığı için Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca her türlü yardımda bulunan arkadaşım Arş. Gör. Hüseyin Yasin UZUNOK ve Enes ARSLAN'a teşekkür ederim.

Beni kısıtlı şartlarda okutan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen anne ve babama teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca kardeşlerim Seyhan KARACA ve Kadriye ERKOCA'ya çok teşekkür ederim. İnanıyorum ki bu değerli insanlar bütün destekleriyle sonsuza kadar benimle olacaklardır.

Bu çalışmamda bana 114F192 proje numaralı ARDEB-1001 projesi ile destek veren TÜBİTAK'a da teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2017-50-02-014).

Exeter Üniversitesi Fizik ve Astronomi bölümü öğretim üyesi Gyaneshwar. P. (G.P.) Srivastava'ya bize sunmuş olduğu imkanlardan dolayı teşekkür ederim. Kullanmış olduğumuz Quantum Espresso Programını açık kod halinde kullanma imkanı sağlayan, tasarlayan, geliştiren ve çeşitli yenilikler ekleyerek kullanma imkanı sağlayan tüm araştırmacı ve teknik ekibe sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

KRİSTAL YAPILAR İLE İLGİLİ TEMEL BİLGİLER	8
2.1. Giriş	8
2.2. Temel Örgü Türleri	12
2.2.1. İki boyutta temel örgü türleri	12
2.2.2. Üç boyutlu örgü türleri	14
2.2.3. ThCr ₂ Si ₂ kristal yapısının özellikleri	16
2.2.4. LuNi ₂ B ₂ C kristal yapısının özellikleri	18
2.3. Ters Örgü Uzayında Brillouin Bölgesi	19
2.4. Katılarda Band Yapısı	21

BÖLÜM 3.

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ	24
3.1. Giriş	24

3.2. Çok Cisim Problemi	25
3.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	27
3.4. Hartree Yaklaşımı	29
3.5. Hartree-Fock Yaklaşımı	32
3.6. Yoğunluk Fonksiyonel Teori	33
3.6.1. Thomas-Fermi teorisi	33
3.6.2. Hohenberg ve Kohn teoremleri	36
3.6.3. Kohn-Sham denklemleri	40
3.6.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	44
3.6.5. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)	46
3.6.6. Sanal (Pseudo) potansiyel metodu	47
3.7. Kohn-Sham Eşitliklerinin Momentum Uzayına Taşınması	50
3.8. Fononlar ve Örgü Titreşimleri	52
3.8.1. Fonon kavramı	52
3.8.2. Tek atomlu örgü titreşimleri	52
3.8.3. İki atomlu örgü titreşimleri	54
3.8.4. Akustik ve optik modlar	55
3.9. Katıların Örgü Dinamiği	58
3.9.1. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri	58
3.9.2. Ab initio örgü dinamiği teorisi	62
3.9.3. Hellman-Feynman teoremi ve enerjinin birinci türevi	64
3.9.4. Durum yoğunluğu hesaplama metodu	66

BÖLÜM 4.

MATERYAL VE YÖNTEM	67
4.1. Quantum Espresso Programının Kod Yapısı	69
4.2. Kristalin Toplam Enerjisinin Hesaplanması	74
4.3. Örgü Sabiti ve Hacim Modülünün Tayinleri	75
4.4. Elektronik Band Yapısı ve Durum Yoğunluğunun Hesaplanması	77
4.5. Fonon Spektrumu ve Durum Yoğunluğunun Hesaplanması	79
4.6. Süperiletkenlik Hesaplamalarında Kullanılan Teori	81

BÖLÜM 5.

ARAŞTIRMA BULGULARI	86
5.1. Giriş	86
5.2. SrPd ₂ Ge ₂ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri.....	88
5.2.1. SrPd ₂ Ge ₂ malzemesinin yapısal özellikleri	88
5.2.2. SrPd ₂ Ge ₂ malzemesinin elektronik özellikleri	91
5.2.3. SrPd ₂ Ge ₂ malzemesinin titreşim özellikleri	93
5.2.4. SrPd ₂ Ge ₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri	97
5.3. SrPd ₂ As ₂ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri.....	99
5.3.1. SrPd ₂ As ₂ malzemesinin yapısal özellikleri	99
5.3.2. SrPd ₂ As ₂ malzemesinin elektronik özellikleri	102
5.3.3. SrPd ₂ As ₂ malzemesinin titreşim özellikleri	105
5.3.4. SrPd ₂ As ₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri	109
5.4. CaPd ₂ As ₂ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri.....	111
5.4.1. CaPd ₂ As ₂ malzemesinin yapısal özellikleri	111
5.4.2. CaPd ₂ As ₂ malzemesinin elektronik özellikleri	113
5.4.3. CaPd ₂ As ₂ malzemesinin titreşim özellikleri	116
5.4.4. CaPd ₂ As ₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri	121
5.5. CaPd ₂ Ge ₂ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri.....	122
5.5.1. CaPd ₂ Ge ₂ malzemesinin yapısal özellikleri	122
5.5.2. CaPd ₂ Ge ₂ malzemesinin elektronik özellikleri	124
5.5.3. CaPd ₂ Ge ₂ malzemesinin titreşim özellikleri	127
5.5.4. CaPd ₂ Ge ₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri	132
5.6. LiCu ₂ P ₂ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri.....	133
5.6.1. LiCu ₂ P ₂ malzemesinin yapısal özellikleri	133
5.6.2. LiCu ₂ P ₂ malzemesinin elektronik özellikleri	135
5.6.3. LiCu ₂ P ₂ malzemesinin titreşim özellikleri	139
5.6.4. LiCu ₂ P ₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri	143
5.7. BaNi ₂ P ₂ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri.....	144
5.7.1. BaNi ₂ P ₂ malzemesinin yapısal özellikleri	144
5.7.2. BaNi ₂ P ₂ malzemesinin elektronik özellikleri	147

5.7.3. BaNi ₂ P ₂ malzemesinin titreşim özellikleri	150
5.7.4. BaNi ₂ P ₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri	154
5.8. BaRh ₂ P ₂ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri.....	156
5.8.1. BaRh ₂ P ₂ malzemesinin yapısal özellikleri	156
5.8.2. BaRh ₂ P ₂ malzemesinin elektronik özellikleri	159
5.8.3. BaRh ₂ P ₂ malzemesinin titreşim özellikleri	163
5.8.4. BaRh ₂ P ₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri	167
5.9. BaIr ₂ P ₂ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri.....	169
5.9.1. BaIr ₂ P ₂ malzemesinin yapısal özellikleri	169
5.9.2. BaIr ₂ P ₂ malzemesinin elektronik özellikleri	172
5.9.3. BaIr ₂ P ₂ malzemesinin titreşim özellikleri	176
5.9.4. BaIr ₂ P ₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri	181
5.10. LuNi ₂ B ₂ C Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri.....	182
5.10.1. LuNi ₂ B ₂ C malzemesinin yapısal özellikleri	182
5.10.2. LuNi ₂ B ₂ C malzemesinin elektronik özellikleri	185
5.10.3. LuNi ₂ B ₂ C malzemesinin titreşim özellikleri	189
5.10.4. LuNi ₂ B ₂ C malzemesinin süperiletkenlik özellikleri	194
5.11. ScNi ₂ B ₂ C Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri.....	196
5.11.1. ScNi ₂ B ₂ C malzemesinin yapısal özellikleri	196
5.11.2. ScNi ₂ B ₂ C malzemesinin elektronik özellikleri	199
5.11.3. ScNi ₂ B ₂ C malzemesinin titreşim özellikleri	203
5.11.4. ScNi ₂ B ₂ C malzemesinin süperiletkenlik özellikleri	208
5.12. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri.....	209
5.12.1. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesinin yapısal özellikleri	209
5.12.2. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesinin elektronik özellikleri	213
5.12.3. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesinin titreşim özellikleri	217
5.12.4. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri	222
5.13. Bi ₂ Pd Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri.....	224
5.13.1. Bi ₂ Pd malzemesinin yapısal özellikleri	224
5.13.2. Bi ₂ Pd malzemesinin elektronik özellikleri	227
5.13.3. Bi ₂ Pd malzemesi için elektron-fonon etkileşimi	229

BÖLÜM 6.

TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME	235
KAYNAKLAR	237
EKLER.....	256
ÖZGEÇMİŞ	265

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angström
APW	: Genişletilmiş Düzlem Dalga
BCT	: Hacim Merkezli Tetragonal
BCS	: Bardeen-Cooper- Schrieffer
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
eV	: Elektron-Volt
FLAPW	: Full-Potansiyel Lineer Genişletilmiş Düzlem Dalga
γ	: Spesifik Isı Kapasitesi
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
GPa	: GigaPascal
\hbar	: İndirgenmiş Planck Sabiti ($1.054571726 \times 10^{-34}$ j.s)
HFR	: Yüksek Frekans Bölgesi
IFR	: Orta Frekans Bölgesi
K	: Kelvin
LA	: Boyuna Akustik
λ	: Elektron-Fonon Etkileşim Parametresi
LAPW	: Lineer Genişletilmiş Düzlem Dalga
LCAO	: Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LFR	: Düşük Frekans Bölgesi
LMTO	: Linear Muffin-Tin Orbital
LO	: Boyuna Optik
$N(E_F)$: Fermi Seviyesi Elektronik Durum Yoğunluğu
OPW	: Ortogonalize Düzlem Dalgalar
PBE	: Perdew-Becke-Ernzerkof

PW	: Düzlem Dalga Pseudopotansiyel
PW _{scf}	: Düzlem-Dalga Öz-Uyum Alanı
\vec{q}	: Dalga Vektörü
Ry	: Rydberg
$\rho(r)$: Temel Hal Elektronik Yük Yoğunluğu
SCF	: Öz Uyum Alanı
θ_D	: Debye Sıcaklığı
TA	: Enine Akustik
T_c	: Süperiletkenliğe Geçiş Sıcaklığı (Kritik Sıcaklık)
TF	: Thomas-Fermi
THz	: TeraHertz
TO	: Enine Optik
SI	: Uluslararası Sistem
ω	: Açısal Frekans

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Kristal yapı gösterimi	9
Şekil 2.2. Kristal örgü noktaları, birim hücre	10
Şekil 2.3. İki boyutta Wigner-Seitz hücresinin temsili gösterimi	11
Şekil 2.4. İki boyutta örgü türleri	13
Şekil 2.5. Üç boyutta örgü türleri (P: Basit (primitif), I: Cisim merkezli, F: Yüzey merkezli, C: Baz merkezli).....	15
Şekil 2.6. Tetragonal yapının temsili gösterimi. a-) Basit (primitif) b-) Hacim merkezli.	16
Şekil 2.7. ThCr_2Si_2 malzemesinin kristal yapısının şematik gösterimi.	17
Şekil 2.8. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin kristal yapısının şematik gösterimi.	18
Şekil 2.9. BCT yapı için I.Brillouin bölgesi ve ana simetri noktalarının temsili gösterimi.....	20
Şekil 2.10. İletkenliklerine göre değişen band yapısı. a-) Yalıtkan, b-) Yarı iletken c-) İletken.....	22
Şekil 3.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış şeması.	43
Şekil 3.2. Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom. Taralı bölge kor bölgesini göstermektedir.	48
Şekil 3.3. Sanal (pseudo) potansiyel ve sanal (pseudo) dalga fonksiyonunu göstermektedir. Ayrıca gerçek potansiyel V ile gerçek dalga fonksiyonu Ψ 'de görülmektedir. Şekildeki r_c kor bölgesinin yarıçapıdır. Dikkat edilirse kor bölgesi dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu çakışmaktadır.	49
Şekil 3.4. Denge durumundan küçük yer değiştirmeler yapan bir boyutta tek atomlu örgü.	53

Şekil 3.5. Denge durumundan küçük yer değiştirmeler yapan bir boyutta iki atomlu örgü.	54
Şekil 3.6. İki atomlu çizgisel örgü için dispersiyon eğrisi.....	56
Şekil 3.7. Üç boyutlu üç atomlu örgüde optik ve akustik modlar.	57
Şekil 4.1. Quantum Espresso giriş (input) dosyası.....	70
Şekil 4.2. NaAlSi malzemesi için hesaplamamız sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği.....	76
Şekil 4.3. NaAlSi malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.	77
Şekil 4.4. NaAlSi malzemesi için toplam (siyah) ve kısmi (renkli) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.	78
Şekil 4.5. NaAlSi malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi.....	80
Şekil 4.6. NaAlSi malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun ($\alpha^2F(\omega)$) elektron-fonon (λ) etkileşim parametresine göre değişimi.....	84
Şekil 5.1. SrPd ₂ Ge ₂ malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği.....	89
Şekil 5.2. SrPd ₂ Ge ₂ malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	91
Şekil 5.3. SrPd ₂ Ge ₂ malzemesi için toplam (siyah) ve kısmi (renkli) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	92
Şekil 5.4. SrPd ₂ Ge ₂ malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E _g ve A _{1g} optik fonon modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.....	95
Şekil 5.5. SrPd ₂ Ge ₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğuna atomların katkısına göre gösterimi.....	96
Şekil 5.6. SrPd ₂ Ge ₂ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi.....	99
Şekil 5.7. SrPd ₂ As ₂ malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği.....	100

Şekil 5.8. SrPd ₂ As ₂ malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	102
Şekil 5.9. SrPd ₂ As ₂ malzemesi için toplam (siyah) ve kısmi (renkli) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.	104
Şekil 5.10. SrPd ₂ As ₂ malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E _g ve A _{1g} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.....	106
Şekil 5.11. SrPd ₂ As ₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) atomların fonon durum yoğunluğuna katkılarına göre gösterimi.....	108
Şekil 5.12. SrPd ₂ As ₂ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi.....	110
Şekil 5.13. CaPd ₂ As ₂ malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği.....	112
Şekil 5.14. CaPd ₂ As ₂ malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	114
Şekil 5.15. CaPd ₂ As ₂ malzemesi için toplam (siyah) ve kısmi (renkli) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	115
Şekil 5.16. CaPd ₂ As ₂ malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E _g ve B _{1g} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.....	117
Şekil 5.17. CaPd ₂ As ₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğuna atomların katkısına göre gösterimi.....	119
Şekil 5.18. CaPd ₂ As ₂ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi.....	122
Şekil 5.19. CaPd ₂ Ge ₂ malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği.....	123
Şekil 5.20. CaPd ₂ Ge ₂ malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	125
Şekil 5.21. CaPd ₂ Ge ₂ malzemesi için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	126

Şekil 5.22. CaPd ₂ Ge ₂ malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E _g ve B _{1g} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.....	129
Şekil 5.23. CaPd ₂ Ge ₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğuna atomların katkısına göre gösterimi.....	130
Şekil 5.24. CaPd ₂ Ge ₂ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi.....	132
Şekil 5.25. LiCu ₂ P ₂ malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği.....	134
Şekil 5.26. LiCu ₂ P ₂ malzemesi için yüksek simetri noktaları boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	136
Şekil 5.27. LiCu ₂ P ₂ malzemesi için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.	138
Şekil 5.28. LiCu ₂ P ₂ malzemesinin optik modlara ait özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.	140
Şekil 5.29. LiCu ₂ P ₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğuna atomların katkısına göre gösterimi.....	142
Şekil 5.30. LiCu ₂ P ₂ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi.....	144
Şekil 5.31. BaNi ₂ P ₂ malzemesi için a-)kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği.....	146
Şekil 5.32. BaNi ₂ P ₂ malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	148
Şekil 5.33. BaNi ₂ P ₂ malzemesi için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.	149
Şekil 5.34. BaNi ₂ P ₂ malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E _g , B _{1g} ve A _{1g} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerinin gösterimi.	151

Şekil 5.35. BaNi ₂ P ₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğuna atomların katkısına göre gösterimi.....	153
Şekil 5.36. BaNi ₂ P ₂ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi.....	155
Şekil 5.37. BaRh ₂ P ₂ malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği.....	158
Şekil 5.38. BaRh ₂ P ₂ malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	161
Şekil 5.39. BaRh ₂ P ₂ malzemesi için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.	162
Şekil 5.40. BaRh ₂ P ₂ malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E _g , B _{1g} ve A _{1g} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.	164
Şekil 5.41. BaRh ₂ P ₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğuna atomların katkısına göre gösterimi.....	166
Şekil 5.42. BaRh ₂ P ₂ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi.....	168
Şekil 5.43. BaIr ₂ P ₂ malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği.....	171
Şekil 5.44. BaIr ₂ P ₂ malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	174
Şekil 5.45. BaIr ₂ P ₂ malzemesi için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.	176
Şekil 5.46. BaIr ₂ P ₂ malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E _g , B _{1g} ve A _{1g} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.	178
Şekil 5.47. BaIr ₂ P ₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi.....	179

Şekil 5.48. BaIr ₂ P ₂ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi.....	182
Şekil 5.49. LuNi ₂ B ₂ C malzemesi için a-)kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği.....	184
Şekil 5.50. LuNi ₂ B ₂ C malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	186
Şekil 5.51. LuNi ₂ B ₂ C malzemesi için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.	188
Şekil 5.52. LuNi ₂ B ₂ C malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan B _{1g} ve A _{1g} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.	190
Şekil 5.53. LuNi ₂ B ₂ C malzemesi için düşük ve orta frekans bölgesi a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi.....	192
Şekil 5.54. LuNi ₂ B ₂ C malzemesi için yüksek frekans bölgesi a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi.....	193
Şekil 5.55. LuNi ₂ B ₂ C malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi.....	196
Şekil 5.56. ScNi ₂ B ₂ C malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği.....	198
Şekil 5.57. ScNi ₂ B ₂ C malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	200
Şekil 5.58. ScNi ₂ B ₂ C malzemesi için toplam (siyah) ve kısmi (renkli) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	202
Şekil 5.59. ScNi ₂ B ₂ C malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan B _{1g} ve A _{1g} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.	204

Şekil 5.60. ScNi ₂ B ₂ C malzemesi için düşük ve orta frekans bölgesi a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi.....	206
Şekil 5.61. ScNi ₂ B ₂ C malzemesi için yüksek frekans bölgesi a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi.....	207
Şekil 5.62. ScNi ₂ B ₂ C malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi.....	209
Şekil 5.63. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği.....	212
Şekil 5.64. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.	214
Şekil 5.65. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesi için toplam ve kısmi (La,Ni) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	215
Şekil 5.66. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesi için toplam ve kısmi (B,N) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	216
Şekil 5.67. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan üç tane A _{1g} ve bir tane B _{1g} modunun özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.....	219
Şekil 5.68. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi.....	221
Şekil 5.69. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi.....	223
Şekil 5.70. Bi ₂ Pd malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği.....	226
Şekil 5.71. Bi ₂ Pd malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	227
Şekil 5.72. Bi ₂ Pd malzemesi için toplam (siyah) ve kısmi (renkli) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.....	228

Şekil 5.73. Bi ₂ Pd malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E _g , E _u , A _{1g} ve A _{2u} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.....	231
Şekil 5.74. Bi ₂ Pd malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi.....	232
Şekil 5.75. Bi ₂ Pd malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi.....	233

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. İki boyutta beş örgü türü	13
Tablo 2.2. Üç boyuttaki on dört örgü türü.....	14
Tablo 4.1. Kristal sistemlerin Quantum Espresso programında tanımlanmış kodları.....	71
Tablo 4.2. NaAlSi malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması.....	76
Tablo 5.1. SrPd ₂ Ge ₂ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması....	90
Tablo 5.2. SrPd ₂ Ge ₂ malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.....	94
Tablo 5.3. SrPd ₂ Ge ₂ malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E _F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T _c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ , spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.	98
Tablo 5.4. SrPd ₂ As ₂ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması. ..	101
Tablo 5.5. SrPd ₂ As ₂ malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.....	105
Tablo 5.6. SrPd ₂ As ₂ malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E _F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T _c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ , spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.....	110

Tablo 5.7. CaPd ₂ As ₂ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması. ..	111
Tablo 5.8. CaPd ₂ As ₂ malzemesinin optik fonon modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri	117
Tablo 5.9. CaPd ₂ As ₂ malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E _F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T _c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ , spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.	121
Tablo 5.10. CaPd ₂ Ge ₂ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması..	124
Tablo 5.11. CaPd ₂ Ge ₂ malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.	128
Tablo 5.12. CaPd ₂ Ge ₂ malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E _F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T _c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ , spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.	132
Tablo 5.13. LiCu ₂ P ₂ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması..	135
Tablo 5.14. BaNi ₂ P ₂ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması...	145
Tablo 5.15. BaNi ₂ P ₂ malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.....	151
Tablo 5.16. BaNi ₂ P ₂ malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E _F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T _c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ , spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.....	155

Tablo 5.17. BaRh ₂ P ₂ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması. .	157
Tablo 5.18. BaRh ₂ P ₂ malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.....	163
Tablo 5.19. BaRh ₂ P ₂ malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E _F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ, elektron-fonon etkileşim parametresini; ω _{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T _c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ, spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.....	168
Tablo 5.20. BaIr ₂ P ₂ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması..	170
Tablo 5.21. BaIr ₂ P ₂ malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.....	177
Tablo 5.22. BaIr ₂ P ₂ malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E _F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ, elektron-fonon etkileşim parametresini; ω _{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T _c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ, spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.....	181
Tablo 5.23. LuNi ₂ B ₂ C malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması...	183
Tablo 5.24. LuNi ₂ B ₂ C malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ile deneysel ve teorik çalışmalarla karşılaştırılması ve optik modlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.....	189
Tablo 5.25. LuNi ₂ B ₂ C malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E _F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ, elektron-fonon etkileşim parametresini; ω _{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T _c , süperiletkenliğe süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ, spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.....	195
Tablo 5.26. ScNi ₂ B ₂ C malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması...	199

Tablo 5.27. ScNi ₂ B ₂ C malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.....	203
Tablo 5.28. ScNi ₂ B ₂ C malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E _F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T _c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını göstermektedir	208
Tablo 5.29. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması...	211
Tablo 5.30. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesi için hesaplanan bazı atomlar arası mesafe (Å) ve açısı (α, β) değerleri daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması	213
Tablo 5.31. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesinin Raman aktif optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.....	218
Tablo 5.32. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesinin Kızıl-ötesi aktif optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.....	218
Tablo 5.33. La ₃ Ni ₂ B ₂ N ₃ malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E _F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T _c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ , spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.....	223
Tablo 5.34. Bi ₂ Pd malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması	225
Tablo 5.35. Bi ₂ Pd malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.....	230

ÖZET

Anahtar kelimeler: Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Elektronik yapı, Fonon

YNi₂B₂C materyalinde süperiletkenliğin 15 K'ne yakın sıcaklıkta bulunmasından hemen sonra, borkarbür süperiletken malzemeler üzerine devam eden ve gittikçe artan bir ilgi oluşmuştur. Birçok deneysel ve teorik çalışmalar yeni ve daha yüksek süperiletkenlik geçiş sıcaklığına (T_c) sahip borkarbür süperiletken malzemeler bulmak için yapıldı. Sonunda, kristal yapısı (LuNi₂B₂C yapı) ThCr₂Si₂'den türeyen yüksek sıcaklıklı yeni borkarbür süperiletkenler bulundu. Bunların içinde en yüksek T_c değeri 23 K ile YPd₂B₂C için elde edildi. Böylece, ThCr₂Si₂ tipi metaller arası (intermetalik) malzemeler sahip oldukları süperiletkenlik ve manyetik özelliklerinden dolayı çalışıldı. ThCr₂Si₂ tipi kristal yapıya sahip olan SrPd₂Ge₂ için ikinci tip süperiletkenlik bildirildi (T_c~3 K). Bu süperiletken, demir içeren süperiletkenlere göre oldukça ilgi çekiciydi çünkü manyetik metal (Fe), manyetik olmayan metal (Pd) ile yer değiştirmişti. Bu süperiletkenin bulunması SrPd₂As₂ ve BaNi₂P₂ gibi ikinci tip süperiletkenlerin bulunmasına öncülük etti. Birçok deneysel çalışma bu süperiletken malzemelerin süperiletkenlik parametrelerini elde etmek için yapıldı. Bu deneysel çalışmalar bu malzemelerin yapısal ve elektronik özellikleri üzerine olan teorik çalışmalara bir zemin hazırladı. Bu malzemelerde süperiletkenliğin daha iyi anlaşılması için onların fonon özellikleri de araştırılmalıdır. Çünkü süperiletkenliğin kaynağı hemen hemen elektron-fonon etkileşimidir. Bizim bilgilerimize göre, bu süperiletkenlerde elektron-fonon etkileşiminin teorik incelenmesi yapılmamıştır. Bu nedenle bu süperiletkenlerde, süperiletkenliğin kaynağı literatürde halen bilinmemektedir.

Bu tezin amacı BaNi₂P₂, BaRh₂P₂, BaIr₂P₂, LiCu₂P₂, SrPd₂Ge₂, SrPd₂As₂, CaPd₂Ge₂, CaPd₂As₂, LuNi₂B₂C, ScNi₂B₂C, La₃Ni₂B₂N₃ ve Bi₂Pd süperiletkenlerinin yapısal ve elektronik özelliklerinin günümüzde en gelişmiş teorik metotlardan birisi olan yoğunluk fonksiyonel teorisi ve düzlem dalga sözdepotansiyel (pseudopotansiyel) metodu ile araştırılmasıdır. Yapısal ve elektronik özellikler elde edildikten sonra lineer tepki metodu bu malzemelerde fononların çalışılması için kullanılacaktır. Ayrıca, bu materyallerinin Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu (N(E_F)), Eliashberg spektral fonksiyonu ($\alpha^2F(\omega)$), elektron-fonon etkileşme parametresi (λ), elektronik özgül ısı katsayısı (γ) ve süperiletkenlik geçiş sıcaklığı (T_c) gibi süperiletkenlik parametrelerini belirlemek için, elektron-fonon etkileşmeleri de araştırılacaktır. Hesaplanan süperiletkenlik parametrelerini kullanarak bu materyallerinin süperiletkenlik özelliklerinin fiziksel açıklaması yapılacaktır.

INVESTIGATING SUPERCONDUCTIVITY IN BODY CENTERED TETRAGONAL STRUCTURES USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

SUMMARY

Keywords: Density functional theory, Electronic structure, Phonon

Immediately after the discovery of superconductivity near 15 K in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, there has been continued and increasing interest in borocarbide superconducting materials. Many experimental and theoretical works have been made for the discovery of new borocarbide superconductors with higher transition temperature (T_c) values. At the end, new borocarbide superconductors with ThCr_2Si_2 -derivative structure ($\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ structure) indicating high T_c values have been discovered. Among these materials, the highest T_c value of 23 K has been observed for $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$. Thus, ThCr_2Si_2 type intermetallics have been studied due to their superconducting and magnetic properties. Type-II superconductivity has been reported for SrPd_2Ge_2 (T_c near 3 K), which has ThCr_2Si_2 -type structure. This superconductor seems enchanting as compared to Fe-based superconductors because the magnetic metal (Fe) is replaced by the nonmagnetic metal (Pd). This has led to the discovery of type-II superconductivity in SrPd_2As_2 , BaNi_2P_2 . Several experimental studies have been made to obtain superconducting parameters of these superconductors. The experimental works have provided impetus for theoretical studies of the structural and electronic properties of these materials. In order to achieve a better understanding of superconductivity in these materials, phonon properties of them must be studied experimentally as well as theoretically because the source of superconductivity is almost exclusively the electron-phonon interaction. To the best of our knowledge, theoretical investigation of the electron-phonon interaction in these superconductors has not been made. Thus, the source of superconductivity in these superconductors are still lacking in the literature.

The goal of this thesis is to make the state-of-the-art investigations of the structural and electronic properties of the superconductors BaNi_2P_2 , BaRh_2P_2 , BaIr_2P_2 , LiCu_2P_2 , SrPd_2Ge_2 , SrPd_2As_2 , CaPd_2Ge_2 , CaPd_2As_2 , $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ and Bi_2Pd by employing the plane wave pseudopotential method and density functional theory. With the availability of these results, a linear response method will be applied to study phonons in these materials. Moreover, we will carry out *ab initio* calculations of electron-phonon interaction for these materials in order to calculate their superconducting parameters such as the density of states at the Fermi level ($N(E_F)$), the Eliashberg spectral function ($\alpha^2F(\omega)$), the electron-phonon coupling parameter (λ), the electronic specific heat coefficient (γ) and superconducting transition temperature (T_c). Using the calculated superconducting parameters, we will try to explain the physics of superconductivity in these superconductors.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Malzemeler akıma karşı göstermiş olduğu tepkilere göre iletken, yarı iletken ve yalıtkan olmak üzere üç kısma ayrılmaktadır. Bazı metaller ve onların bazı bileşikleri yeteri kadar düşük sıcaklıklara soğutulduğu zaman akıma karşı direnç göstermediği gözlemlenmiştir. Bu durum “süperiletkenlik” olayı olarak isimlendirilmiştir. Süperiletkenlik olayı ilk olarak 1911 yılında Hollanda’lı fizikçi Heike Kamerlingh Onnes tarafından keşfedilmiştir. Kamerlingh Onnes yapmış olduğu çalışmada civayı sıvı helyum ortamında 4,2 K civarına kadar soğutmuştur ve bu sıcaklık yakınlarında civanın akıma karşı direnç göstermediğini gözlemlemiştir [1]. Yani Kamerlingh Onnes civanın 4,2 K civarında süperiletkenlik durumuna geçtiğini gözlemlemiştir. Kamerlingh Onnes tarafından keşfedilmiş olan bu süperiletkenlik olayı sadece bilimsel açıdan değil teknolojik açıdan da çok önemlidir. Çünkü direnci olmayan elektrik kabloları ile akım kayıpsız olarak istenilen her yere taşınabilir. Ayrıca süperiletkenler ısı yaymadığı için daha küçük hacme sahip hızlı çalışabilen devreler yapılabilir. Bu olay telefon, bilgisayar, televizyon gibi teknolojik cihazların geliştirilmesinde önemli bir rol oynayabilir. Örneğin dünyanın en hızlı süper bilgisayarlarından birisi (Tanhe-2) Çin’li bilimadamları tarafından süperiletken malzeme kullanılarak üretilmiştir. Süperiletkenliğin akıma karşı direnç göstermemesinin yanısıra diğer önemli bir özelliği de manyetik alanı dışarlama olayıdır. 1933 yılında Walter Meissner ve Robert Ochsenfeld [2] tarafından keşfedilen bu etki, manyetik alan içerisinde bulunan bir süperiletken malzeme süperiletkenlik geçiş sıcaklığının (T_c) altına kadar soğutulduğunda manyetik alan çizgilerini dışarlama olayıdır. Manyetik alanın bu şekilde dışarlanması olayı “Meissner etkisi” olarak bilinir [2]. Meissner etkisinden faydalanılarak tasarlanan Maglev trenleri Japonya’nın Yamana şehrinde gerçekleştirilen deneme sürüşünde 603 km/h hıza ulaşmıştır. Ayrıca süperiletkenlerin önemli özelliklerinden faydalanılarak günlük hayatta kullanılan birçok cihaz tasarlanmıştır. Bu cihazlara manyetik rezonans görüntüleme (MRI) mıknatısları,

nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, süperiletken kuantum girişim cihazı (SQUID) manyetometresi gibi kimyasal analitik cihazlar, motorlar, gemi iticileri ve soğutucu mıknatıslar örnek olarak verilebilir. Bu keşiflerden sonra süperiletkenliğin mekanizması ve yeni süperiletken malzeme bulmak için yapılan çalışmalar hızlanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda yüzlerce süperiletkenlik gösteren malzeme keşfedilmiştir.

Süperiletkenlik olayının detaylarını araştırabilmek için 1935 yılında London [3], 1950 yılında Ginzberg-Landau tarafından iki önemli teori ortaya atılmıştır [4]. 1957 yılında Bardeen, Cooper ve Schrieffer isimli üç bilim adamının soy isimlerinin baş harfleri ile adlandırılan BCS teorisi, mikroskobik boyutta ilk açıklamadır [5]. 1972 yılında Bardeen, Cooper ve Schrieffer yapmış oldukları çalışmalar için Nobel Fizik ödülüne layık görülmüşlerdir. BCS teorisine göre süperiletkenlik olayı elektron-fonon etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır. BCS teorisi 30 K sıcaklığının altında süperiletken olan malzemeler için geçerlidir.

Doğada bulunan ThCr_2Si_2 ve $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ kristallerine benzer yapıda kristalleşen malzemelerden birçoğu süperiletkenlik özelliği göstermektedir. Bu iki kristal yapıya benzer olarak kristalleşen malzemeler yıllardır çok yoğun bir şekilde deneysel ve teorik olarak çalışılmaktadır. Bu iki kristal yapıda kristalleşen 800'ün üzerinde süperiletken malzeme bulunmaktadır. Bu tezde öncelikle ThCr_2Si_2 yapıya benzer olarak kristalleşen BaNi_2P_2 , BaRh_2P_2 , BaIr_2P_2 , LiCu_2P_2 , SrPd_2Ge_2 , SrPd_2As_2 , CaPd_2Ge_2 , CaPd_2As_2 malzemelerinin süperiletkenlik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. Daha sonra $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ kristali ve $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ yapıya benzer olarak kristalleşen $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin fiziksel özellikleri incelendi. Son olarak yaptığımız hesaplamaların diğer hacim merkezli tetragonal yapılara da uygulanabileceğini kanıtlamak amacıyla $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ ve Bi_2Pd malzemelerinin fiziksel özellikleri incelendi. Yazılım olarak ise Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini temel alan özellikle elektronik yapı ve fonon hesapları gibi önemli çalışmalar yapılabilen "Quantum Espresso" programı kullanılmıştır [6]. ThCr_2Si_2 kristal yapıya benzer olarak kristalleşen bileşikler son yıllarda çok fazla çalışılmaktadır. Bu bileşikler düşük sıcaklıklarda süperiletkenlik [7-16], basınç [17-

19] veya farklı malzemelerle katkılanarak [20-24] yüksek sıcaklıklarda süperiletkenlik ve farklı manyetik özelliğe sahip olma [25] gibi ilginç fiziksel özellikler göstermektedirler. ThCr_2Si_2 tipi süperiletkenler bu karmaşık davranışlarından dolayı basınç altında birinci veya ikinci tür faz geçişi gösterebilirler [26]. 1987 yılında LaRu_2P_2 malzemesi için süperiletkenlik geçiş sıcaklığı 4 K olarak gözlemlendi [8]. Bu malzemenin süperiletkenlik göstermesi çok ilginçtir, çünkü bu malzemenin bileşenlerinde manyetik malzeme yoktur. Bu yüzden de süperiletkenlik durumunda muhtemelen manyetik düzen göstermemektedir. Bu malzeme ile ilgili son yıllarda elektronik ve süperiletkenlik özelliklerini incelemek için deneysel çalışmalar yapılarak bu malzemenin süperiletkenlik özelliği gösterdiği doğrulanmıştır [27-30]. Ayrıca bu malzemenin elektronik özellikleri çeşitli teorik çalışmalarla yapılmıştır [28,30]. 2008'de Takashi Mine ve arkadaşları [31] yapmış oldukları çalışmada BaNi_2P_2 malzemesinin süperiletken olduğunu kanıtladılar ve bu malzeme için süperiletkenlik geçiş sıcaklığını 3 K olarak belirlediler. Keimes ve arkadaşlarının [32] 1997 yılında BaNi_2P_2 malzemesinin yapısal özelliklerini yapmış oldukları deneysel çalışma ile belirlemişlerdir. BaNi_2P_2 malzemesinin elektronik özelliklerini belirlemek için birkaç teorik çalışma yapılmıştır [26]. BaNi_2P_2 malzemesine çok benzer kristalleşen BaIr_2P_2 ve BaRh_2P_2 malzemeleri için de çalışmalar yapılmıştır [33,34]. BaIr_2P_2 ve BaRh_2P_2 malzemelerinin BaNi_2P_2 malzemesinden farkları, manyetik Ni bileşeni yerine manyetik olmayan Ir ve Rh atomlarını içermeleridir. 2009 yılında BaIr_2P_2 ve BaRh_2P_2 malzemeleri için deneysel olarak yapılan ısı kapasitesi, direnç ve manyetik duygunluk ölçümlerinde süperiletkenlik geçiş sıcaklıklarını sırasıyla 2,1 K [11] ve 1 K [35] olarak belirlenmiştir. Yine 2009 yılında Fujii ve Sato, SrPd_2Ge_2 malzemesi için yapmış oldukları çalışmada süperiletkenlik geçiş sıcaklığını yaklaşık olarak 3 K olarak bulmuşlardır [10]. SrPd_2Ge_2 malzemesinin süperiletkenlik özelliklerini belirleyebilmek için birkaç deneysel çalışma daha yapılmıştır [16,36-38]. Yapılan çalışmalar sonucu SrPd_2Ge_2 malzemesinin II. tip süperiletken olduğu bulunmuştur [26,30,39-42]. 2013 yılında Anand ve arkadaşları deneysel olarak SrPd_2As_2 ve CaPd_2As_2 malzemelerinin yapısal, elektronik, manyetik ve süperiletkenlik özelliklerini incelemişlerdir [14]. Anand ve arkadaşları yapmış oldukları bu çalışmada SrPd_2As_2 ve CaPd_2As_2 malzemelerinin süperiletkenlik geçiş sıcaklıklarını sırasıyla 0,92 K ve 1,27 K olarak belirlemişlerdir. Ayrıca SrPd_2Ge_2 , SrPd_2As_2 ve CaPd_2As_2

malzemelerinin elektronik özelliklerini belirleyebilmek için de teorik çalışmalar yapılmıştır [41,43,44]. 2010 yılında Han ve arkadaşları tarafından LiCu_2P_2 malzemesinin süperiletkenlik geçiş sıcaklığı 3,7 K olarak belirlenmiştir [45]. Bir yıl sonra Shein ve Ivanovskii LiCu_2P_2 malzemesinin yapısal, elektronik ve Fermi yüzeyi çalışmalarını teorik olarak incelemişlerdir [39]. Shein ve Ivanovskii LiCu_2P_2 malzemesinin süperiletkenlik özelliklerini incelememişlerdir. Bu malzemenin süperiletken olduğunu düşünmüşlerdir. Çünkü ThCr_2Si_2 tipi kristalleşen malzemelerin birçoğu süperiletkenlik özelliği göstermektedir. LiCu_2P_2 malzemesi ile ilgili yine 2011 yılında yapılan deneysel bir çalışmada bu malzemenin süperiletken olmadığı bulundu [46]. Bu tezde LiCu_2P_2 malzemesinin süperiletken olup olmadığı da araştırılmıştır. Anand ve arkadaşlarının 2014 yılında yapmış oldukları deneysel çalışmada CaPd_2Ge_2 malzemesinin süperiletkenlik sıcaklığı 1,67 K olarak bulunmuştur [47]. CaPd_2Ge_2 malzemesi ile ilgili herhangi bir teorik çalışma yapılmamıştır. Ayrıca günümüzde $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ kristal yapıda kristalleşen materyaller de deneysel olarak yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [48-57]. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ yapıya benzer olarak kristalleşen malzemelerin birçoğu yüksek süperiletkenlik geçiş sıcaklığı göstermişlerdir [58-68]. Özellikle bu tezde incelenecek olan $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ve $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemeleri için süperiletkenlik geçiş sıcaklığı sırasıyla 16,5 K [69] ve 16 K [70] olarak bulunmuştur. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ kristal yapıda kristalleşen ve “Borkarbür” süperiletkenler olarak adlandırılan malzemelerin çalışılması yeni malzemelerin sentezlenmesine yol açmıştır. Borkarbür malzemelerin yanı sıra “Boronitrid” olarak adlandırılan malzemelerde de süperiletkenlik keşfedilmiştir [71-75]. Boronitrid süperiletkenler üzerine yapılan çalışmalar sonucunda, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesinin süperiletken olduğu keşfedilmiştir [76]. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için Cava ve arkadaşlarının yapmış olduğu deneysel çalışmada bu malzeme için süperiletkenlik geçiş sıcaklığını 12-13 K arasında değiştiğini bulmuşlardır [76]. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ ile ilgili yapılan bu çalışmadan sonra bu süperiletkenin yapısal özelliklerini belirleyebilmek için Huang ve arkadaşları tarafından deneysel bir çalışma yapılmıştır [75]. Yapılan bu çalışma sonucunda $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesinin kristal yapısı tıpkı ThCr_2Si_2 ve $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemeleri gibi uzay grubu $I4/mmm$ olduğu bulunmuştur. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesinin süperiletkenlik göstermesinin ardından bu malzemenin elektronik özelliklerini incelemek için çeşitli teorik çalışmalar yapılmıştır [74,77].

2012 yılında Imai ve arkadaşları bu tez kapsamında incelenmiş olan Bi_2Pd malzemesini yüksek kaliteli tek kristal halinde elde etmişlerdir [78]. Imai ve arkadaşları tek kristal Bi_2Pd malzemesinin elektriksel direnç, manyetik özellik ve spesifik ısı ölçümlerini deneysel olarak incelemişlerdir. Imai ve arkadaşları yapmış oldukları bu deneysel çalışma ile Bi_2Pd malzemesinin uzay grubunu $I4/mmm$ ve süperiletkenlik geçiş sıcaklığını ise 5,4 K olarak belirlediler [78]. Fakat Bi_2Pd malzemesi ile ilgili ilk yapılan deneysel çalışmada bu malzemenin süperiletkenlik geçiş sıcaklığı 4,25 K olarak belirlenmiştir [79]. Bu farklılık Imai ve arkadaşlarının son yıllarda yüksek kaliteli tek kristal olarak elde etmiş oldukları Bi_2Pd malzemesini kullanarak, süperiletkenlik geçiş sıcaklığını belirlemesinden dolayı kaynaklanmış olabilir [78]. Shein ve Ivanovskii tarafından Bi_2Pd malzemesinin elektronik band yapısı ve Fermi yüzeyi çalışmaları teorik olarak incelendi [80]. Shein ve Ivanovskii yapmış oldukları çalışmada elektronik durum yoğunluğuna en büyük katkıların Pd 4d ve Bi 6p orbitallerinden kaynaklandığını belirtmişlerdir [80]. Ayrıca spin-orbit etkileşim etkisinin Fermi seviyesi yakınlarında etkili olmadığını belirlemişlerdir [80]. Sharma ve arkadaşları da teorik olarak Bi_2Pd malzemesinin elektronik ve titreşim özelliklerini incelemişlerdir [81]. Sharma ve arkadaşları fonon hesaplamalarında bu malzemenin dinamik olarak kararlı olmadığını belirlemişlerdir [81]. Fakat Sharma ve arkadaşları elektron-fonon etkileşim hesabı yapmamışlardır. Onlar spesifik ısı ölçümlerinden yararlanarak elektron-fonon etkileşim parametresini 3,66 olarak belirlemişlerdir [81]. Bu çok yüksek bir elektron-fonon etkileşim parametresidir. Sharma ve arkadaşları bulmuş oldukları elektron-fonon etkileşim parametresinden yararlanarak bu malzemenin süperiletkenlik geçiş sıcaklığını 23,08 K olarak bulmuşlardır. Bulmuş oldukları süperiletkenlik geçiş sıcaklığı Imai ve arkadaşlarının deneysel olarak belirlemiş oldukları 5,4 K [78] değerinin yaklaşık olarak 4 katıdır. Bu tez kapsamında elektron-fonon etkileşimi hesaba katılarak Bi_2Pd malzemesinin süperiletkenlik geçiş sıcaklığı belirlenerek, deneysel ve teorik çalışmalarla karşılaştırılacaktır. ThCr_2Si_2 (BaNi_2P_2 , BaRh_2P_2 , BaIr_2P_2 , LiCu_2P_2 , SrPd_2Ge_2 , SrPd_2As_2 , CaPd_2Ge_2 , CaPd_2As_2), $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$), $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ ve Bi_2Pd kristal yapılarındaki süperiletkenlerin yapısal ve elektronik özellikleri incelenmiş olmasına rağmen bu süperiletkenler de elektron-fonon etkileşimi ve fononlar üzerine ciddi çalışmalar yapılmamıştır. Shein ve Ivanovskii 2009 yılında [26] yapmış oldukları

teorik çalışmada SrNi_2As_2 ($T_c \sim 0,6\text{K}$) ve BaNi_2As_2 ($T_c \sim 0,7\text{K}$) süperiletkenlerinin elektron-fonon etkileşim parametrelerini (λ) hesaplamışlardır. Fakat Shein ve Ivanovskii yapmış oldukları çalışmada belirttikleri gibi kullandıkları yöntem basit bir yaklaşımdır. Shein ve Ivanovskii deneysel ve teorik Sommerfeld sabitlerini kullanarak $\gamma^{\text{doney}} = \gamma^{\text{teorik}}(1+\lambda)$ formülünden SrNi_2As_2 ve BaNi_2As_2 süperiletkenleri için λ değerlerini yaklaşık olarak sırasıyla 0,16 ve 0,24 olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada BaNi_2P_2 malzemesi için λ 'yı deneysel data olmadığı için hesaplayamamışlardır. BCS teorisine göre süperiletkenlik elektron-fonon etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden elektron-fonon etkileşim parametresini hesaplamanın en iyi yolu Eliashberg spektral fonksiyonunu ($\alpha^2F(\omega)$) belirlemektir [82-88]. Çünkü bu fonksiyon elektronlar, fononlar ve onların etkileşiminden gelen katkıyı içermektedir. Şimdiye kadar bu fonksiyon, bu tezde çalışılmış olan hiçbir malzeme için hesaplanmamıştır.

Sonuç olarak literatür araştırması göstermiştir ki ThCr_2Si_2 (BaNi_2P_2 , BaRh_2P_2 , BaIr_2P_2 , LiCu_2P_2 , SrPd_2Ge_2 , SrPd_2As_2 , CaPd_2Ge_2 , CaPd_2As_2), $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$), $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ ve Bi_2Pd tipi süperiletkenler üzerine yapılan çalışmalar doksanlı yıllardan günümüze kadar güncelliğini korumuştur. Fakat yapılan teorik çalışmalarda elektron-fonon etkileşimleri hesaba katılmamıştır. BCS teorisinden bilinmektedir ki süperiletkenliğe yol açan Cooper çiftleri elektron-fonon etkileşimi sonucunda oluşmaktadır. Bu yüzden bu malzemelerde süperiletkenliğin kaynağının tespit edilmesi için elektronik, fonon ve elektron-fonon etkileşimi hesaplamaları birlikte yapılmalıdır. Böylece hangi titreşim modlarının hangi elektron orbitalleri ile etkileştiği bulunabilir. Bu durumda ThCr_2Si_2 (BaNi_2P_2 , BaRh_2P_2 , BaIr_2P_2 , LiCu_2P_2 , SrPd_2Ge_2 , SrPd_2As_2 , CaPd_2Ge_2 , CaPd_2As_2), $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$), $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ ve Bi_2Pd süperiletkenlerinin yapısal, elektronik, titreşim ve süperiletkenlik özelliklerinin günümüz teorik metotları ile araştırılmasının gerekliliği açık bir şekilde ortadadır. Bu yüzden bu tezin temel amaçları; $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ve $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -tipi kristalleşen $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$, ThCr_2Si_2 -tipi kristalleşen BaNi_2P_2 , BaRh_2P_2 , BaIr_2P_2 , LiCu_2P_2 , SrPd_2Ge_2 , SrPd_2As_2 , CaPd_2Ge_2 , CaPd_2As_2 malzemelerinin yapısal ve elektronik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisine detaylı bir şekilde incelenmesi, elde edilen bulguların deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmasıdır. Ayrıca yapmış olduğum hesaplamaların diğer hacim merkezli tetragonal yapılara uygulanabileceğini göstermek amacıyla tez

kapsamına almış olduğum $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ ve Bi_2Pd malzemeleri için de benzer çalışmalar yapılacaktır. Tezin devamında lineer tepki metodu ile yukarıda belirtilen kristallerin titreşim özelliklerinin incelenmesi yapılacak ve elde edilen bulgular tartışılacaktır. Bu tezin temel amacı, çalışılan süperiletkenlerde, süperiletkenliğin kaynağının belirlenmesidir. Bu yüzden bu tezde çalışılmış olan malzemelerde elektron-fonon etkileşimi detaylı bir şekilde incelenecek ve süperiletkenlik parametreleri Fermi seviyesindeki elektronik durum yoğunluğu ($N(E_F)$), Eliashberg spektral fonksiyonu ($\alpha^2F(\omega)$), elektron-fonon etkileşme parametresi (λ) ve elektronik özgül ısı katsayısı (γ) tayin edilecektir. Bu parametrelerden yararlanılarak bu tezde çalışılacak süperiletkenlerin süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları (T_c) belirlenecektir. Süperiletkenlik için elde edilen sonuçlar, mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılacaktır.

Bu tez altı bölümden oluşmaktadır. Birinci bölüm giriş bölümüdür. İkinci bölümde incelenecek olan malzemelerin kristal yapılarından bahsedilecektir. Üçüncü bölümde hesaplamalarda kullanılacak olan teorik model detaylı olarak anlatılacaktır. Dördüncü bölümde hesaplamaların yapılacağı yöntem hakkında genel bilgiler verilecektir. Beşinci bölümde incelenen malzemelerin hesaplama sonuçları, deneysel ve teorik verilerle karşılaştırılması verilecektir. Altıncı bölümde ise teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar kısaca özetlenerek tartışılacak ve genel değerlendirmesi yapılacaktır.

BÖLÜM 2. KRİSTAL YAPILARLA İLGİLİ TEMEL BİLGİLER

Katı malzemelerin fiziksel özellikleri, katıyı oluşturan atomların, iyonların veya moleküllerin dizilimine ve aralarında bulunan bağ kuvvetine bağlıdır. Bir katının atomları veya iyonları kendini üç boyutta tekrarlayan bir düzen halindeyse, oluşturdukları yapıya “kristal yapı” ismi verilir. Kristal yapıya sahip olmayan malzemeler ise “amorf malzemeler” olarak isimlendirilir. Katı malzemelerin fiziksel özellikleri incelenirken malzemelerin kristal yapıları dikkate alınarak işlemler yapılır. Kristal yapı bir malzemenin nasıl inceleneceği konusunda bize önemli bilgiler vermektedir. Bu bölümde kristal yapılar, ters örgü vektörleri, Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları ile ilgili genel bilgiler verilecektir. Ayrıca bu tez kapsamında incelenecek malzemelerin kristal yapısını oluşturan Hacim Merkezli Tetragonal (Body Centered Tetragonal-BCT) yapı hakkında daha ayrıntılı bilgi verilecektir.

2.1. Giriş

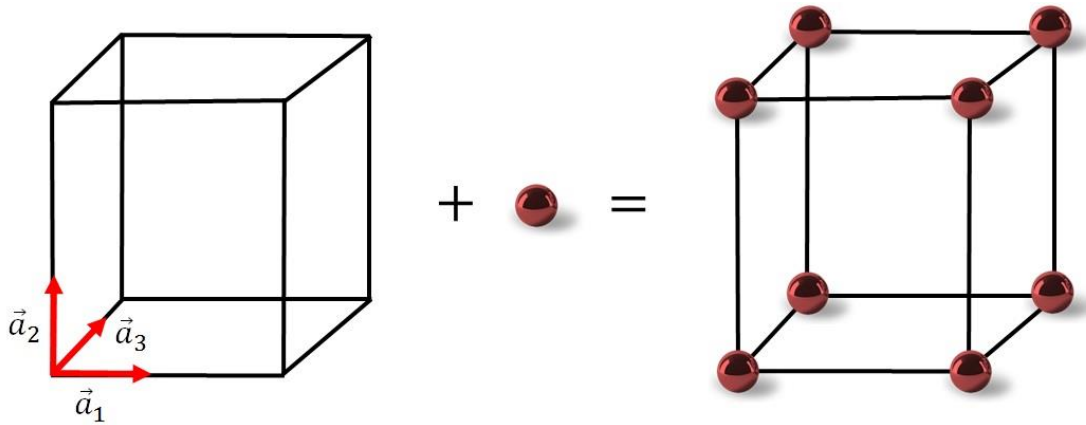
Kristal yapı yukarıda tanımlandığı gibi; katıda bulunan atomların veya atom gruplarının uzayda periyodik olarak düzenlenmiş olan üç boyutlu örgü olarak tanımlanır. Kristallerin yapıları kendilerine has bir örgü ile tanımlanır. Bu örgüdeki atomların oluşturduğu her düğüm noktasında bulunan elemanlara “baz” denir. Bazın uzayda tekrar etmesiyle de “kristal” oluşur [42,89]. Kristal yapılarda atomların denge konumları, kristal boyunca aynı desen tekrar edecek şekilde düzenlenirler. Ayrıca çoğu kristalin atomik yapısı yüksek simetriye sahip olması ile karakterize edilebilir ve kristal yapılar genellikle gösterdikleri simetriye göre sınıflandırılırlar [90]. Üç boyutlu bir kristal için bir örgü, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Atomların \vec{r} konumlu bir yerdeki dizilişi nasıl ise \vec{r}' konumunda da aynı olur. Konum vektörü;

$$\vec{r}' = \vec{r} + m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

denklemini ile tanımlanır. Denklem 2.1'de bulunan m_1, m_2 ve m_3 ifadeleri her değeri alabilen birer tamsayıdır. Örgü ve baz birleşimi ile kristal yapı elde edilir. Yani bu açıklama;

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

denklemini ile ifade edilir. Şekil 2.1.'de örnek bir Kristal yapı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kristal yapı gösterimi

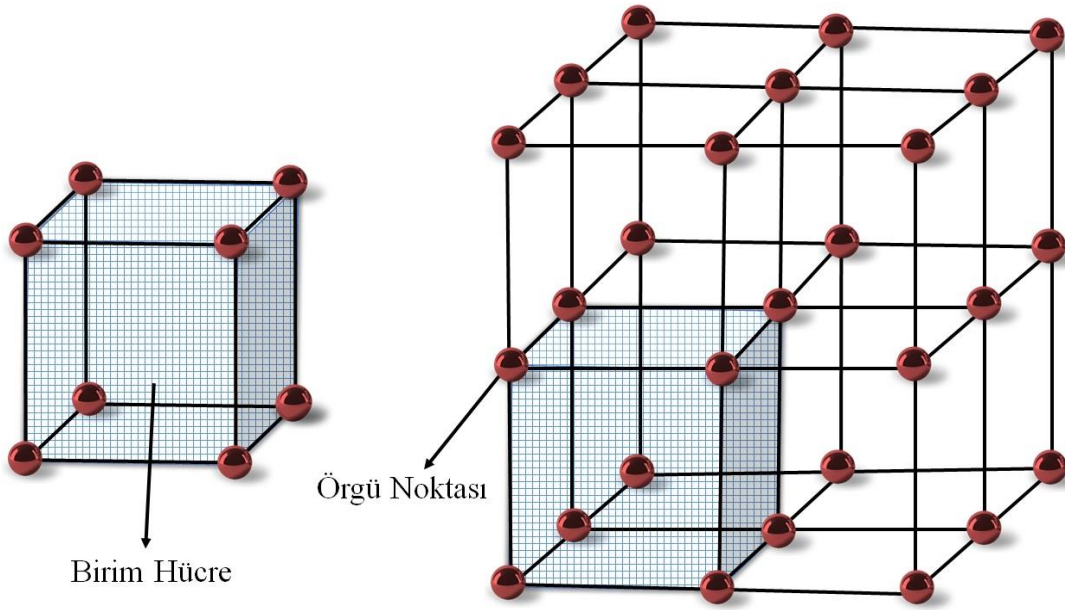
Kristal örgüyü belirleyen en küçük hacime sahip hücelere “birim hücre” denir. Birbirlerini düzenli bir şekilde tekrarlayarak kristali oluştururlar. Herhangi bir kristal için tanımlanan birim hücre kristalin bütün özelliklerini yansıtır. Birim hücrenin seçimi tamamen keyfidir ve birim hücre seçilirken seçilen bu hücrenin kristalin bütün hacmini dolduracak şekilde seçilmesine dikkat edilmelidir. Bir birim hücrede sadece bir atom bulunma zorunluluğu yoktur. Birden fazla atom veya molekül bulunabilir. Birim hücrenin en küçük hacimli kısmı “ilkel hücre” olarak isimlendirilir.

İlkel hücreler, kristal öteleme işlemini uygulayarak tüm uzayı doldururlar. Seçilmiş olan herhangi iki \vec{r} ve \vec{r}' noktalarından bakıldığında, atomların dizilişleri aynı olacak biçimde tamsayı üçlüsü varsa $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörlerine “ilkel öteleme vektörleri” denir [42]. Buna göre kristalin yapı taşını oluşturacak olan en küçük hücre bu üç vektör ile

oluşturulur. $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörlerinin uzunlukları ile aralarında bulunan açılar belirli bir kristalin özelliklerini belirler. Bir kristal örgü, bu üç temel örgü vektörü ile Denklem 2.3'te olduğu gibi tanımlanırlar [91].

$$\vec{T} = \sum_{i=1}^3 u_i \vec{a}_i = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (2.3)$$

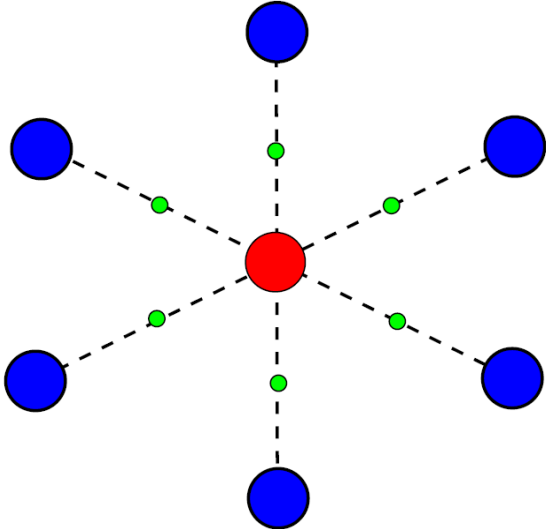
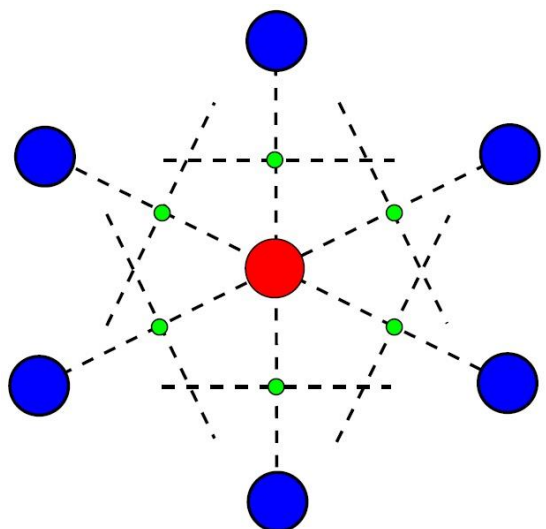
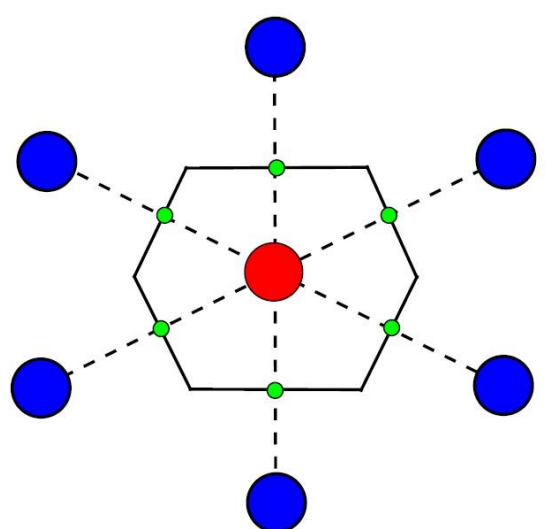
Örgü üzerinde bulunan herhangi iki nokta bu şekilde seçilen vektörlerle birbirlerine ötelenebilir.



Şekil 2.2. Kristal örgü noktaları, birim hücre

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel eksenler ile tanımlanmış olan bir paralel kenar prizma ilkel hücreyi temsil eder. İlkel hücre, kristal öteleme işlemlerini tekrarlayarak tüm uzayı doldurur [42]. Şekil 2.2.'de örnek bir kristal örgü ve bu örgünün birim hücresi verilmiştir. Bu hücre aynı zamanda en küçük hacimli hücredir ve bu hacim Denklem 2.4'te bulunan eşitlikle ifade edilebilir.

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

	<p>Merkezi olarak bir örgü noktası seçilir ve bu örgü noktasından diğer en yakın örgü noktalarına doğru parçaları çizilir</p>
	<p>Bu işlem yapıldıktan sonra her çizginin orta dikmeleri belirlenir ve orta dikmelerinden doğrular çizilir.</p>
	<p>Bu doğruların kapatmış olduğu bölge Wigner-Seitz bölgesidir.</p>

Şekil 2.3. İki boyutta Wigner-Seitz hücrenin temsili gösterimi

Wigner-Seitz hücresi ilkel birim hücre olarak tanımlanır [42] ve genelde ilkel birim hücre olarak Wigner-Seitz hücresi kullanılır. Wigner-Seitz hücresi orijine göre simetri özelliği gösterir. Bir Wigner-Seitz birim hücresi, bir örgü noktasını diğer örgü noktaları ile birleştiren vektörlerin orta noktalarından geçen dik düzlemler ile sınırlandırılmış olan en küçük çok yüzlü bölge olarak tanımlanır [92,93]. Wigner-Seitz hücresini oluşturmak için çeşitli özellikler vardır. Bir Wigner-Seitz hücresi oluşturmak için merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu örgü noktasından diğer en yakın örgü noktalarına doğru parçaları çizilir. Bu işlem yapıldıktan sonra her çizginin orta dikmeleri belirlenir ve orta dikmelerinden doğrular çizilir. Bu doğruların kapatmış olduğu bölge Wigner-Seitz hücresidir. Şekil 2.3.'te Wigner-Seitz ilkel hücresi gösterilmiştir.

2.2. Temel Örgü Türleri

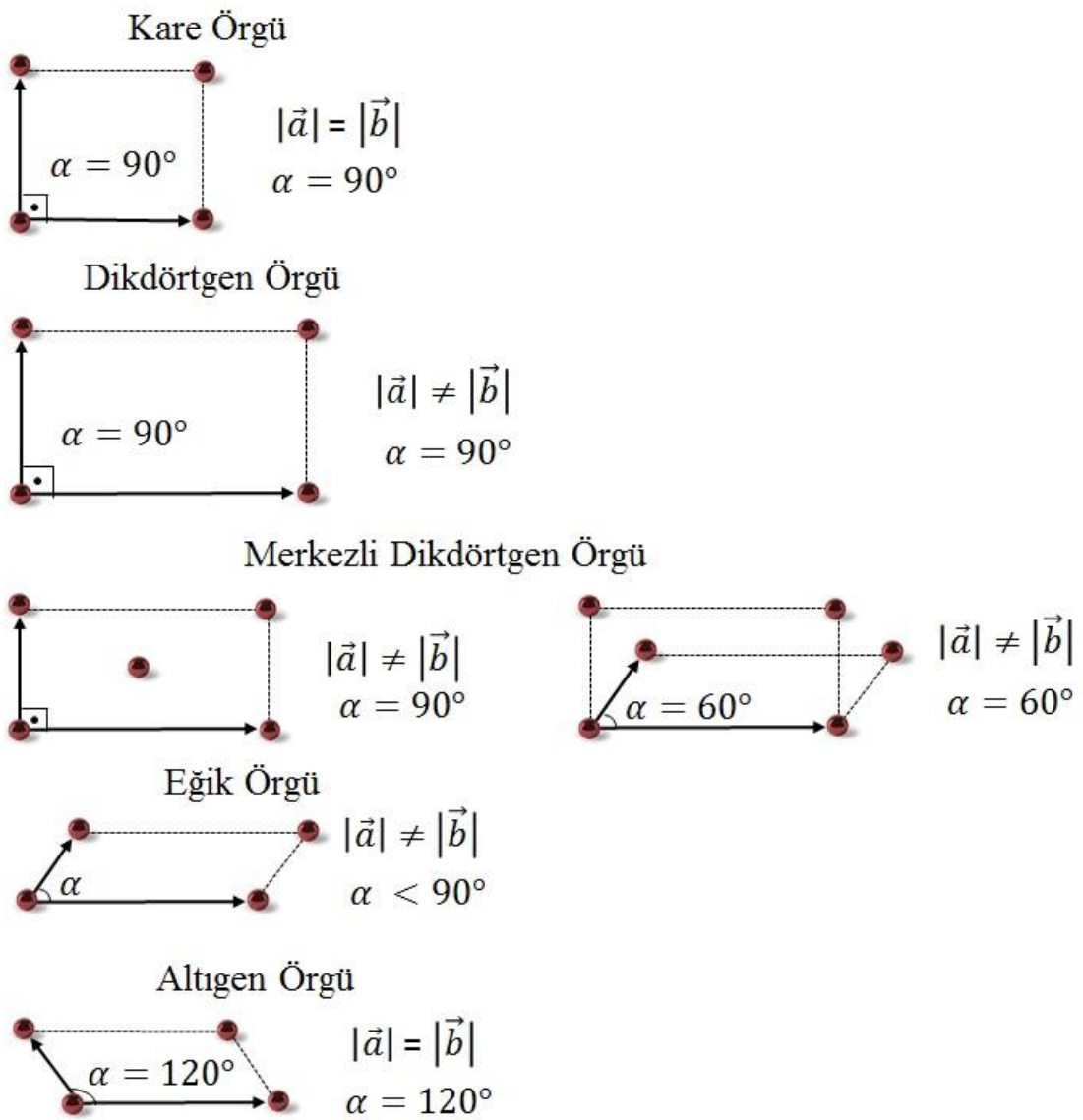
Kristal örgüler öteleme ve diğer simetri işlemleri uygulandığında yapısını değiştirmezler. Yani kristallere simetri işlemi uygulandığında kendi özelliğini kaybetmezler. Örgü öteleme vektörlerinin boyları ve aralarındaki açının (α, β, γ) değerlerinde herhangi bir kısıtlama olmadığında sayısız örgü türü olur. Fakat belirli simetri işlemleri uygulandığında uzayda değişmez bir örgü elde edebilmek için belirli kısıtlamalar getirmelidir. Belirli kısıtlamalar olduğunda elde edilen örgü türlerine "Bravais örgüleri" denir. İki boyutta toplam 5 tane ve üç boyutta toplam 14 tane Bravais örgüsü olduğu bilinmektedir [42,94-96].

2.2.1. İki boyutta temel örgü türleri

Tablo 2.1.'de iki boyutta beş örgü türü ve örgü sayıları verilmiştir. İki boyutlu uzayda Bravais örgüleri öteleme vektörlerinin boyu ve aralarındaki α açısına göre sınıflandırılmıştır. Kare örgü, dikdörtgen örgü, merkezli dikdörtgen örgü, eğik örgü ve altıgen örgü olmak üzere iki boyutta beş adet Bravais örgüsü bulunmaktadır. Şekil 2.4.'te bu örgüler gösterilmektedir.

Tablo 2.1. İki boyutta beş örgü türü

Sistem	Örgü sayısı	Birim hücre eksen ve açılarının özellikleri
Kare örgü	1	$a = b, \alpha = 90^\circ$
Altıgen örgü	2	$a = b, \alpha = 120^\circ$
Dikdörtgen örgü	1	$a \neq b, \alpha = 90^\circ$
Merkezli dikdörtgen örgü	2	$a \neq b, \alpha = 90^\circ$
Eğik örgü	1	$a \neq b, \alpha < 90^\circ$



Şekil 2.4. İki boyutta örgü türleri

2.2.2. Üç boyutlu örgü türleri

Tablo 2.2.'de verildiği gibi üç boyutta 7 kristal sistemi ve 14 farklı Bravais örgüsü bulunmaktadır. Bu yedi kristal sistemi triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, rombohedral ve hegzagonal olarak isimlendirilir [42].

Tablo 2.2. Üç boyuttaki on dört örgü türü.

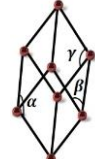
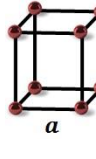
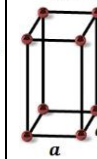
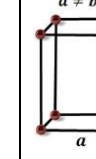
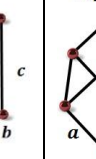
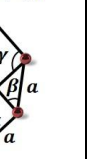
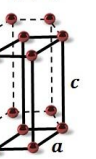
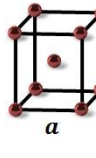
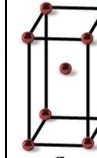
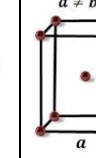
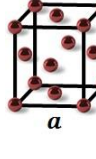
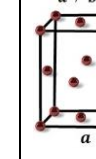
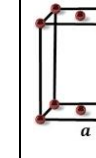

Sistem	Örgü sayısı	Birim hücre eksen ve açılarının özellikleri
Triklinik	1	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rombohedral	1	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hegzagonal	1	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Tablo 2.2.'den de görüldüğü gibi tetragonal sistemde basit ve BCT örgü olmak üzere iki örgü türü vardır. Şekil 2.5.'te Tetragonal yapının iki örgüsü de verilmiştir. Tetragonal yapı için a ve c olmak üzere iki yapısal parametre bulunmaktadır. Tetragonal yapı $a > c$ ve $c > a$ olmak üzere kristal parametreler cinsinden iki tür olabilir.

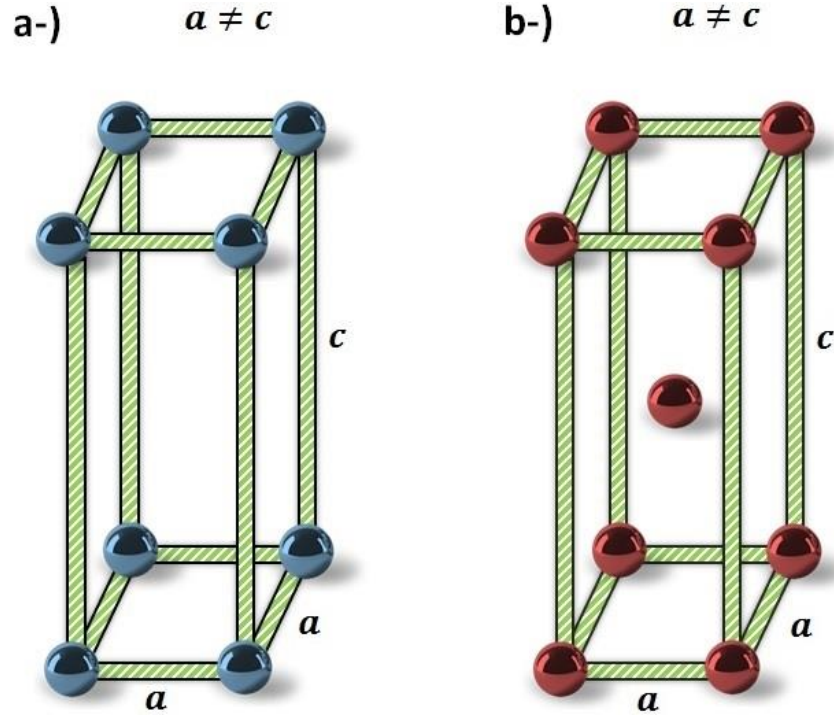
Bu tez kapsamında incelenecek olan malzemeler BCT yapıdan oluşmaktadır. Ayrıca incelenecek olan bütün malzemelerde $c > a$ şartı geçerlidir. Şekil 2.6.'da Tetragonal

yapının şematik gösterimi verilmiştir. Şekil 2.6.b.'de görülen yapıda örgü noktaları, köşelerde ve merkezde bulunur. BCT yapı için temel örgü vektörleri Denklem 2.5'te verildiği gibi tanımlanır [89,97].

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{1}{2}(-a\hat{i} + a\hat{j} + c\hat{k}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{1}{2}(a\hat{i} - a\hat{j} + c\hat{k}) \\ \vec{a}_3 &= \frac{1}{2}(a\hat{i} + a\hat{j} - c\hat{k})\end{aligned}\quad (2.5)$$

	Triklinik	Kübik	Tetragonal	Ortorombik	Rombohedral	Hegzagonal	Monoklinik
P	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 		$a \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 	$a \neq c$ 	$\alpha, \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ 
I			$a \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 			
F				$a \neq b \neq c$ 			
C				$a \neq b \neq c$ 			$\alpha, \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ 

Şekil 2.5. Üç boyutta örgü türleri (P: Basit (primitif), I: Cisim merkezli, F: Yüzey merkezli, C: Baz merkezli)

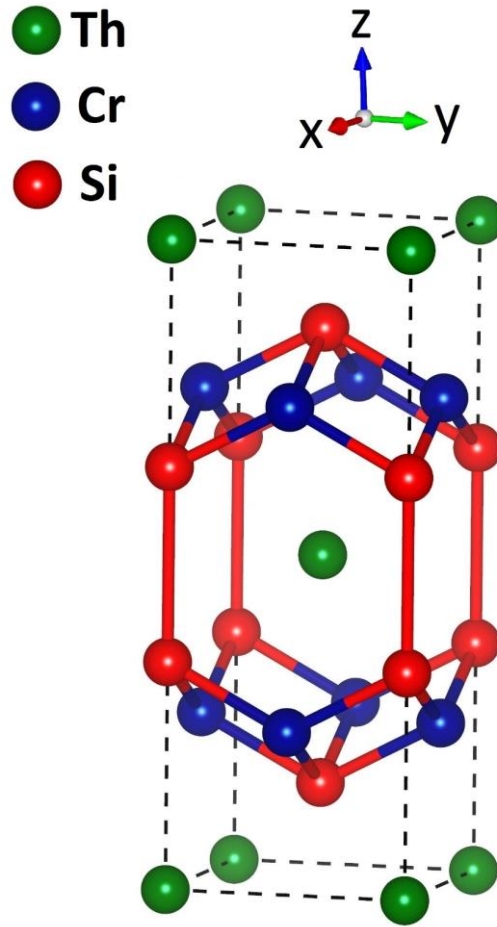


Şekil 2.6. Tetragonal yapının temsili gösterimi. a-) Basit (primitif) b-) Hacim merkezli.

Bu tez kapsamında incelenecek olan malzemeler BCT yapıya sahip olan ThCr_2Si_2 ve ThCr_2Si_2 yapının bir türevi olan $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ kristal yapılarına benzer olarak kristalleşmektedir. Ayrıca bu tez kapsamında incelenecek olan $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ ve Bi_2Pd malzemeleri de BCT yapıda kristalleşmektedir.

2.2.3. ThCr_2Si_2 kristal yapısının özellikleri

BCT yapıda a ve c olmak üzere iki yapısal parametreden bahsedilmektedir. Şekil 2.7.'de ThCr_2Si_2 yapı gösterilmiştir. ThCr_2Si_2 kristali BCT örgü üzerine kurulmuş ve uzay grubu $I4/mmm$ olan bir yapıdır. ThCr_2Si_2 yapının birim hücresinde 5 atom bulunmaktadır. Bu kristal yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları: Th $2a(0, 0, 0)$, Cr $4d(0, 1/2, 1/4)$ ve Si $4e(0, 0, z)$ olarak verilir. ThCr_2Si_2 yapısı için Wyckoff pozisyonlarından anlaşılacağı gibi yapısal parametrelerin yanı sıra iç parametre olarak isimlendirilen ve Si atomlarının konumunu belirleyen z değeri de bulunmaktadır.



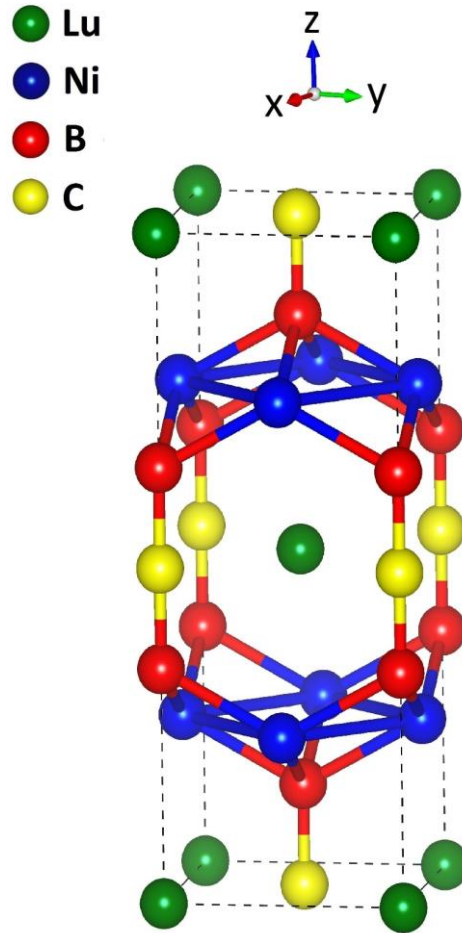
Şekil 2.7. ThCr₂Si₂ malzemesinin kristal yapısının şematik gösterimi.

ThCr₂Si₂ yapısı AM₂X₂ (A: Alkali metal, M: Geçiş metali, X: Si, P, Ge ve As) bileşik tipi kristalleşmektedir ve son yıllarda çok ciddi çalışma alanı bulmuştur. ThCr₂Si₂ tipi kristalleşen malzemeler ilgi çekici fiziksel özelliklerinden dolayı çok geniş bir çalışma alanı bulmuştur. Bu tez kapsamında ThCr₂Si₂ yapıya benzer olarak kristalleşen malzemelerden sadece BaNi₂P₂ malzemesi yapısında manyetik bileşen bulundurmaktadır. Diğer malzemeler manyetik bileşen bulundurmuyor. Dolayısıyla süperiletkenlik durumunda herhangi bir manyetik düzenlenim almazlar. Bu malzemeler düşük sıcaklıkta veya basınç altında yüksek sıcaklıkta süperiletkenlik özelliği de gösterebilirler [7-14,16]. Ayrıca bazı ThCr₂Si₂ tipi yapılar karmaşık anizotropik davranış göstermektedirler. Bu özelliğinden dolayı basınç altında birinci veya ikinci tür faz geçişine sebep olabilirler [19,98]. Bir katının yapısı, denge durumundaki atomların katı içindeki dağılımları dikkat edilerek açıklanır. Hesaplamalarımızda ilk olarak Enerji-Hacim grafiği çizilerek malzemenin DFT'ye

göre en kararlı olduğu nokta hesaplanacak ve bu noktada malzemenin örgü parametreleri ile Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevleri belirlenecek. Ayrıca Şekil 2.7.'de görüldüğü gibi süperiletkenlik özelliklerini etkileyeceğini düşündüğümüz bazı açılar da hesaplanacak. Bunlara ek olarak iç parametre z değeri de belirlenecek.

2.2.4. LuNi₂B₂C kristal yapısının özellikleri

İnceleyeceğimiz malzemelerden bir kısmı ThCr₂Si₂ yapının bir türevi olan LuNi₂B₂C yapı gibi kristalleşmektedir. Şekil 2.8.'de LuNi₂B₂C yapının şematik gösterilimi verilmiştir. Bu bölümde LuNi₂B₂C yapı anlatılacaktır. LuNi₂B₂C yapı içinde ThCr₂Si₂ yapıya benzer olarak a ve c olmak üzere iki yapısal parametre ve iç parametre z değerinden bahsedilmektedir.



Şekil 2.8. LuNi₂B₂C malzemesinin kristal yapısının şematik gösterimi.

LuNi₂B₂C kristali de BCT örgü üzerine kurulmuş ve uzay grubu I4/mmm olan bir yapıdadır. LuNi₂B₂C yapısı ThCr₂Si₂ yapısından farklı olarak birim hücresinde 6 atom bulundurmaktadır. Bu kristal yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları: Lu 2a(0, 0, 0), Ni 4d(0, 1/2, 1/4) ve B 4e(0, 0, z), C 2b(0, 0, 1/2), olarak verilir. Burada z iç parametre olarak tanımlanır ve birim hücredeki B atomlarının konumuna göre bu değer belirlenir. Bu sebepten dolayı LuNi₂B₂C malzemesinin kristal yapısı a, c ve iç parametre z ile karakterize edilir.

2.3. Ters Örgü Uzayında Brillouin Bölgesi

Bir kristal yapının daha hassas incelenebilmesi için atomların gerçek konumları kullanılmaz. Bunun yerine Brillouin bölgesi kullanılır. Brillouin bölgesi işlemleri kolaylaştırmak için ters örgü vektörleri ile tanımlanır. Bu örgü vektörleri;

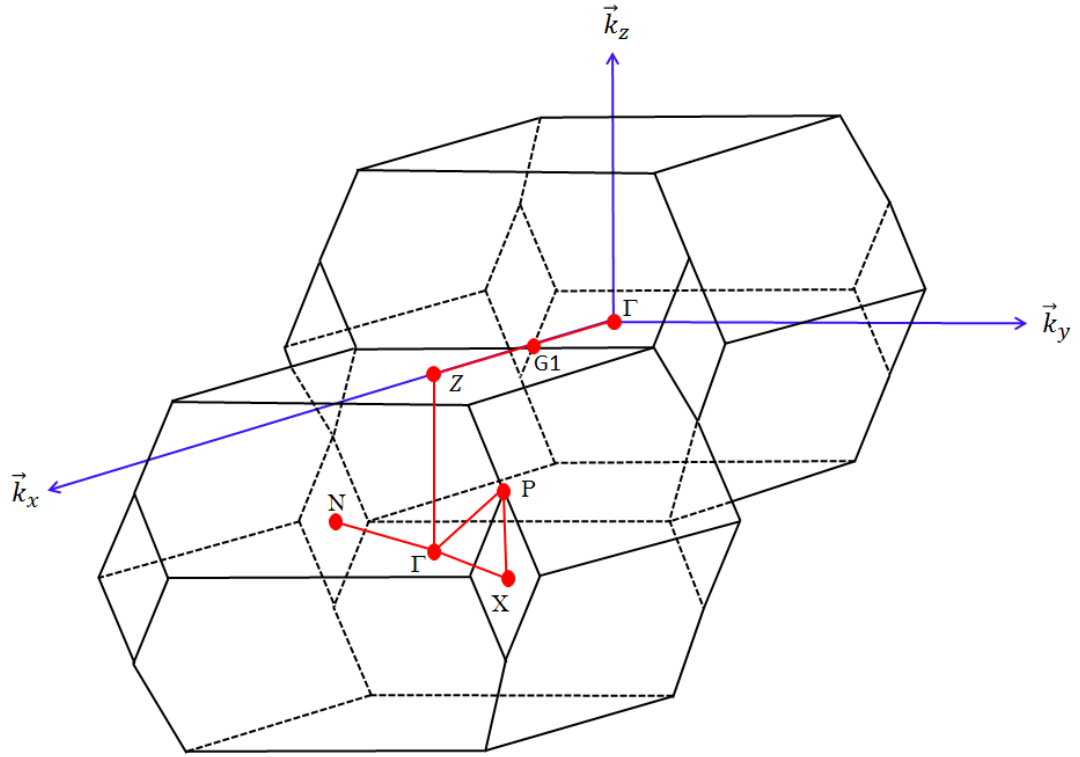
$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} m_j \vec{b}_j \quad (2.6)$$

denklemleri ile hesaplanabilir [99]. Denklem 2.6'da bulunan m_j değerleri, sıfır olabileceği gibi pozitif ve negatif tamsayı değerlerini de alabilmektedir. Bu denklemde bulunan \vec{b}_j değerleri ise, ters örgünün temel yer değiştirme vektörleridir. Birim hücrenin gerçek ve ters örgüsünün hacimleri;

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \Omega' = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (2.7)$$

denklemleri ile verilir. İlk ifadede bulunan \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 değerleri, bildiğimiz gerçek örgünün yer değiştirme vektörlerini belirtirken \vec{b}_1 , \vec{b}_2 ve \vec{b}_3 değerleri ters örgü vektörleri olarak isimlendirilirler. Gerçek örgü vektörlerini kullanarak ters örgü için yer değiştirme vektörleri Denklem 2.8 ile ifade edilir.

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



Şekil 2.9. BCT yapı için I.Brillouin bölgesi ve ana simetri noktalarının temsili gösterimi

Bu eşitliklerden BCT yapının ters örgüsünün temel yer değiştirme vektörleri Denklem 2.9'da olduğu gibi belirlenir.

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(0, 1, \frac{a}{c}\right), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(1, 0, \frac{a}{c}\right), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 0) \quad (2.9)$$

BCT örgü için I. Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.9.'da gösterilmiştir.

I. Brillouin bölgesi için bu simetri noktalarının koordinatları;

$$\left. \begin{aligned} \Gamma &= \frac{2\pi}{a} (0,0,0), Z = \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0) \text{ veya } Z = \frac{2\pi}{a} \left(0, 0, \frac{a}{c}\right) \\ X &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), P = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{a}{2c}\right), N = \frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{1}{2}, \frac{a}{2c}\right) \end{aligned} \right\} \quad (2.10)$$

denklemleri ile verilir ve hesaplamalarımızda bu simetri noktalarını kullanacağız. Şekil 2.9.'da gösterildiği gibi I. Brillouin bölgesi için [100] gidiş yönü ve [001] gidiş yönünü olmak üzere iki tane Z noktası kullanılmıştır.

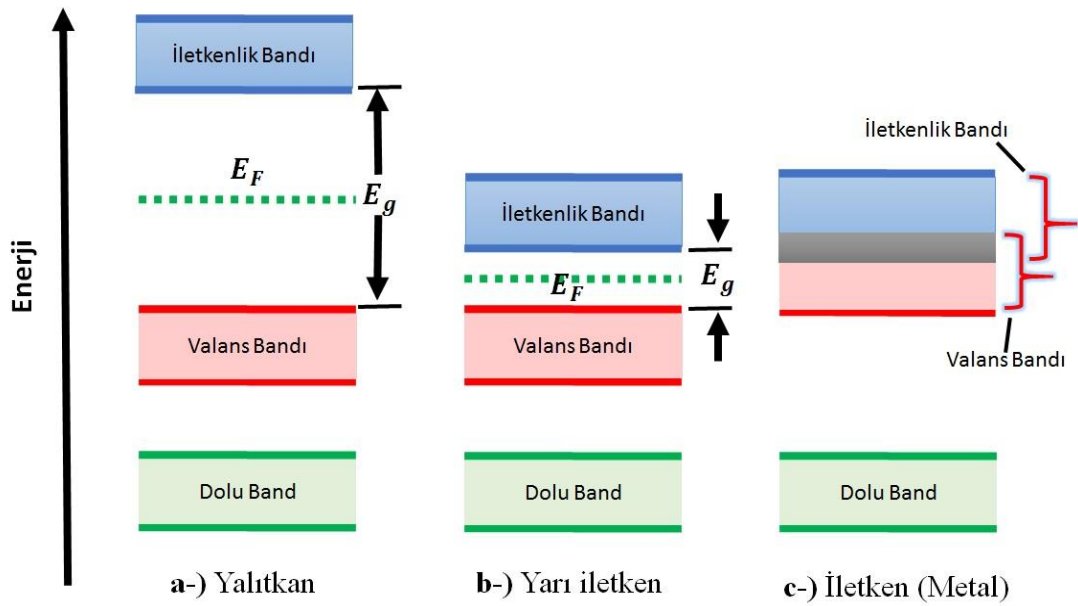
2.4. Katılarda Band Yapısı

Bir katının elektronik özelliklerini belirleme açısından band yapısı hesaplamaları amacıyla pek çok metot geliştirilmiştir. Bu metotlara Düzlem Dalga Pseudopotansiyel (PW) metodu, Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW) metodu, Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi (LCAO) metodu, Genişletilmiş Düzlem Dalga (APW) metodu, Lineer Genişletilmiş Düzlem Dalga (LAPW) metodu, Lineer Muffin-Tin Orbital (LMTO) metodu, Full-Potansiyel Lineer Genişletilmiş Düzlem Dalga (FLAPW) metodu, Green fonksiyonuna dayalı metotlar, Sıkı-Bağ (Tight-Binding) metotları örnek olarak verilebilir [22]. Elektronik band yapısı hesaplamaları için bu tez kapsamında PW metodu kullanıldı. İki atom bir araya gelerek bir molekül oluşturması sırasında atomlar birbirlerinden çok uzakta olduğu durumda bir atoma ait olan elektron, yörüngelerden sadece birinde bulunur. Elektron her iki atom içinde aynı yörüngede olacağından bu yörüngede iki katlı yani aynı enerjiye sahip olan iki dalga fonksiyonu bulunur [100,101]. Atomlar birbirlerine çok yaklaştığında elektronların dağılımları örtüşmeye başlar. Bu iki dalga fonksiyonunun katlılığı ortadan gider ve enerjileri farklı olan iki seviye meydana gelir. Birbirlerinden uzakta olan üç atom varsa, her atomik seviye için üç kez katlı durum yani aynı enerjili üç dalga fonksiyonu olur. Atomlar birbirlerine yaklaştırıldığı durumda bu üç kez katlı seviyeler birbirinden ayrılırlar ve enerjileri farklı olan üç durum oluşur. Eğer N atomlu bir sistem düşünülürse her bir elektron düzeyi için N kez katlı durum oluşur ve atomlar arası mesafe azaldığında elektron dalga fonksiyonları Pauli prensibine uymak için üst üste gelirler. Bu sebepten dolayı da enerji bandları oluşur. Şekil 2.10.'da katıların band oluşum grafiği verilmiştir. Elektronlar öncelikle düşük enerjili bandları işgal ederler. Düşük enerjili bandlara yerleşen elektronlar katının özelliklerini belirlemede çok önemli değildirler. Daha yüksek enerjideki bandlara yerleşen elektronlar, katının birçok fiziksel özelliğini belirlemede etkindir. Özellikle değerlik ve iletkenlik bandları olarak isimlendirilen en yüksek iki enerji bandı çok önemlidir. Bu iki bandın doluluk miktarı ve arasında

bulunan E_g yasak enerji aralığının büyüklüğü bir katının iletkenlik özelliğini belirler [89,100,102]. Eğer valans bandı ile iletkenlik bandı arasında boşluk yoksa malzeme “iletken” olarak isimlendirilir. Valans bandı ile iletkenlik bandı arasında boşluk varsa bu durumda malzeme “yalıtkan” veya “yarıiletken” olabilir. Yarıiletkenlerin band yapısı yalıtkanların band yapısına benzer olmasına rağmen valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki boşluk daha küçüktür [100]. İdeal bir kristal olan katıdaki atomların, mükemmel bir periyodik dizilim durumunda bulunduğunu düşünersek bu modeli daha iyi açıklayabiliriz. Katıdaki herhangi bir elektronun hissetmiş olduğu potansiyel, uzaysal olarak periyodiktir. Bu yüzden kristalde örgü mesafesine eşit olan bir uzaklıkta V potansiyeli kendini tekrar eder, yani “ a ”, örgünün periyodikliği olarak düşünülürse,

$$V(x) = V(x + a) = V(x + 2a) = \dots \quad (2.11)$$

denkleminde verildiği gibi olur [89,102].



Şekil 2.10. İletkenliklerine göre değişen band yapısı. a-) Yalıtkan, b-) Yarı iletken c-) İletken

Bir katıda bulunan elektronlar yasak enerji bölgesiyle ayrılmış belirli enerji seviyelerini doldurabilirler. İzinli ve yasak enerjili değerler arasında olan süreksizlik \vec{q} dalga vektörünün $q = \pm \frac{n\pi}{a}$ (n , bir tamsayı) ile verilen değerlerinde meydana gelir.

Serbest bir elektron düşünülür ve bu durum için E ile q arasındaki eğri çizilirse, sürekli ve düzgün bir eğri elde edilir. Fakat elektronlar katı içinde serbest halde bulunmazlar ve E - q eğrisinde bulunan elektronların V periyodik potansiyelle etkileşmesinden dolayı süreksizlikler ortaya çıkar. E - q eğrisinde, $-\frac{n\pi}{a} \leq q \leq \frac{n\pi}{a}$ aralığında bulunan bölgeye Birinci Brillouin Bölgesi denir. E - q eğrisinin tüm parçaları bu aralıkta çizilebilir [89,102].

BÖLÜM 3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

3.1. Giriş

Malzemelerin fiziksel özellikleri hakkında detaylı araştırma yapabilmek için temel özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmelidir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory-DFT) temel özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelemeye olanak sağlayan teorik bir metottür. DFT deneylerle uyumlu sonuçlar vermesinden dolayı son yıllarda fizik, kimya, malzeme bilimi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. DFT'nin günümüzde bu kadar güncel ve popüler olmasının temel sebebi bu metodun tamamen ilk prensiplere (First principle) dayalı bir metot olmasıdır. Yani DFT metodu incelenecek malzemelerin özelliklerini belirleyebilmek için hiçbir deneysel veriye sahip olmadan sadece başlangıç olarak atom numarası ve kristal yapı girilerek malzeme ile ilgili birçok özelliğin belirlenmesine olanak sağlamaktadır. DFT, 1927 yılında Thomas ve Fermi [103,104] tarafından yapılan çalışmalardan esinlenen, 1964 yılında Hohenberg-Kohn'un [105] ve 1965 yılında Kohn-Sham'ın [106] yaptıkları çalışmalara dayanmaktadır. Thomas ve Fermi atomun kinetik enerjisini elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak temsil ederek bir atomun enerjisini hesapladılar ve bunu çekirdek-elektron ve elektron-elektron etkileşmelerine ait klasik ifadelerle birleştirdiler. Bu önemli bir ilk adım olmasına rağmen, Thomas-Fermi denkleminin doğruluğu sınırlıdır. Çünkü Thomas-Fermi denklemlerinde değiş-tokuş (exchange) enerjisi dikkate alınmamıştır. DFT'nin temel düşüncesi, incelenecek olan çok elektronlu bir sistemin bütün özelliklerinin taban durum elektron yoğunluğu olan ve pozisyonun skaler bir fonksiyonu olarak belirlenen $\rho_0(r)$ 'nin bir fonksiyoneli olarak yazılabileceği düşüncesine dayanmaktadır. Bu düşüncüyü Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham, elektron gazındaki değiş-tokuş etkilerini tasvir eden basit bir metot geliştirerek

ispatladılar. Bu metot sayesinde DFT ile gerçeğe daha yakın sonuçlar elde edilmeye başlandı. Walter Kohn DFT'ye yapmış olduğu bu katkıdan dolayı 1998 yılında kimya dalında Nobel ödülüne layık görüldü.

DFT'de temel değişken olarak elektron yoğunluğu kullanılır. DFT'de bir dış potansiyel ($V_{dış}$) içerisinde etkileşen elektron sisteminin elektronik yapısı, elektronik yük yoğunluğu ρ_r tarafından belirlenmektedir. Elektronlar arası etkileşimi yazarken çeşitli yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bu yaklaşımlardan “Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)” ve “Genel Gradyan Yaklaşımı (GGA)” en önemlileri arasındadır. LDA yaklaşımında etkileşim enerjileri tek tip (uniform) elektron gazının çözümlerinden alınarak kullanılır. LDA yaklaşımından daha hassas olan GGA yaklaşımında ise yerel yoğunluk haricinde yoğunluğun değişimi (gradyanı) de hesaba katılır. Bu tez çalışmasındaki hesaplamalar GGA yaklaşımı kullanılarak yapılmıştır.

Malzemelerin incelenmesi için ilk karşılaşılan problem çok elektronlu sistemlerin çözümlenmesidir. Az elektronlu sistemler için kolaylıkla çözülebilen Schrödinger denklemi çok sayıda elektronun varlığı ile karmaşık bir durum oluşturmaktadır. Bunun üstesinden gelmek için Born-Oppenheimer yaklaşımı ortaya atılmıştır. Bu bölümde öncelikle çok cisim problemi ve Born-Oppenheimer yaklaşımı anlatılacaktır. Daha sonra bu yaklaşımların eksikliğini gidermek amacıyla önerilen Hartree-Fock ve DFT'den bahsedilecek ve yukarıda kısaca bahsedilen DFT detaylı bir şekilde açıklanacaktır.

3.2. Çok Cisim Problemi

Fiziğin günümüzdeki en önemli problemlerinden bir tanesi atomlar, moleküller ve katılar gibi çok parçacıklı bir sistemin kesin olarak tanımlanması ve tam olarak çözümlenmesidir. Fizikte çok cisim problemi henüz tam olarak çözümlenmemiştir. Günümüze kadar Hidrojen atomlarının etkileşimi olan iki cisim problemi

çözömlenmiş fakat ikiden fazla çok cismin birbirleriyle etkileşimini kesin olarak çözümlenmiş değildir. Çok elektronlu bir sistemde serbestlik derecesi çok büyüktür. Bu yüzden Schrödinger denklemini çözümlmek çok zordur [107]. Sistemin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek ise karmaşıktır. Elektronlar ve çekirdekler tarafından oluşan bir sistem için zamana bağlı Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemde Ψ çok parçacıklı sistem için dalga fonksiyonu, E sistemin toplam enerjisi, \hat{H} ise Hamiltonyen operatörünü ifade etmektedir. Çekirdekler ve elektronların etkileşmesi sonucu oluşacak bir sistem için hamiltonyen operatörü Denklem 3.2'de olduğu gibi ifade edilir.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j^{N_i} \frac{\nabla_j^2}{M_j} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_i} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_i} \sum_{j \neq i}^{N_i} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Burada M_i çekirdeğin kütlesi, m_e elektronun kütlesini, $Z_{i,j}$ atom numarasını ifade etmektedir. $\vec{R}_{i,j}$ ile $\vec{r}_{i,j}$ simgeleri sırasıyla çekirdek ve elektronların konumlarını göstermektedir. Birinci ve ikinci terim; sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, dördüncü terim elektron ve çekirdek arasındaki Coulomb çekme etkileşimini, üçüncü ve beşinci terim ise sırasıyla elektronlar arasındaki ve çekirdekler arasındaki itme etkileşimlerini göstermektedir [91].

Denklem 3.2 atomik birimler (1 au = 0.529177, 1 Ryd = 13.605 eV, $\hbar = m_e = e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$) kullanılarak düzenlenirse;

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_j^{N_i} \frac{\nabla_j^2}{M_j} + \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_i} \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum_i^{N_i} \sum_{j \neq i}^{N_i} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.3)$$

formunu alır [107,108]. Yukarıda tanımlanmış olan sistem çok cisim problemi olarak bilinmektedir ve zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir;

$$H\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (3.4)$$

burada $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$ çok parçacıklı sistemin dalga fonksiyonunu gösterirken, E sistemin enerjisini göstermektedir. Bu problemi çözmek çok zordur. Bu problemi çözümlenebilmek için çeşitli yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bu yaklaşımlardan bir tanesi katıhal fiziği ve atom fiziğinde yaygın olarak kullanılmakta olan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşım çekirdeklerin ve elektronların hareketlerini ayrı ayrı inceleyen bir yaklaşımdır [91,100,109].

3.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born ve Oppenheimer tarafından önerilen bu yaklaşım, çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan bir yaklaşımdır ve günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Born-Oppenheimer yaklaşımı çekirdek ve elektronların hareketlerinin ayrı ayrı incelenmesini öneren bir yaklaşımdır. Çekirdeğin kütlelerinin

elektronun kütlesinden yaklaşık olarak 1836,1 kat daha büyük olduğu bilinmektedir. Bu yaklaşıma göre; çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesiyle karşılaştırıldığında çok büyük olmasından dolayı çekirdekler elektronlara göre çok daha yavaş hareket ederler. Bu yüzden çekirdekleri hareketsiz olarak düşünebiliriz ve elektronları ise duran çekirdekler etrafında hareket ettiğini düşünebiliriz. Dolayısıyla çekirdeklerin kinetik enerjisini ihmal edebiliriz. Ayrıca çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşimlerini de bir sabit olarak düşünebiliriz. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre dalga fonksiyonu;

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})\chi(\{\vec{R}_j\}) \quad (3.5)$$

şeklinde yazılır [110]. Burada $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$ elektronik dalga fonksiyonunu $\chi(\{\vec{R}_j\})$ ise nükleer dalga fonksiyonunu göstermektedir. $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$ 'nin parametrik bağımlılığı, çekirdeklerin tek düzende sabit tutulan ve taban durumunda olan elektronların bu potansiyel içinde hareket ettiğini ifade eder [110]. Denklem 3.3 çekirdeklerin kinetik enerjisinin ihmal edilmesi (ikinci terim) ve çekirdek-çekirdek etkileşiminin (5. terim) sabit olarak alınması ile yeniden düzenlenirse;

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_i} \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3.6)$$

formunu alır [107,111]. Bu denklemde \hat{T} kinetik enerjiyi, \hat{V}_{ee} elektronlar arasındaki etkileşim potansiyeli, \hat{V}_{Ne} ise çekirdek konfigürasyonunun elektronlar üzerine etki ettirmiş olduğu dış potansiyeli göstermektedir. Ayrıca bu potansiyeli $\hat{V}_{dış}$ olarak da göstereceğiz [107]. Burada elektronik Hamiltoniyeni de içine alan Schrödinger denkleminin çözümü aşağıdaki denklem ile verilir [110].

$$\hat{H} \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E_e\{\vec{R}_j\} \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (3.7)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı günümüzde yaygın olarak kullanılmasına rağmen elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığı durumlarda geçerli değildir. Örneğin uyarılmış moleküllerde çekirdek çok hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda algılayamaz, bundan dolayı çekirdek ile elektronun hareketi birbirinden ayırt edilemez. Dolayısıyla bu durumlarda Born-Oppenheimer yaklaşımı geçerli olmaz [100,110,112]. Born-Oppenheimer yaklaşımının en önemli avantajlarından bir tanesi toplam dalgayı minimum yapabilen bir dalga kullanmasıdır. Denklem 3.7'de tanımlanmış olan elektronik yapı çözümü için çok sayıda yaklaşım kullanılmaktadır. Bu yaklaşımlardan iki tanesi dalga fonksiyonu yaklaşımı ve yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımlarıdır. Bu iki yaklaşımda çok parçacık Schrödinger denklemini tek parçacık denklemine indirgeyerek çözüme gidilir. Dalga fonksiyonu yaklaşımında temel değişken olarak dalga fonksiyonu kullanılırken, yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımda temel değişken olarak elektron yoğunluğu kullanılmaktadır. Dalga fonksiyonu yaklaşımında iki temel teorem vardır. Bunlar Hartree ve Hartree-Fock teoremleridir [107].

3.4. Hartree Yaklaşımı

Katının içerisinde bulunan elektronların davranışlarını tam olarak açıklayabilmek için sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonu hesaplanmalıdır. Sistemin Hamiltoniyeni tek parçacıklı hale indirgenmesine rağmen hala çözüme kesin olarak ulaşamamıştır. Hartree 1928 yılında öz uyumlu alan yöntemi (self-consistent field) ile bu çözümü kesin olarak açıklayabilmeyi amaçladı [113,114]. Bu yöntemle göre çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonları tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabilir. Bu durumda dalga fonksiyonu;

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots, \vec{r}_N) = \Pi \quad (3.8)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilebilir [100]. Burada i. elektrona etki eden potansiyel ifadesi;

$$V_i(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{iyon}(\vec{r}) \quad (3.10)$$

denklemleri ile verilir [100]. Burada $V_{iyon}(\vec{r})$ iyon potansiyelini, $V_H(\vec{r})$ Hartree potansiyelini göstermektedir. Denklem 3.8'den iyon ve Hartree potansiyelleri;

$$V_{iyon}(\vec{r}) = - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} \quad (3.11)$$

$$V_H(\vec{r}) = - \int \frac{r(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.12)$$

denklemleri ile ifade edilir [100]. i. elektrona etki eden Hartree potansiyelindeki yoğunluk ifadesi;

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (3.13)$$

şeklinde verilir [100]. Hamiltoniyen ise;

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (3.14)$$

biçiminde ifade edilirse bunun Denklem 3.9 ile alınan ve beklenen değerini minimum yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir [100]. Hartree denklemi Denklem 3.15'te olduğu gibi ifade edilebilir [100].

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_i(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_{i \neq j} \int \frac{|\Psi_i(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r}' = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.15)$$

Sistemin dalga fonksiyonunu elde edebilmek için Hartree yaklaşımı Denklem 3.9 ile birlikte öz uyumlu olarak çözülür. Hartree yaklaşımı değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini hesaba katmadığı için çok fazla tercih edilen bir yaklaşım değildir [115]. Denklem 3.9'da yapılan yaklaşımda elektronik sistemdeki elektronların birbirlerinden bağımsız olarak hareket ettiği düşünülmüştür. Ayrıca her bir elektronun diğer elektronların ortalama alanı ile etkileştiği düşünülmüştür. Bu düşünce tam olarak doğru değildir. Çünkü Colulomb etkileşmelerinden dolayı elektronların hareketleri birbirlerine bağlıdır. Ayrıca Hartree teorisi Pauli dışarlama ilkesini de sağlamamaktadır. Çünkü Pauli dışarlama ilkesine göre aynı kuantum sayısına sahip iki elektron bulunmaz. Denklem 3.9'da dalga fonksiyonu tek tek elektronların dalga fonksiyonunun çarpımı şeklinde yazılması ile elde edilmiştir ve herhangi iki elektronun yerdeğiştirmesiyle simetrik kalacağını belirtmektedir. Fakat Pauli dışarlama ilkesine göre dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Yani Hartree metodu Pauli dışarlama ilkesini sağlamamaktadır. Bu da Hartree metodunun çok büyük bir eksikliğidir. Bu eksiklik Hartree-Fock metodu ile giderilmeye çalışılmıştır.

3.5. Hartree-Fock Yaklaşımı

1930 yılında Fock ve Slater yapmış oldukları çalışmalarla Hartree teorisinin Pauli dışarlama ilkesini sağlamama eksikliğini gidermişlerdir. Hartree-Fock (HF) yaklaşımı birbirleriyle etkileşmeyen elektron orbitallerine karşılık gelen dalga fonksiyonlarını temsil etmek için kullanılan bir yaklaşımdır. Elektronlardan oluşan bir sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışarlama ilkesi gereği, bu sistemdeki iki elektronun birbirleriyle yer değiştirmesi altında antisimetrik olmalıdır [100,114-116].

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (3.16)$$

Denklem 3.16'yı sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinanı ile verilir. Bu determinant;

$$\begin{aligned} \Psi_{HF} = \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) &= \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\Psi_1(\vec{x}_1)\Psi_2(\vec{x}_2)\Psi_3(\vec{x}_3) \dots \Psi_N(\vec{x}_N)] \end{aligned} \quad (3.17)$$

eşitliği ile verilir [117,118]. Bu determinant da iki satır veya sütun birbirleriyle yer değiştirmesi ile determinantın işareti değişir. Bu yüzden Hartree yaklaşımın açıklayamadığı antisimetriklik şartı sağlanmış olur [118]. Bu yaklaşımın tek elektron dalga fonksiyonu içeren Denklem 3.17'ye benzer bir Slater determinanı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanması en önemli özellikleri arasındadır. Fakat Hartree-Fock yaklaşımı elektronlar arasındaki etkileşimi dikkate almamıştır. Bu durum Hartree-Fock yaklaşımının önemli bir eksikliğidir. Çünkü incelenecek sistemde elektronlar arasında da Coulomb itme

etkileşimi vardır. Ayrıca bu yaklaşım bağ oluşumu ve kırılmasını açıklamada da başarısız kalmıştır. Hartree-Fock yaklaşımının bu başarısızlıklarından dolayı elektronik sistemlerin tanımlanması, dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu kullanılarak yapılır [107,118].

3.6. Yoğunluk Fonksiyonel Teori

Çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini belirlemek için kullanılan en önemli yaklaşım olarak bilinen DFT'nin temelleri 1927 yılında Thomas ve Fermi'nin yapmış olduğu çalışmalar ile atılmıştır. Bu teori 1964 yılında Hohenberg-Kohn ve onun devamı olarak 1965 yılında Kohn-Sham'ın yapmış olduğu çalışmalar ile geliştirilmiştir. DFT'nin temel önerisi çok parçacıklı dalga fonksiyonunu tanımlamaksızın, yoğunlukların yardımı ile Fermiyonların etkileştiği bir sistemi tanımlamaktır. Ayrıca DFT incelenen malzemenin taban durumu özelliklerinin belirlenmesinde oldukça başarılı bir yöntemdir [109,116,118]. Bu bölümde DFT detaylı bir şekilde incelenecektir.

3.6.1. Thomas-Fermi teorisi

1927 yılında Thomas ve Fermi (TF) tarafından öne sürülen bu teoremin ana düşüncesi sistemin temel durum özelliklerini belirleyebilmek için temel değişken olarak çok elektron dalga fonksiyonu yerine $\rho(\vec{r})$ elektronik yük yoğunluğunu kullanmasıdır [91,110,114]. Bu teori çok elektronlu sistemin çözümünü yapan DFT'nin ilk teorisi olarak bilinmektedir [91]. Elektronik yapı hesaplamaları için yeteri derecede hassas olmamasına rağmen DFT'nin hangi temeller üzerine kurulduğunu ve sistemin nasıl işlediğini açıklayan bir teoredir. Thomas ve Fermi elektronlar arasındaki değiş-tokuş etkileşimlerini ihmal etmişlerdir. Bu eksikliği 1930 yılında Dirac yapmış olduğu çalışmalarla gidermiştir [110]. TF teorisinde elektronlar bağımsız parçacıklar olarak düşünülmüştür. Thomas ve Fermi toplam enerji fonksiyoneli, homojen birbirleriyle etkileşmeyen elektron gazından elde edilmiştir [91]. TF enerjisi yoğunluğun fonksiyoneli olarak;

$$E^{TF}(\rho(r)) = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + A_k \int (\rho(r))^{5/3} dr + \int \rho(r) V(r) dr \quad (3.18)$$

denklemleri ile ifade edilir [100]. Denklem 3.18'de birinci terim elektronik sistemin toplam enerjisini oluşturan elektronlar arasındaki etkileşimi ifade etmektedir. Bu etkileşime elektrostatik enerjilerden kaynaklanmaktadır [100,110,119].

$$E^{TF}(\rho(r)) = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (3.19)$$

Denklem 3.18'de ikinci terim ($A_k \int \rho^{5/3}(r)$) ise kinetik enerji değerini göstermektedir. Şimdi bu terimin nasıl elde edildiğini açıklamaya çalışalım. Elektronik sistemin toplam enerjisi;

$$T(\rho(r)) = \int t(\rho(r)) dr \quad (3.20)$$

denklemleri ile verilir. Burada $t(\rho(r))$ eşitliği, $\rho(r)$ yoğunluğuna sahip etkileşmeyen elektronik sistemin kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli göstermektedir. Eğer $\rho(r)$ uzayda mümkün olduğunca yavaş değişirse, başka bir ifadeyle r konumunda bulunan elektron kendini $\rho(r)$ yoğunluklu homojen bir ortamda hissederse, yapılmış olan bu yaklaşım iyi bir yaklaşımdır [91,110]. Homojen elektron gazı için kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli;

$$t(\rho(r)) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{\hbar^2 k^2}{2m} dk \quad (3.21)$$

denklemleri ile ifade edilir [91]. Fermi dalgı vektörü;

$$k_F = [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3} \quad (3.22)$$

denklemleri ile ifade edilir. Buradan;

$$A_k = \frac{3}{10m} \hbar^2 (3\pi^2)^{2/3} \quad (3.23)$$

eşitliği elde edilir. Burada Kinetik enerji fonksiyonu;

$$T(\rho(r)) = A_k \int (\rho(r))^{5/3} dr \quad (3.24)$$

denklemleri ile ifade edilmektedir [91]. Denklem 3.18 ile verilen elektronik sistemin son terimi ise elektron ve iyonlar arasındaki elektrostatik çekim enerjisini göstermektedir. Denklem 3.18'de verilen eşitliğinin son terimindeki iyonlar arasındaki Coulomb etkileşmesi;

$$V(r) = - \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|r - R_k|} \quad (3.25)$$

denklemleri ile ifade edilir [91]. Elektronik sistemde elektron sayısının sabit olduğu varsayıldığından;

$$N = \int \rho(r) dr \quad (3.26)$$

eşitliği de hesaba katıldığında $E[\rho]$ fonksiyoneli minimize etmek için varyasyon metodu kullanılır.

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (3.27)$$

Varyasyon alınırsa;

$$\frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{5}{3} A_k (\rho(r))^{\frac{2}{3}} + V_{ext} - \mu = 0 \quad (3.28)$$

TF denklemi elde edilir. TF yaklaşımı çok elektronlu sistemi; dalga fonksiyonu metodu ile çözmeye çalışan önemli bir teorem olmasına rağmen, bu teoremin doğruluğu sınırlıdır. Çünkü TF yaklaşımı değiş-tokuş etkileşimini hesaba katmamıştır. TF yaklaşımının bu eksikliğini 1930 yılında Dirac yapmış olduğu çalışma ile gidermiştir. Dirac'ın yapmış olduğu değişiklikle elektronik sistemin toplam enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak Thomas-Fermi-Dirac denklemi ile verilir. Bu denklem;

$$E^{TFD}(\rho(r)) = E(\rho(r)) - \frac{3}{4} A_l \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (3.29)$$

ifadesi ile elde edilir [91,120]. Denklem 3.29 ifadesinde eşitliğin sağ tarafındaki ikinci terimde A_l pozitif bir tamsayıyı göstermek üzere Dirac değişim terimini göstermektedir.

3.6.2. Hohenberg ve Kohn teoremleri

1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından açıklanan bu teori DFT'nin temeli olarak bilinmektedir [105]. Yapmış olduğu bu çalışmalardan dolayı Walter Kohn 1998 yılında Kimya dalında Nobel ödülüne layık görüldü. Hohenberg ve Kohn bir $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli altında etkileşim halinde bulunan elektron gazının temel durumunu yük yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak açıklamışlardır. Toplam enerji fonksiyonunun en küçük enerji değeri sistemin temel durum enerjisine karşılık gelir [91]. Hohenberg ve Kohn DFT'yi iki teorem ile açıkladılar. Birinci Hohenberg-Kohn teoremi; $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli altında etkileşen bir sistem için, $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli yerine temel değişken olarak $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun kabul edilebileceğini açıklar. $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu ifadesine bir sabit eklenerek $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli belirlenir.

Yani birinci Hohenberg-Kohn teoremine göre dış potansiyel elektron yoğunluğu ile belirlenebilir [91]. İkinci Hohenberg Teoremi ise; enerji varyasyon ilkesine dayanmaktadır. Bu teoreme göre elektron yoğunluğuna bağlı enerji fonksiyoneli ($E(\rho)$) yardımıyla taban durumu enerjisi ve yoğunluğunu belirlemenin mümkün olduğunu açıklamaktadır [107]. İncelenecek herhangi bir sistemin Hamiltoniyeni, uzaydaki çekirdeğin konumu (R_j), çekirdeğin yükü (Z_j) ve elektron sayısı (N_e) ile tanımlanır. M çekirdek ve N_e elektrondan oluşan bir sistem için atomik birimler ($\hbar = m_e = e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$) cinsinden Hamiltoniyen ifadesi;

$$H = H_{el} + H_{çek} \quad (3.30)$$

olarak yazılır. Burada H_{el} ifadesi;

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.31)$$

denklemleri ile verilir. $H_{çek}$ ifadesi ise;

$$H_{çek} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \frac{1}{M_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{j>k}^{N_e} \frac{Z_j Z_k}{R_{jk}} \quad (3.32)$$

denklemleri ile verilir [91,116]. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre çekirdek elektronlar ile karşılaştırıldığında çok yavaş hareket etmektedir ve dolayısıyla çekirdekler hareketsiz olarak düşünülebilirdi (bkz Bölüm 3.3). Eğer Born-Oppenheimer yaklaşımı dikkate alınarak çekirdekler hareketsiz olarak düşünülürse yani kinetik enerjileri sıfır olarak alınır ve çekirdek-çekirdek etkileşimlerinden kaynaklı potansiyel enerjisi birer sabit olarak düşünülürse; Denklem 3.30'da verilen Hamiltoniyen ifadesi sadece elektronik hamiltoniyene (H_{el}) indirgenir.

Bu yüzden sistemin çözümü sadece elektronik dalga fonksiyonun çözümüdür.

$$H_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (3.33)$$

Bu yaklaşım ile sistemin toplam enerjisi;

$$E_{tot} = E_{el} + E_{çek} \quad (3.34)$$

denklemleri ile verilir. Burada $E_{çek}$ bir sabit olarak düşünülebilir. Hamiltoniyen ile ilişkilendirilen üç önemli özellik bulunmaktadır;

1. Elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ sistemde bulunan parçacıkların toplam sayısına normalize edilir.

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \quad (3.35)$$

2. $\rho(\vec{r})$ iyon merkezinde maksimumdur.

3. $\rho(\vec{r})$; çekirdek yükü (\vec{R}_j) ve çekirdek yükleri (Z_j) hakkında bilgi içerir.

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \bar{\rho}(\vec{r}_j)|_{\vec{r}_j=0} = -2Z_j \bar{\rho}(0) \quad (3.36)$$

Burada \vec{r}_j , j indisi ile belirtilmiş iyon korlarından olan radyal uzaklığı belirtmektedir. $\bar{\rho}(\vec{r}_j)$ aynı iyon çevresindeki yük yoğunluğunun küresel ortalamasını göstermektedir [91,116]. Elektron yük yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ tüm sistemin özelliklerini belirlemek için kullanılabilir. Temel durumda $\rho(\vec{r})$ ifadesi;

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= N_e \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \\ &= \langle \psi | \psi_{el}^*(\vec{r}) \psi_{el}(\vec{r}) | \psi \rangle \end{aligned} \quad (3.37)$$

denklemleri ile tanımlanır [91]. Bir V_{ext} dış potansiyeli ve Columb etkileşimi altındaki bir elektron gazı dikkate alınır ve taban durumun dejenere olmadığı düşünülürse, böyle bir sistemin Hamiltoniyeni;

$$H = T + V_{ext} + V_{ee} \quad (3.38)$$

olarak yazılabilir. Burada T kinetik enerji ifadesi, V_{ext} dış potansiyel ve V_{ee} elektron-elektron arası etkileşim potansiyelini göstermektedir ve aşağıdaki eşitliklerle tanımlanırlar.

$$T = \frac{1}{2} \int \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.39)$$

$$V_{ext} = \int V_{ext}(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.40)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}) \psi(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.41)$$

ψ_e temel durumu için elektronik yoğunluğu ifadesi;

$$\rho(\vec{r}) \equiv \langle \psi_e | \psi_e \rangle \quad (3.42)$$

denklemleri ile verilir. Denklem 3.42 ifadesinde tanımlanan yoğunluk ise dış potansiyel (V_{ext}) bağılıdır. Bu durumda kinetik enerji ve etkileşim enerjileri $\rho(\vec{r})$ 'nin fonksiyonelleridir. Bu fonksiyonel;

$$F[\rho(\vec{r})] \equiv \langle \psi_e | T + V_{ee} | \psi_e \rangle \quad (3.43)$$

denklemleri ile ifade edilir [111]. $F[\rho(\vec{r})]$, keyfi sayıda parçacık ve herhangi bir dış potansiyel için geçerli olan evrensel bir fonksiyoneldir. Bunun yardımıyla verilmiş bir dış potansiyel (V_{ext}) için enerji fonksiyoneli tanımlanabilir.

Bu fonksiyonel;

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.44)$$

denklemleri ile verilir. Denklem 3.44'ten yararlanılarak toplam enerjiyi ve taban durum yoğunluğunu belirlemek mümkündür.

3.6.3. Kohn-Sham denklemleri

Hohenberg-Kohn teoremlerinin elektronik sistemin taban durum enerjisi yoğunluğunun bir fonksiyoneli olduğu Denklem 3.44'ten açıkça görülmektedir. Ayrıca Hohenberg-Kohn teoremleri taban durumu enerjisini hesaplayabilmek için $F[\rho(\vec{r})]$ gibi bir fonksiyonel olması gerektiğini söyler. Fakat Hohenberg-Kohn teoremi $F[\rho(\vec{r})]$ fonksiyonelinin açık ifadesinin nasıl olduğunu tam olarak ifade etmemektedir. Kohn-Sham bu fonksiyonelin açık ifadesini açıkladı. Bu fonksiyonel;

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.45)$$

denklemleri ile ifade edilir [107]. Burada $T_0[\rho(\vec{r})]$ etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisini ifade etmektedir, $E_H[\rho(\vec{r})]$ elektron-elektron etkileşme enerjisini ve $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ ifadesi ise değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini ifade etmektedir. $T_0[\rho(\vec{r})]$ ve $E_H[\rho(\vec{r})]$ ifadelerinin açık şekli ifade edilmiştir. Fakat $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ ifadesi tam olarak bilinmemektedir. $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ ifadesi LDA ve GGA gibi yaklaşımlarla belirlenmektedir. $T_0[\rho(\vec{r})]$ ve $E_H[\rho(\vec{r})]$ ifadesi;

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (3.46)$$

$$T_0[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (3.47)$$

denklemleri ile verilmektedir. Ayrıca $\rho(\vec{r})$ ifadesi;

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.48)$$

denklemleri ile ifade edilir. Taban durum için Kohn-Sham'ın önermiş olduğu $F[\rho(\vec{r})]$ fonksiyoneli Denklem 3.44 ifadesindeki Hohenberg-Kohn Enerji fonksiyonelinde yerine yazılırsa;

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.49)$$

denklemleri elde edilir. Denklem 3.46 ifadesi Denklem 3.49 ifadesinde yerine yazılırsa;

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.50)$$

denklemleri elde edilir. $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğuna sahip tek parçacık deneme potansiyeli (V_{den}) tanımlayalım.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\Psi_j(\vec{r})|^2 \quad (3.51)$$

Burada $\Psi_j(\vec{r})$ aşağıdaki denklemde tanımlanmış olan Schrödinger eşitliğini sağlayan, birbirleriyle etkileşmediğini kabul ettiğimiz elektronların dalga fonksiyonlarıdır.

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(\vec{r}) \right] \Psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \Psi_j(\vec{r}) \quad (3.52)$$

Bu eşitliğin çözümü;

$$\begin{aligned} \sum_j \varepsilon_j &= \sum_j \left[\Psi_j(\vec{r}), \left(\frac{-\eta^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(\vec{r}) \right) \Psi_j(\vec{r}) \right] \\ &= T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_{den}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.53)$$

denklemleri ile yapılabilir. Bu işlemlerden sonra Denklem 3.50 düzenlenirse;

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= \sum_j \varepsilon_j - \int V_{den}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int V_{dis}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &+ \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (3.54)$$

denklemleri elde edilir. Bu ifade için $\rho(\vec{r})$ ifadesini $V_{den}(\vec{r})$ ifadesinin fonksiyonu kabul edip ya da tam tersi olarak $V_{den}(\vec{r})$ ifadesini $\rho(\vec{r})$ ifadesinin bir fonksiyonu kabul ederek bu ifadeyi minimize etmemiz gerekir. Eğer $\rho(\vec{r})$ 'ye bağlı bir döngü olarak $E[\rho(\vec{r})]$ ifadesini minimum yapacak bir $V_{den}(\vec{r})$ ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\begin{aligned} V_{den}(\vec{r}) &= V_{dis}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + sbt \\ &= V_{KS}(\vec{r}) + sbt \end{aligned} \quad (3.55)$$

Burada $V_{KS}(\vec{r})$, Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve aşağıdaki denklemde olduğu gibi ifade edilir [106];

$$\begin{aligned} V_{KS}(\vec{r}) &= V_{dis}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \\ &= V_{dis}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (3.56)$$

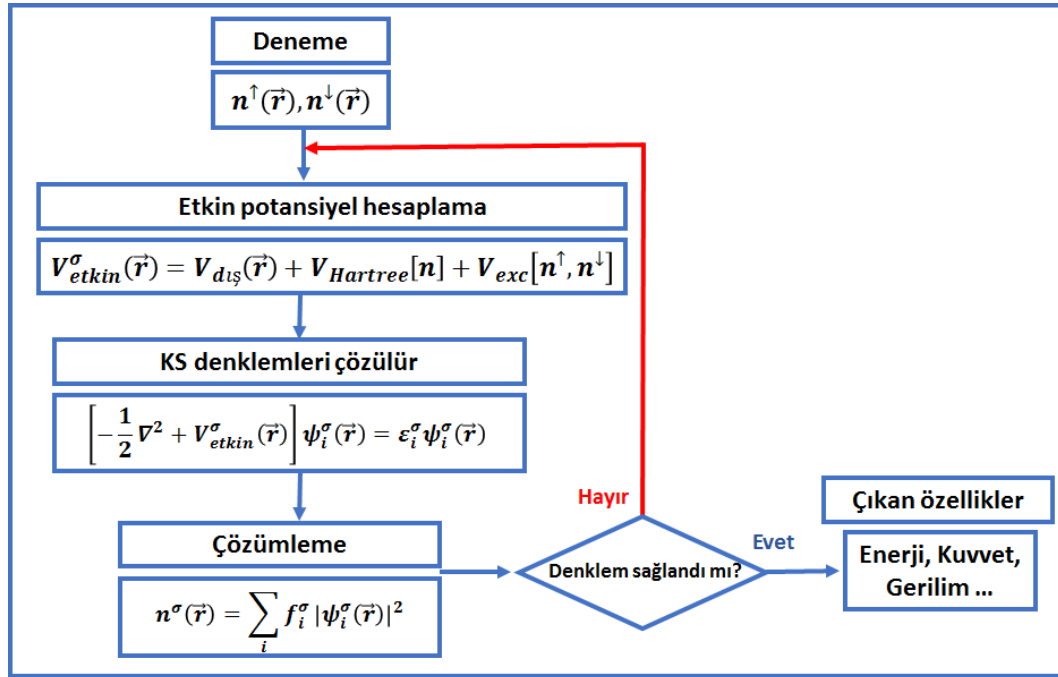
Buradaki $V_H(\vec{r})$, Hartree enerjisini ifade etmektedir ve Coulomb potansiyeline eşdeğerdir. $V_H(\vec{r})$ ifadesi;

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' \quad (3.57)$$

denklemleri ile tanımlanır. $V_{XC}(\vec{r})$ ifadesi ise;

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (3.58)$$

denklemleri ile tanımlanır ve tek elektron değiş-tokuş potansiyeli olarak bilinir.



Şekil 3.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış şeması.

Denklem 3.51 ve Denklem 3.52 ifadeleri sırasıyla, temel hal durumunu temsil edecek şekilde aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right] \Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \Psi_j(\vec{r}) \quad (3.59)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\Psi_j(\vec{r})|^2. \quad (3.60)$$

Bu denklemler kendini doğrulayarak da çözülebilmektedir. Bu sebepten dolayı bu denklemlere “kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri” adı verilir. Bu doğrulama işlemi Şekil 3.1.’de verilmiş olan algoritma diyagramındaki sıra ile yapılır [89].

3.6.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Denklem 3.44 ifadesinde görüldüğü gibi, Hohenberg-Kohn teoremleri taban durumu enerjisini hesaplayabilmek için $F[\rho(\vec{r})]$ gibi bir fonksiyonel olması gerektiğini söyler. Fakat $F[\rho(\vec{r})]$ fonksiyonelinin açık ifadesinin nasıl olduğunu tam olarak ifade etmediğini belirtmiştik (bkz. Bölüm 3.6.2). Kohn-Sham yaklaşımı ile bu fonksiyonelin açık ifadesi açıklandı. Fakat Kohn-Sham yaklaşımları Denklem 3.45’te belirtilen $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ ifadesini tam olarak açıklamamıştır. $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ ifadesi LDA ile belirlenebilmektedir. Bu yaklaşıma göre değiş-tokuş enerjisi, $\rho(\vec{r})$ yerel yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazına eşit olur. Değiş-tokuş enerjisi;

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.61)$$

denklemini ile ifade edilmektedir [111]. Burada $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r}))$ ifadesi, $\rho(\vec{r})$ yoğunluğundaki homojen elektron gazının parçacık başına değiş-tokuş enerjisini ifade etmektedir.

Potansiyel ifadesi ise;

$$v_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.62)$$

denklemleri ile verilir. Böylelikle Kohn-Sham eşitliği LDA yaklaşımı ile birlikte aşağıdaki denklem ile verilir.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}^{LDA} \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (3.63)$$

Tanımlanmış olan $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r}))$ fonksiyonu iki kısımdan oluşmaktadır.

$$\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X^{hom}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C^{hom}(\rho(\vec{r})) \quad (3.64)$$

Değiş-tokuş kısmı Thomas-Fermi-Dirac tarafından verilmiştir. Bu fonksiyonel aşağıdaki denklem ile verilmiştir.

$$\varepsilon_X^{hom}(\rho(\vec{r})) = -\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho(\vec{r}))^{\frac{1}{3}} \quad (3.65)$$

Korelasyon kısmı içinde değerler bulunmaktadır [111,121]. LDA yaklaşımı, katıhal fiziğinde, band yapılarını hesaplamak için çok sık kullanılan bir yaklaşımdır. Örgü sabiti, Bulk modülü bağ enerjileri gibi temel durum özellikleri bu yaklaşımla çok iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. Genellikle LDA yaklaşımı bağ enerji değerini ve Bulk modülü değerini deneysel sonuçlardan daha büyük vermektedir. Örgü sabitlerini ise deneysel değerlerden küçük olarak vermektedir. LDA yaklaşımı homojen olan sistemlerde çok iyi sonuçlar vermektedir. Fakat homojen olmayan sistemler için fazla tercih edilmemektedir.

3.6.5. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Elektron yoğunluğunun homojen olmadığı durumlarda GGA yaklaşımı kullanılmaktadır. Bu yüzden $\rho(\vec{r})$ yoğunluğu sistemin her yerinde farklılık göstermektedir. Bu yüzden LDA yaklaşımında kullanılan elektronik yük yoğunluğuna ek olarak bu yoğunluğun gradyentini de hesaba katmak gerekir. GGA yaklaşımı her zaman LDA yaklaşımından iyi sonuçlar vermez, ama bir çok sistem için özellikle de toplam enerji ve bağ uzunluklarını daha iyi tahmin etmektedir. GGA yaklaşımı için değiş-tokuş enerjisi;

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int F_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (3.66)$$

denklemleri ile verilir [111]. Denklem 3.66'da belirtilmiş olan F_{XC} boyutsuz bir ifadedir. Günümüzde birçok GGA fonksiyoneli kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak; Becke-Perdew (BP), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew ve Wang (PvW), Perdew ve Vosko (PV), Perdew-Becke-Ernzerkof (PBE) verilebilir. GGA yaklaşımı için değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi LDA yaklaşımının üzerine bir F_{XC} faktörü eklenerek belirtilmektedir. Bu enerji;

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r})) F_{XC}(r_s, s) d\vec{r} \quad (3.67)$$

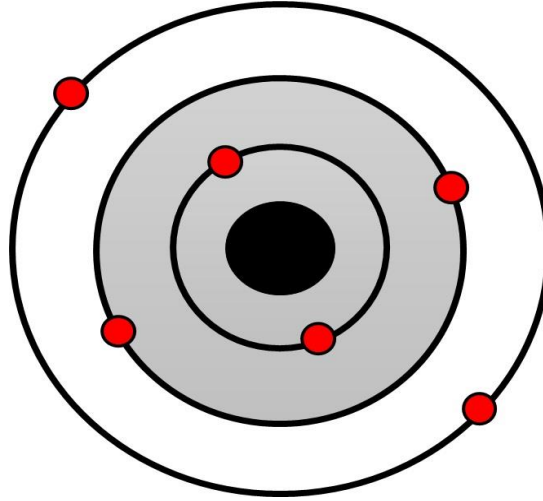
denklemleri ile verilir [111]. Burada $s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho|}{2k_f \rho}$ boyutsuz yoğunluk gradyentini göstermektedir. $k_s = \left(\frac{4k_f}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$ ve $k_f = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$ olarak verilir. GGA yaklaşımı ile toplam enerji, denge uzaklıkları, bağlanma enerjileri, bağ uzunlukları ve açıları gibi birçok özelliği belirlemek mümkündür. Özellikle 4d ve 5d geçiş metalleri için hesaplama yapılacaksa LDA yaklaşımına göre çok iyi sonuçlar vermektedir.

3.6.6. Sanal (Pseudo) potansiyel metodu

Pseudopotansiyel metodunun temeli 1966 yılında Harrison'un yapmış olduğu çalışmalara dayanmaktadır [122]. Bu bölümde pseudopotansiyel metodu kısaca anlatılacak ve ayrıca bu metod için önemli olan birkaç özellikten bahsedilecektir [89,123,124]. Bir atom, çekirdek, değerlik (valans) ve kor elektronları olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Kor elektronları çekirdeğe sıkı bir şekilde bağlanmıştır. Ayrıca kor elektronları kimyasal etkileşimlerden etkilenmezler. Değerlik elektronları ise kimyasal bağların oluşmasında ve malzemelerin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynarlar. Kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir ve çekirdek bölgesine yakın bir bölgede bulunmaktadırlar. Örneğin $1s^2 2s^2 2p^2$ elektronik dizilimine sahip karbon atomunu düşünelim, Karbon atomunda $1s^2$ ve $2s^2$ yörüngelerindeki elektronlar kor elektronlarıdır [89]. Değerlik elektronları ise çekirdek bölgesinden uzakta bulunmaktadır. Ayrıca değerlik elektronları çekirdek ve kor elektronlarının oluşturmuş olduğu bir alanda hareket etmektedirler. Şekil 3.2.'de bir atoma ait çekirdek, kor ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir sistemin şematik gösterimi verilmiştir. Şimdi biz, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş olan ve şematik olarak Şekil 3.2.'de gösterilmiş olan bir sistem düşünelim. Bu şekilde verilen bir sistem için değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile kor elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olsun. Yukarıda bahsedildiği gibi pseudopotansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları rol oynar, iyon korları hiç bir rol oynamaz [89]. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirleyebilmek için;

$$H\Psi = \epsilon\Psi \quad (3.68)$$

denkleminde verilen Schrödinger eşitliğinden yararlanabiliriz. Burada H Hamiltoniyeni göstermektedir ve bu Hamiltoniyen kinetik enerji (T) ile kor elektronlarından kaynaklanan V_A etkin potansiyelinin toplamıdır.



Şekil 3.2. Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom. Taralı bölge kor bölgesini göstermektedir.

Denklem 3.68'de bulunan Ψ dalga fonksiyonu ise, değerlik elektronlarından kaynaklanan ve etkisi az olan bir ϕ fonksiyonu ile, iyon korlarından kaynaklanan ϕ_c fonksiyonlarının toplamı şeklinde ifade edilebilir [89,123] ve bu denklem;

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.69)$$

eşitliği ile verilir. Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayıları Ψ ile ϕ_c 'nin ortogonal olmasını sağlayan normalizasyon sabitleridir [89] ve Denklem 3.38'de verilmiştir.

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (3.70)$$

Denklem 3.69 ve Denklem 3.70'ten yararlanılarak Denklem 3.68 yeniden düzenlenirse;

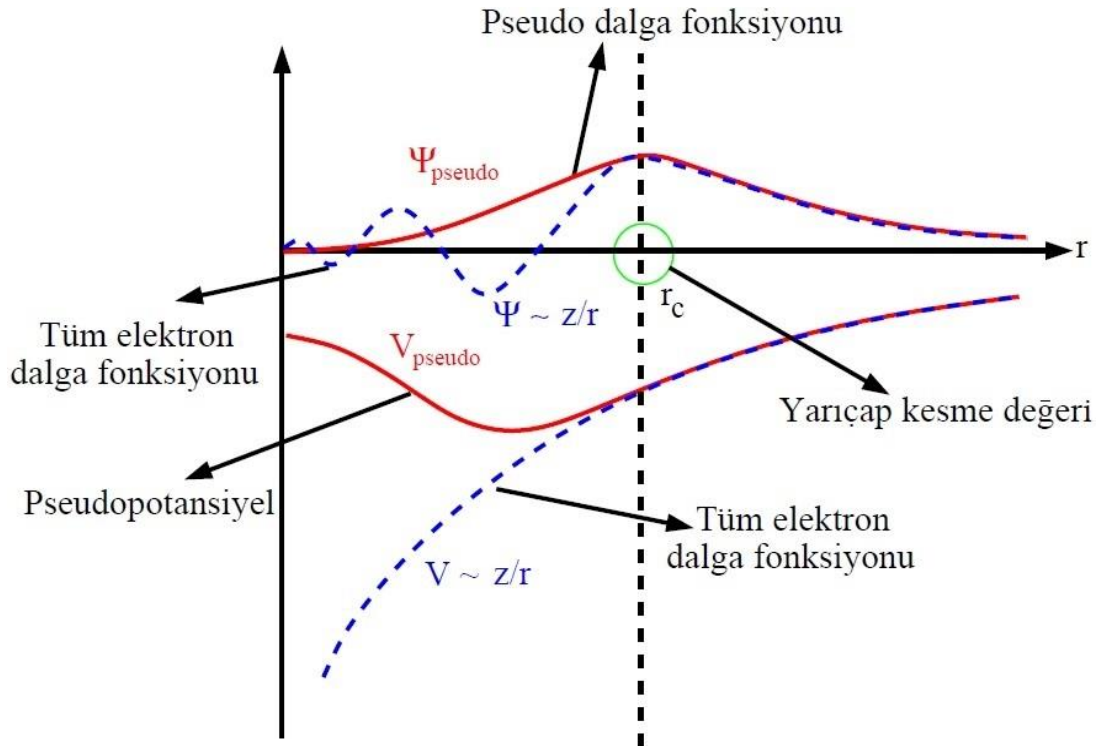
$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c | \phi_c \rangle \langle \phi_c | \phi) = \varepsilon \phi \quad (3.71)$$

denklemleri elde edilir. Denklem 3.71’de bulunan E_c ifadesi, kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Denklem 3.71’den yararlanılarak;

$$(H + V_R)\phi = \varepsilon\phi \quad (3.72)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon\phi \quad (3.73)$$

denklemleri yazılabilir [123]. Denklem 3.72’de tanımlanan V_R , itici bir potansiyel operatörünü ifade etmektedir [89].



Şekil 3.3. Sanal (pseudo) potansiyel ve sanal (pseudo) dalga fonksiyonunu göstermektedir. Ayrıca gerçek potansiyel V ile gerçek dalga fonksiyonu Ψ 'de görülmektedir. Şekildeki r_c kor bölgesinin yarıçapıdır. Dikkat edilirse kor bölgesi dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu çakışmaktadır.

Denklem 3.73'te bulunan V_{ps} potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar ve onlardan bağımsız olarak Artencik tarafından yapılan çalışmalar sonucunda tanımlanmış oldukları bir operatördür [123]. V_{ps} potansiyeli;

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.74)$$

denklemini ile ifade edilmektedir. V_{ps} potansiyeli itici bir potansiyel olan V_R ile etkin bir potansiyel olan V_A 'nın birbirleriyle yaptıkları etkileşmelerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan V_{ps} potansiyeli sanal potansiyel ve ϕ 'de sanal dalga fonksiyonu olarak bilinir [89]. Bu potansiyel kısa menzillidir ve Şekil 3.3.'ten de görüleceği gibi çabuk yakınsadığı için, dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir. Bu tez çalışmasında “Norm-Conserving” ve “Ultrasoft” pseudopotansiyeller kullanılmıştır.

3.7. Kohn-Sham Eşitliklerinin Momentum Uzayına Taşınması

Momentum uzayında, $(T + V_{ps})\phi = \epsilon\phi$ eşitliği;

$$(T + V_{ps})\phi_{q,n}(\vec{r}) = \epsilon_{q,n}\phi_{q,n}(\vec{r}) \quad (3.75)$$

denkleminde verildiği gibi yazılabilir. Buradaki \vec{r} , elektronların pozisyonunu; q , birinci Brillouin bölgesindeki elektronların dalga vektörlerini ve n ise enerji bandlarını göstermektedir. Kristal bir katı için V_{ps} sanal potansiyeli, $V_{ps} = V_{ps}(\vec{r})$ olacak şekilde yerel bir potansiyel olarak düşünülürse;

$$V_{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.76)$$

denklemin de olduğu gibi bir Fourier serisine açılabilir [89,99,124]. Denklem 3.76'da bulunan \vec{G} , ters örgü vektörüdür ve $V(\vec{G})$ ise V_{ps} 'nin Fourier katsayılarını temsil etmektedir [89]. Kohn-Sham denklemlerini sanal potansiyellerle çözmek, elektron dalga fonksiyonlarını bulmak için standart olan bir yaklaşımdır. Bu tezde yapılan çalışmalarda dalga fonksiyonları düzlem dalgaların lineer bir kombinasyonu olarak alındı. Bulunmaya çalışılan pseudopotansiyelle yakınsama, düzlem dalgaların sayısını düzenli bir şekilde artırarak sağlanabilir. N bandındaki, \vec{q} dalga vektörüne sahip bir elektron için düzlem dalga fonksiyonu;

$$\phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{N_0\Omega} \sum_{\vec{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} \quad (3.77)$$

denklemin de verildiği gibi yazılabilir. Burada $N_0\Omega$ ifadesi, kristalin hacmini ifade etmektedir. Elektronik dalga vektörü \vec{q} , Brillouin bölgesi boyunca aynı kalmaktadır. Seçtiğimiz düzlem dalgaların sayısı, kinetik enerjiden daha büyük bir durdurma enerjisini meydana getirecek şekilde olmalıdır. $\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{G})^2 \leq E_{kesme} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})$ ifadesi $\phi_{q,n}$ 'nin Fourier uzayındaki gösterim şeklidir [89]. Denklem 3.75 ve Denklem 3.76 eşitliklerini, Denklem 3.74'te yerine yazıp denklemi yeniden düzenlersek;

$$\sum_C A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{G})^2 + \sum_{\vec{G}'} V(\vec{G}') e^{i(\vec{G}',r)} - \varepsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} = 0 \quad (3.78)$$

denklemi elde edilir. Denklem 3.78 ifadesini bazı matematiksel işlemlerden yararlanarak düzenlersek;

$$\sum_C A_q(\vec{q} + \vec{G}) \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{G})^2 - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (3.79)$$

eşitliği elde edilir.

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{G})^2 - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \Big| = 0 \quad (3.80)$$

determinantının çözülmesiyle önemli sonuçlar elde edilir [89,99,102,123-126].

3.8. Fononlar ve Örgü Titreşimleri

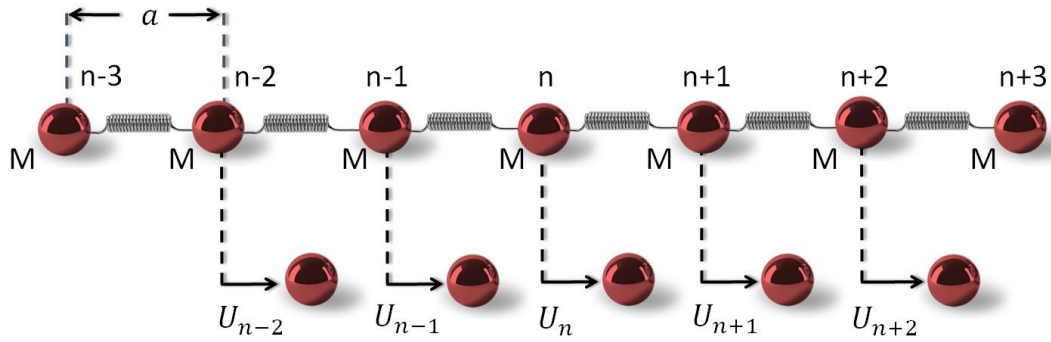
3.8.1. Fonon kavramı

Fonon elektromanyetik dalgalarındaki fotona benzer olarak örgü titreşimlerindeki kuantumlanmış enerji olayına verilen isimdir. Fononların titreşim özelliklerinin ve enerjilerinin incelenmesi malzemelerin birçok fiziksel özelliklerinin daha iyi anlaşılması için çok önemlidir. Özellikle ısı sığası, ısı iletimi, ısısız genleşme ve elektron-fonon etkileşimleri gibi özellikler için fononlar incelenmelidir [127]. Bu sebepten dolayı bu alanda son yıllarda ciddi çalışmalar yapılmıştır. Özellikle de süperiletkenliğin keşfi ile birlikte fonon çalışmaları ciddi bir ivme kazanmıştır.

Bir örgü dalgasının titreşim enerjisi $\hbar\omega$ ifadesi ile verilmektedir. Fononların enerjisi $\hbar\omega$ veya $\hbar\omega$ 'nın katları şeklinde değişir. Kristallerde oluşan elastik dalgalar fononlardan oluşur. Fononlar, Bose-Einstein istatistiğine uyarlar. Bu yüzden aynı enerji seviyesinde birden fazla fonon bulunabilir [89,90,127].

3.8.2. Tek atomlu örgü titreşimleri

Fonon dispersiyon bağıntısı denge konumunda bulunan atomların klasik hareket denkleminin çözülmesiyle elde edilir. Örgü, denge konumundayken Şekil 3.4.'te görülen m kütesine sahip her bir atom kendi bulunmuş olduğu örgü noktasında konumlanır. Eğer örgü titreşmeye başlarsa her atom denge konumu civarında küçük yer değiştirmeler yapar. Bu yer değiştirmeler, Şekil 3.4.'te görüldüğü gibi olacaktır.



Şekil 3.4. Denge durumundan küçük yer değiştirmeler yapan bir boyutta tek atomlu örgü.

Her bir atom için sadece en yakın komşularla etkileştiğini ve kuvvet sabitlerinin (α) aynı olduğu kabul edilirse, n . atomun $(n+1)$ 'inci atomla etkileşmesinden dolayı maruz kaldığı kuvvet Hooke yasasıyla;

$$F_{n-(n+1)} = -\alpha(U_n - U_{n+1}) \quad (3.81)$$

denklemin de olduğu gibi tanımlanır [89,125,126]. Benzer şekilde $(n-1)$ 'inci atomdan kaynaklanmış olan kuvvet;

$$F_{n-(n-1)} = -\alpha(U_n - U_{n-1}) \quad (3.82)$$

denklemini ile verilir. Bu sebepten dolayı n . atoma etki eden net kuvvet;

$$F = M \frac{d^2 U_n}{dt^2} = [-\alpha(U_n - U_{n+1})] + [-\alpha(U_n - U_{n-1})] \quad (3.83)$$

denklemini ile verilir. Bu örgüdeki atomlar özdeş olduğundan dolayı atomların aynı frekans ve genlikle titreştiklerini düşünürsek n . atomun yer değiştirmesi,

$$U_n = A e^{-i(qX_n - \omega t)} \quad (3.84)$$

denklemini ile verilir. X_n , n . atomun orijine olan uzaklığıdır ve $X_n = na$ olarak ifade edilmektedir. Bu yüzden, Denklem 3.82 eşitliğinden yararlanılarak Denklem 3.81

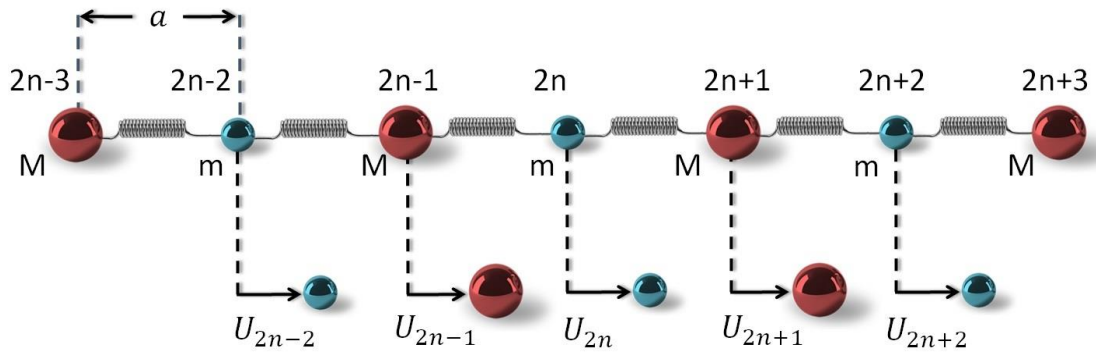
çözülürse, bir boyutta tek atomlu örgü için dispersiyon bağıntısı elde edilir. Bu denklem;

$$\omega^2 = \frac{4\alpha}{M} \sin^2 \frac{qa}{2} \quad (3.85)$$

eşitliği ile verilir [89,125,126].

3.8.3. İki atomlu örgü titreşimleri

M ve m ($M > m$) kütlelerine sahip iki atomlu kristal yapıdaki atomik düzlemlerin titreşim sonucu yerdeğişmesi Şekil 3.5.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Denge durumundan küçük yer değiştirmeler yapan bir boyutta iki atomlu örgü.

Örgü titreşmeye başladığı durumda, hareket denklemlerini bir boyutlu örgüye benzer şekilde çözümleriz. $(2n+1)$ 'inci atoma $(2n)$ ve $(2n+2)$ 'inci atomlarının etkisiyle oluşan toplam kuvvet;

$$M \frac{d^2 U_{2n+1}}{dt^2} = -\alpha(2U_{2n+1} - U_{2n} - U_{2n+2}) \quad (3.86)$$

denklemleri ile verilir. $(2n+2)$ 'inci atoma $(2n+1)$ ve $(2n+3)$ atomlarından dolayı etkiyen toplam kuvvet;

$$m \frac{d^2 U_{2n+2}}{dt^2} = -\alpha(2U_{2n+2} - U_{2n+1} - U_{2n+3}) \quad (3.87)$$

denklemleri ile verilir. Bu iki denklemin çözülmesiyle dispersiyon bağıntısı;

$$\omega^2 = \alpha \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \alpha \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 qa}{mM} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.88)$$

denklemleri ile verilir [89,125,126].

3.8.4. Akustik ve optik modlar

Denklem 3.88'den görüldüğü gibi dispersiyon bağıntısı, aradaki işaretin artı (+) veya eksi (-) olması durumuna göre iki kısımda incelenebilir. Aradaki işaretin negatif olması durumunda frekans azalma eğiliminde olur. Frekansı azaltacak eğilim gösteren mod "akustik mod" olarak tanımlanır. Akustik mod için dispersiyon bağıntısı Denklem 3.89'da olduğu gibi verilir [89,125,126].

$$\omega^2 = \alpha \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) - \alpha \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 qa}{mM} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.89)$$

Eğer Denklem 3.88'de verilen dispersiyon bağıntısında aradaki işaret pozitif olursa, frekans artma eğilimi gösterir. Frekansın artma eğilimi gösterdiği moda ise "optik mod" denir. Dispersiyon bağıntısı optik mod için;

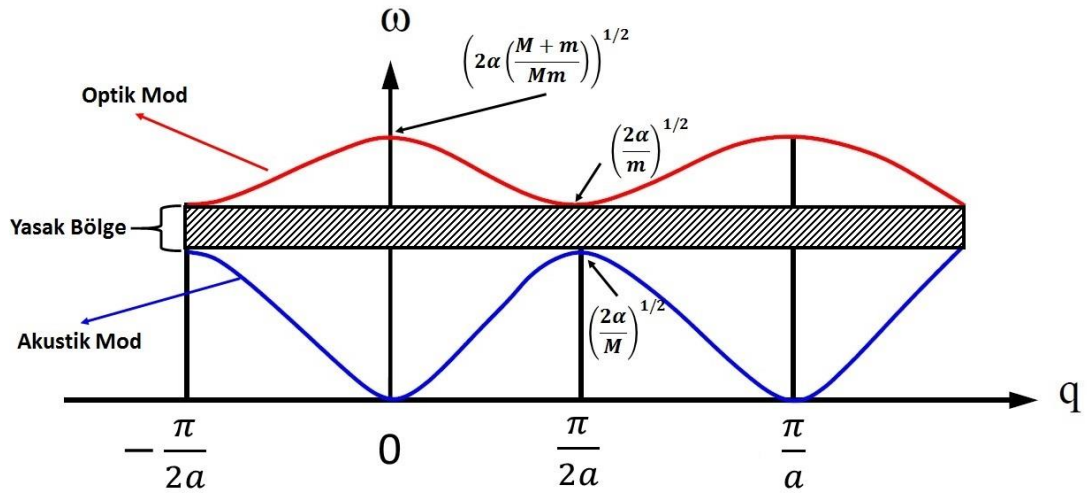
$$\omega^2 = \alpha \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) + \alpha \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 qa}{mM} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.90)$$

eşitliğinde verildiği gibi yazılabilir [89,125,126]. Denklem 3.89 ve Denklem 3.90 eşitliklerinden yararlanılarak $q = 0$ durumu için akustik ve optik modlar;

$$\omega_- = 0 \text{ (Akustik Mod)} \quad (3.91)$$

$$\omega_+ = \left(2\alpha \left(\frac{M+m}{Mm}\right)\right)^{1/2} \text{ (Optik Mod)} \quad (3.92)$$

denklemleri ile ifade edilir. Birinci Brillouin bölgesi $q = -\frac{\pi}{2a}$ 'dan $q = \frac{\pi}{2a}$ 'ya kadar uzanır.



Şekil 3.6. İki atomlu çizgisel örgü için dispersiyon eğrisi.

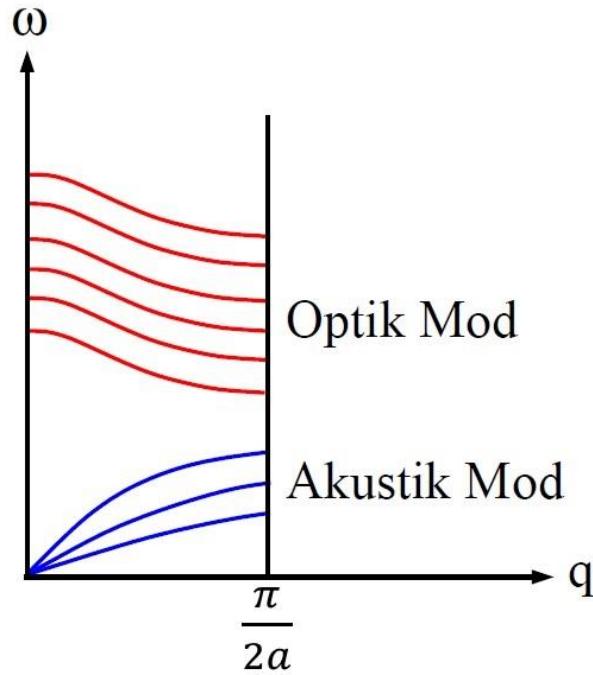
I. Brillouin sınırlarında ($q = -\frac{\pi}{2a}$, $q = \frac{\pi}{2a}$) akustik ve optik modlar Denklem 3.89 ve Denklem 3.90 eşitliklerinden yararlanılarak;

$$\omega_- = \left(\frac{2\alpha}{M}\right)^{1/2} \text{ (Akustik Mod)} \quad (3.93)$$

$$\omega_+ = \left(\frac{2\alpha}{m}\right)^{1/2} \text{ (Optik Mod)} \quad (3.94)$$

denklemleri ile ifade edilir. Bu eşitliklerden anlaşıldığı gibi I. Brillouin sınırlarında akustik mod maksimum değerini alırken optik mod minimum olur. Yukarıdaki koşullar altında iki atomlu örgü için dispersiyon eğrisi çizilmek istenirse Şekil 3.6.'da verilmiş olan grafik elde edilir. Şekil 3.6.'dan görüldüğü gibi $q = 0$ değerinde akustik

frekans sıfır değerini alırken optik dal ise $\left(2\alpha \left(\frac{M+m}{Mm}\right)\right)^{1/2}$ değerini almaktadır. Birinci Brillouin bölgesi sınırlarına gidildikçe akustik mod artarken optik mod azalmaktadır. İlkel birim hücrede “N” tane atom olursa dispersiyon bağıntısı için, 3 tane akustik ve $3N-3$ tane optik mod olmak üzere $3N$ tane mod olur. Örnek vermek gerekirse ilkel birim hücresinde 5 atom olduğunu varsayalım. Bu durum için 3 akustik, 12 optik mod olmak üzere toplamda 15 tane mod olur. Akustik modlar bir tane boyuna akustik (LA) ve iki tane enine akustik (TA) moddan oluşur. Optik modlar ise 4 tane boyuna optik mod (LO) ve 8 tane enine optik (TO) moddan oluşmaktadır. Bir dalganın genliğiyle dalga vektörü birbirine paralel olursa o dalgaya “boyuna dalga”, eğer birbirlerine dik olursa o dalgaya “enine dalga” ismi verilir [89,125,126].



Şekil 3.7. Üç boyutlu üç atomlu örgüde optik ve akustik modlar.

Titreşim kipleri sayısı atomların serbestlik derecesiyle ilgilidir. p tane ilkel hücre ve her hücrede N tane atom olursa toplam atom sayısı $p \times N$ olur. Her atom x,y,z olmak üzere 3 serbestlik derecesi olduğu için kristalin toplam serbestlik derecesi $3p \times N$ ile verilir. Bir titreşim kipi için, bağımsız \vec{q} vektörünün alabileceği değerlerin sayısı her Brillouin bölgesi için N 'dir. Bu yüzden bir adet LA ve iki adet TA dalının toplam $3N$ serbestlik derecesi olur. Kalan $(3p-3) \cdot N$ serbestlik derecesi ise optik dallar tarafından

oluşur [42,89,125,126]. Şekil 3.7.'de üç atomlu örgü için akustik ve optik modların değişimi şematik olarak gösterilmiştir.

3.9. Katıların Örgü Dinamiği

3.9.1. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri

Bir örgü, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ örgü geçiş vektörleri ile tanımlanır. Genel bir geçiş vektörü Denklem 3.95'te verilen denklemle ifade edilir [89,91,99,102,123-126,128].

$$\vec{x}_1 = I_1 \vec{a}_1 + I_2 \vec{a}_2 + I_3 \vec{a}_3 \quad (3.95)$$

Denklem 3.95'te verilmiş olan I_1, I_2 ve I_3 katsayıları, sıfır, negatif ve pozitif tamsayı değerlerinin hepsini alabilirler. Eğer birim hücrede sadece bir atom olduğu düşünülürse Denklem 3.95 atomik pozisyonu da belirtir. Eğer birim hücrede p atom bulunursa, birim hücredeki her bir atomun konumu $\vec{x}(b)$ vektörleri ile verilir. Burada b birim hücrede bulunan farklı cins atomları belirtmektedir ve birim hücredeki atom sayısı 1, 2, ..., p gibi tamsayı değerlerini alabilir. Böylece k. birim hücrede bulunan b. atomun pozisyonu;

$$\vec{x}(b) = \vec{x}(k) + \vec{x}(b) \quad (3.96)$$

denklemin de verilen eşitlik ile belirlenir [89].

Atom denge konumundan $\vec{u}(kb)$ kadar uzaklaşırsa kristalin potansiyel enerjisi;

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{kb\alpha} \Phi_\alpha(kb) u_\alpha(kb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{kb\alpha \\ k'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(kb, k'b') u_\alpha(kb) u_\beta(k'b') \quad (3.97)$$

denklemleri ile ifade edilir [89,99]. Burada Φ_0 ifadesi, atomların tamamı denge durumunda bulunurken kristal potansiyel enerjisini ifade etmektedir ve bu örgü dinamiği için önemsizdir. Çünkü, potansiyelin konuma göre türevi kuvveti vermektedir ve denge durumunda kuvvet sıfır olur. $\Phi_\alpha(kb)$ ve $\Phi_{\alpha\beta}(kb; k'b')$ ifadesi;

$$\Phi_\alpha(kb) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(kb)} \right|_0 \text{ ve } \Phi_{\alpha\beta}(kb, k'b') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(kb) \partial u_\beta(k'b')} \right|_0 \quad (3.98)$$

denklemin de olduğu gibi verilir. Denklem 3.98'de yazılan iki ifade kristalin denge durumunu ifade etmektedir. $\Phi_\alpha(kb)$ ifadesi kristal kararlı olabilmesi için denge durumunda sıfır olması gerekir. Kristal için hamiltonyen ifadesi harmonik yaklaşım kullanarak;

$$H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{kb\alpha} M_b \dot{u}_\alpha^2(kb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{kb\alpha \\ k'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(kb, k'b') u_\alpha(kb) u_\beta(k'b') \quad (3.99)$$

denklemin de olduğu gibi yazılabilir. k . birim hücrede bulunan b tane atomun hareket denklemleri ise Denklem 3.100'de olduğu gibi verilir.

$$M_b \ddot{u}_\alpha(kb) = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(kb)} = - \sum_{k'b'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(kb, k'b') u_\beta(k'b') \quad (3.100)$$

$\Phi_{\alpha\beta}(kb; k'b')$ ifadesine atomik kuvvet sabiti denir ve $(k'b')$ atomu β yönünde yer değiştirmesinde (kb) atomu üzerinde ve α yönündeki kuvvetin negatif değerini alır. Kuvvet sabiti matrisi iki önemli simetri koşulunu sağlamaktadır. Bu iki koşul geçiş simetrisinden kaynaklanan koşullardır [89].

$$\Phi_{\alpha\beta}(kb, k'b') = \Phi_{\alpha\beta}(0b, (k' - k)b') \quad (3.101)$$

Eğer her atom eşit miktarda yer değiştirirse herhangi bir atom üzerine etkiyen kuvvet sıfır olur [89,99,124];

$$\begin{aligned}
 \sum \Phi_{\alpha\beta}(kb, k'b') &= 0 \\
 \sum_{k'b' \neq kb} \Phi_{\alpha\beta}(kb, k'b') + \Phi_{\alpha\beta}(kb, kb) &= 0 \\
 \Phi_{\alpha\beta}(kb, kb) &= - \sum_{k'b' \neq kb} \Phi_{\alpha\beta}(kb, k'b').
 \end{aligned}
 \tag{3.102}$$

Denklem 3.98'de yazılmış olan $\Phi_{\alpha\beta}(kb; kb)$ kuvvet sabitine, öz-terim denilir. Ayrıca örgü geçiş simetrisinden hareket denklemi;

$$M_b \ddot{u}_\alpha(kb) = - \sum_{k'b'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(0b, k'b') u_\beta(k'b')
 \tag{3.103}$$

eşitliği ile verilir. Denklem 3.103'te verilen ifadeye;

$$u_\alpha(kb, \vec{q}) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_q u_\alpha(b, \vec{q}) e^{i[\vec{q}\vec{x}(k) - \omega t]}
 \tag{3.104}$$

denklem ile verilen ifade bir çözüm olarak önerilebilir. Denklem 3.104 eşitliğinde \vec{q} dalga vektörünü ifade etmektedir ve $u_\alpha(b, \vec{q})$, k 'dan bağımsızdır. Bu ifade hareket denkleminde yerine yazılırsa hareket denklemi;

$$\omega^2 u_\alpha(\vec{q}, b) = \sum D_{\alpha\beta}(bb') u_\beta(q, b')
 \tag{3.105}$$

denklemin de verilen eşitlik elde edilir. Bu denklemde bulunan, $D_{\alpha\beta}(bb', q)$ ifadesi ‘D-tipi’ dinamik matrisi ifade etmektedir [89,124]. Bu matris 3×3 lük bir matrisi ifade etmektedir. Bu denklem;

$$D_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b)^{\frac{1}{2}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, k'b') e^{i[\vec{q}\vec{x}(k')]} \quad (3.106)$$

ifadesi ile yazılır. Son olarak, fonon modları;

$$|D_{\alpha\beta}(bb', q) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{bb'}| = 0 \quad (3.107)$$

denklemin de verilen determinant çözümlere elde edilir. Bazen çözüm;

$$u_{\alpha}(kb, \vec{q}) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \dot{u}_{\alpha}(b, q) e^{i[\vec{q}\vec{x}(k) - \omega t]} \quad (3.108)$$

denklemin de verilen ifade yardımıyla da elde edilebilir. Bu ifade hareket denkleminde yerine yazılırsa;

$$\omega^2 \dot{u}_{\alpha}(\vec{q}, b) = \sum_{b'\beta} C_{\alpha\beta}(bb', \vec{q}) \dot{u}_{\beta}(b', \vec{q}) \quad (3.109)$$

denklemini elde edilir. $C_{\alpha\beta}(bb', \vec{q})$ ifadesine ‘‘C-tipi dinamik matris’’ denilmektedir [89,124] ve bu matris;

$$C_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b M_{b'})^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{-i\vec{q}[\vec{x}(0b) - \vec{x}(l'b')]} \quad (3.110)$$

denklemini ile ifade edilir [89,124].

3.9.2. *Ab initio* örgü dinamiği teorisi

Bir kristal yapı içerisinde bulunan elektronlara etki eden dış potansiyel $\lambda = \lambda_i$ parametrelerinin bir fonksiyonu olarak düşünülürse, bu parametrelere bağlı olarak kuvvet;

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (3.111)$$

denklemini ile ifade edilir [87,89,129-131]. Burada E_λ , elektronların temel durum enerjisini ve $n_\lambda(r)$ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Bu denklem Taylor serisine açılırsa;

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = & \int [n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \\ & + n_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i}] dr + Q(\lambda^2) \end{aligned} \quad (3.112)$$

denklemini elde edilir. Denklem 3.112'de bulunan seride $\lambda = 0$ civarında türevler hesaplanırsa;

$$E_\lambda = E_0 + \sum_i \lambda_i \int n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left(\frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \right) dr \quad (3.113)$$

denklemleri elde edilir. Kullanılmış olduğumuz λ parametreleri, $U_{\alpha i}(R)$ ifadesi ile gösterilen iyon yer değiştirmelerini ifade eder. Enerjinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisleri ile doğrudan ilişkilidir ve bu ilişki;

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} = \Phi_{\alpha i, \beta j}(R - R') = \Phi_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(R - R') + \Phi_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(R - R'), \quad (3.114)$$

$$\Phi_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(R - R') = \frac{\partial^2 E_{iyon-iyon}}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \quad (3.115)$$

verilen eşitliklerle belirlenir. Denklem 3.115'te bulunan $E_{iyon-iyon}$ terimi;

$$E_{iyon-iyon} = \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|} \quad (3.116)$$

denklemleri ile verilir. Denklem 3.116 ifadesinde bulunan toplam sonsuz bir kristalde yakınsamaz, bu sebepten dolayı bu toplama işlemi ters örgü uzayında verilmiştir. Son olarak elektronik kuvvet sabiti;

$$\Phi_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(R - R') = \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)} \frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{iyon}(r)}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \right) dr \quad (3.117)$$

denklemleri ile verilir. Denklem 3.115 ile Denklem 3.117 ifadelerinde verilen iyonik ve elektronik kuvvet sabitleri, Denklem 3.103 ifadesinde yerine yazılırsa dinamik matrisler elde edilir ve Denklem 3.111'in çözülmesiyle titreşim enerjileri de hesaplanabilir [89].

3.9.3. Hellman-Feynman teoremi ve enerjinin birinci türevi

Toplam enerjinin iyonik pozisyonlara göre birinci türevi alınır, seçilmiş olan pozisyonlardaki iyonlar üzerine etki eden kuvvet elde edilir [129].

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (3.118)$$

Denklem 3.118'de bulunan x_i ifadesi, keyfi seçilmiş tek boyutlu konumu göstermektedir. Denklem 3.118'de bulunan E toplam enerji ifadesi,

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (3.119)$$

denklemleri ile verilir. Denklem 3.119'da verilen \hat{H}_{KS} ifadesi Kohn-Sham Hamiltoniyenini göstermektedir. Ψ ise, etkileşmeyen elektronların normalize olmuş dalga fonksiyonlarını göstermektedir [129]. Bu yüzden kuvvet ifadesi;

$$F_i = -\frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (3.120)$$

$$F_i = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \middle| \hat{H}_{KS} \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| \hat{H}_{KS} \right\rangle \frac{\partial}{\partial x_i} \Psi \quad (3.121)$$

Denklem 3.121'de olduğu gibi elde edilir [123,129]. Elektronlar taban durumunda oldukları zaman Ψ , \hat{H}_{KS} hamiltoniyen operatörünün bir öz fonksiyonudur.

$$\hat{H}_{KS} \Psi = E \Psi \quad (3.122)$$

Denklem 3.122 ifadesinden yararlanılarak Denklem 3.121 ifadesi düzenlenirse;

$$F_i = -E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle - E \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle \quad (3.123)$$

denkleminde dönüşür [129]. Denklem 3.123'te bulunan ilk iki ifade;

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (3.124)$$

denklemin de verilen ifade ile verilir. Denklem 3.124'te bulunan $\langle \Psi | \Psi \rangle$ ifadesi, dalga fonksiyonu normalize olduğu için sabit olur ve türevi de sıfırdır. Bu yüzden enerjinin birinci türevi;

$$F_i = - \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle \quad (3.125)$$

denklemin de verildiği gibi yazılabilen, Hamiltoniyenin beklenen değerinin birinci türevi olur [87,129]. Denklem 3.125'te verilen denklem Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir [129,132,133].

3.9.4. Durum yoğunluğu hesaplama metodu

Durum yoğunluğu, kristal yapıda I. Brillouin bölgesinde seçilen \vec{q} dalga vektörlerinin hangi frekans değerlerinde ne kadar yoğunlukta olduğunu gösterir. Her frekans için durum yoğunluklarını gösteren eğrilerin bulunduğu bir grafikte gösterilebilir. Hesaplamalarda mümkün olduğu kadar çok sayıda fonon frekansı belirlenmelidir [89]. Bu işlemde sonra;

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 V}{8\pi^3} \sum_{\vec{q}} \delta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (3.126)$$

denklemden faydalanılarak durum yoğunluğu hesaplanır. Denklem 3.126 ifadesinde bulunan $\rho(\omega)$ durum yoğunluğunu, N_0 kristalde bulunan birim hücre sayısını ve V ise birim hücre hacmini ifade etmektedir. Denklem 3.126'dan yararlanılarak elde edilen frekanslarda durum yoğunluğunu hesaplayabilmek için Dirac-Delta fonksiyonunun yerine Kroniker-Delta fonksiyonu yazılırsa;

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 V}{8\pi^3} \sum_{\vec{q}} \Theta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (3.127)$$

denklemini elde edilir [89,129]. Bu ifadede İndirgenmiş Brillouin Bölgesini göstermektedir (IBZ). Denklem 3.127 ifadesindeki frekans farkı $\omega - \omega(\vec{q}) \leq \frac{\Delta\omega}{2}$ ise $\Theta = 1$ olur, diğer durumlarda ise verilen ifade sıfırdır. $\Delta\omega$ yaklaşık olarak 0,005 THz olarak alınır. Durum yoğunluğu sonuçlarını daha iyi anlayabilmek için IBZ'de çok sayıda (genellikle 2000 veya daha fazla) \vec{q} dalga vektörü alınmalıdır. Bu hesaplamalar her frekans değeri için yapılırsa çok uzun zaman alır. Hesaplamalar sonucunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda pik oluşur. Bu pikler, hesaplanmış olan bütün frekans değerlerinin I. Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir [89].

BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında hesaplamalar Quantum-Espresso paket programı kullanılarak yapılmıştır. Quantum-Espresso programı S. Baroni ve çalışma arkadaşları [134] tarafından geliştirilmiştir. Quantum-Espresso programı birçok kristal yapıdaki metaller, yarımetal ve yalıtkanların DFT içerisinde bulunan düzlem dalga setleri ve pseudopotansiyellerini kullanarak elektronik band yapısı, elektronik durum yoğunluğu ve toplam enerjiyi hesaplamaya olanak sağlayan bir bilgisayar programıdır [90,91,109,110,127,128,135-138]. Quantum-Espresso programı algoritma olarak Bölüm 3.'te detaylı olarak anlatılmış olan LDA ve GGA içeren DFT algoritmasını kullanmaktadır [90,91,109,110,127,128,135-138]. Quantum-Espresso programı periyodik örgü kolları ve diğer valans elektronlarının oluşturmuş oldukları potansiyel için, öz-uyumdan Kohn-Sham denklemlerini çözmektedir. Quantum-Espresso programı katının nokta grup simetrisi, yük yoğunluğunu ve toplam enerji hesabını yapabilmek için gerekli olan işlem sayısına indirgenir. Bu hesaplamaların sonucu ile örgü sabitleri, Bulk modülü, Bulk modülünün basınca göre birinci türevi, elastik sabitler, fonon frekansları, yapısal faz geçişleri ve katı üzerine basıncın etkisi gibi birçok önemli özellik açıklanabilir [90,91,109,110,127,128,135-138].

Dış potansiyeli $V_{ext}(\vec{r})$ ifadesi ile göstermek üzere etkileşim halinde bulunan bir elektronik sistemin toplam enerjisi;

$$\begin{aligned}
E_{top} = & -\frac{1}{2} \sum_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \\
& + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \\
& + \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{4.1}$$

deklemi ile verilir. Burada $\rho(\vec{r})$ elektronik yük yoğunluğunu göstermektedir. $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ ise LDA yaklaşımının içerisinde bulunan değiş-tokuş korelasyon enerjisini ifade etmektedir. Quantum Espresso kodu, yük yoğunluğunu ve bu işlem sonucunda da toplam enerjiyi hesaplayabilmek için;

$$\phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0\Omega}} \sum_q A_{q,n}(\vec{q} + \vec{R}) e^{i(\vec{q} + \vec{R}) \cdot \vec{r}} \tag{4.2}$$

denkleminde faydalanarak Kohn-Sham eşitliğini çözer [90]. Bunlar için Denklem 4.1 ifadesine eşit olan bir ifade kullanılır. Denklem 4.1, Kohn-Sham ifadesinin $\Psi_i(\vec{r})$ ile çarpımıdır [90,135,136,138].

$$\begin{aligned}
E_{top} = & \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \\
& + \int \rho(\vec{r}) \left(\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) - \mu(\rho(\vec{r})) \right) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{4.3}$$

$\Psi_i(\vec{r})$ ifadesi için Kohn-Sham denklemleri, tek bir elektron için Schrödinger denkleminin aynısıdır [90,135,136,138]. Burada dış potansiyel, diğer tüm denklemlerin çözümleri üzerinde öz-uyum (SCF) ifadesine bağlıdır. Bu denklemlerin çözümleri ise iterasyonlarla belirlenir. Herhangi bir $V_{ilk}^0(\vec{r})$ başlangıç değeri girilerek iterasyon başlatılarak aşağıda verilmiş olan yol izlenir [90,135,136,138].

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ilk}^n(\vec{r}) \right] \Psi_{ilk}^n(\vec{r}) = \varepsilon_{ilk}^n \Psi_{ilk}^n(\vec{r}) \quad (4.4)$$

$$\rho^n(\vec{r}) = \sum |\Psi_i^n(\vec{r})|^2 \quad (4.5)$$

$$V_{son}^n(\vec{r}) = V_{dis}(\vec{r}) + \int \frac{\rho^n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{dis}(\rho^n(\vec{r})) \quad (4.6)$$

Bu çözümlerden yararlanılarak yeni bir $V_{ilk}^{n+1}(\vec{r})$ başlangıç potansiyeli oluşturularak iterasyon devam ettirilir. Bu iterasyonlar yardımıyla öz-uyum potansiyeli V_{SCF} yaklaşımı yapılır. Bu potansiyel ise $V_{ilk}(\vec{r}) = V_{son}(\vec{r})$ durumuna denk gelen potansiyel ifadesidir. En temel iterasyon $V_{ilk}^{n+1}(\vec{r})$ ifadesinin $V_{son}^n(\vec{r})$ ifadesine eşit olduğu durumdur [90,135,136,138]. Bu durum problemi kararsız yapar ve öz uyum olmayan çözüme ulaştırır. En iyi çözüm ise giriş ve çıkış potansiyellerinin karışımı olan;

$$V_{ilk}^{n+1}(\vec{r}) = (1 - \beta) V_{ilk}^n(\vec{r}) + \beta V_{son}^n(\vec{r}) \quad (4.7)$$

eşitlikle belirlenir. Burada β ifadesi 0 ile 1 arasında yer alan bir sayıdır. β parametresi küçük sistemler için büyük tutulmalıdır ($\cong 0,7$). Bu tez kapsamında çalıştığım bütün malzemeler için β parametresi 0,7 olarak alındı.

4.1. Quantum Espresso Programının Kod Yapısı

Her bir hücrede n tane elektron içeren N hücreli periyodik bir sistem için öz-uyum (SCF) döngüsünün her bir iterasyonu için, Kohn-Sham denklemleri sabit bir potansiyelde çözülmelidir. Bu durum sınırlı baz seti üzerindeki özdeğer problemine dönüştürülebilir [90,135,136,138]. Şekil 4.1.'de bu tez kapsamında incelenmiş olan BCT yapı için örnek bir Quantum Espresso giriş (input) dosyası bulunmaktadır.

```

&control
  calculation='relax'
  restart_mode='from_scratch',
  prefix='Pt2Si',
  pseudo_dir = '$HOME/espresso-5.2.1/pseudo/',
  outdir=' $HOME/murx/Pt2Si/',
/
&system
 ibrav= 7,
  celldm(1) = $qx,
  celldm(3) = $qy,
  nat= 3, ntyp= 2,
  ecutwfc =60.0,
  occupations='smearing',
  smearing='methfessel-paxton',
  degauss=0.02,
/
&electrons
  conv_thr = 1.0d-9,
  mixing_beta = 0.7,
/
&ions
upscale=200
/
ATOMIC_SPECIES
Pt 195.08400 Pt.pbe-mt_fhi.UPF
Si 28.08500 Si.pbe-mt_fhi.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
Pt -0.500000000 0.750000000 0.250000000
Pt 0.500000000 0.250000000 -0.250000000
Si 0.000000000 0.000000000 0.000000000
K_POINTS {automatic}
8 8 8 0 0 0

```

Şekil 4.1. Quantum Espresso giriş (input) dosyası

Burada hesaplama yapabilmek için ayrılmış olan “&control” bölümü çalıştırılacak olan dosyanın genel değişkenlerinin kontrol edildiği bölümdür. Kontrol bölümü içerisinde bulunan “calculation” kısmına hesaplama türü yazılır. Hesaplama yöntemlerine örnek olarak öz uyumlu alan hesabı için “scf”, band yapısı hesabı için “bands”, geometrik optimizasyon için ‘relax’ ve diğer hesaplama türleri için benzeri hesaplama yöntemi ifadesi yazılır. Kontrol bölümünde yer alan “restart_mode” ifadesi ise Quantum Espresso programı paketi olan Düzlem-Dalga Öz-Uyum Alanı (PWscf - Plane-Wave Self-Consistent Field) paketi hesaplamalarında ilk hesaplama yapıldıktan sonra iterasyonların hesaplama bitene kadar devam etmesi için yazılan komuttur. Bu

ifade içerisinde yer alan “from_scratch” ifadesi iterasyona başlanılan ilk $\Psi_i(\vec{r})$ dalga fonksiyonundan başlayarak iterasyon bitene kadar girilen ilk dalga fonksiyonlarını ifade etmektedir. Yine kontrol bölümünde bulunan “prefix” bölümü ise sonuçların kaydedileceği dosyayı belirtmektedir. Ayrıca “pseudo_dir” ve “outdir” ifadeleri de sırasıyla hesaplamalarda kullanılacak pseudopotansiyellerin bulunmuş olduğu klasörü ve sonuçların yazılacağı klasörün uzantısını ifade etmektedir. Bu klasörden programın pseudopotansiyelleri okuyabilmesi için klasörün uzantısı girilmelidir. Sistem “System” bölümü incelenecek olan malzemenin yapısal özelliklerinin programa girildiği bölümdür. Sistem bölümünde bulunan “ibrav” kısmında malzemenin kristal yapısı belirtilmektedir. 14 kristal sistem için ibrav değerleri Tablo 4.1.’de listelenmiştir.

Tablo 4.1. Kristal sistemlerin Quantum Espresso programında tanımlanmış kodları.

ibrav	Sistem
0	Herhangi bir sistem belirtilmemiş
1	Basit kübik
2	Yüzey merkezli kübik
3	Hacim merkezli kübik
4	Hegzagonal
5	Trigonal
6	Basit tetragonal
7	Hacim merkezli tetragonal
8	Basit ortorombik
9	Taban merkezli ortorombik
10	Yüzey merkezli ortorombik
11	Hacim merkezli ortorombik
12	Basit monoklinik
13	Taban merkezli ortorombik
14	Triklirik

Sistem bölümünde bulunan “celldm(1)” ifadesi kristal sistemin bir kenarı olan a ve “celldm(3)” ifadesi ise c/a değerlerini ifade etmektedir. BCT yapı için başlangıç

olarak keyfi bir a ve c/a ifadeleri girilerek hesaplamaya başlanır ve minimum enerji durumu bulunana kadar işlemler tekrar edilir. Sistem bölümünün altında bulunan “nat” ve “ntyp” ifadeleri ise sırasıyla kristal sistemin birim hücresinde bulunan atom sayısı ve birim hücrede bulunan farklı atom sayısını ifade etmektedirler. “ecutwfc” düzlem dalgalar için kesme enerjisini belirtmektedir. Tabloda verilmeyen bir diğer önemli nicelikte “ecutrho” ifadesidir. “ecuthro”, yük yoğunluğu ve potansiyel için kinetik enerji kesme değerini ifade etmektedir. Norm-Conserving pseudopotansiyelleri için “ecuthro” otomatik olarak kesme enerjisinin 4 katını almaktadır. Şekil 4.1.’de Norm-Conserving pseudopotansiyel alınmıştır ve “ecutwfc” 60 Ryd olarak alınmıştır. Programda “ecuthro” belirtilmemiştir, bu durumda “ecuthro” 240 Ryd olarak belirlenir. Ultrasoft pseudopotansiyeller için ecuthro 8-12 kat daha fazla alınmalıdır. İncelenecek malzemelerin bileşenlerine ait pseudopotansiyeller “ATOMIC_SPECIES” bölümünde belirtilmektedir. İncelenecek malzemeler için atomik pozisyonlar “ATOMIC_POSITIONS” bölümünde belirtilmektedir. Daha sonra program çalıştırılarak çıktılar elde edilir. Şekil 4.1.’de giriş dosyası verilmiş olan BCT yapıya sahip olan Pt₂Si malzemesi için elde edilen çıktının bir kısmı “Ekler” kısmında verilmiştir.

Bloch teoremi, Brillouin bölgesi içinde bulunan \vec{k} vektörleri ile elektronik durumların sınıflandırmasına izin verir [90,135,136,138]. Birinci Brillouin bölgesinde bulunan bütün noktalar için yük yoğunluğu antisimetriktir ve Denklem 4.8’de verilmiştir.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k \in IBZ} \sum_v \omega_{\vec{k}} |\Psi_v(\vec{r}, \vec{k})|^2 \quad (4.8)$$

Burada $\omega_{\vec{k}}$ Brillouin bölgesinde bulunan toplam noktaların sayısına eşittir. Simetristirme işlemi yapıldığında;

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{N_S} \sum_{m=1}^{N_S} n ((S^m)^{-1} \vec{r} - f^m) \quad (4.9)$$

denklemini elde edilir [90,135,136,138]. Yük yoğunluğunu hesaplamının en etkili yollarından biri Hızlı Fourier Geçişini (HFG) kullanmaktır. Bu işlem için ters uzayda (\vec{G}) bir örgü girilir.

$$\vec{G}_{m_1, m_2, m_3} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (4.10)$$

Burada \vec{b}_1 , \vec{b}_2 ve \vec{b}_3 ters örgü vektörlerini ifade etmektedir. Ayrıca m_1, m_2, m_3 ifadeleri;

$$m_1 = -\frac{N_1}{2}, \dots, \frac{N_1}{2} - 1 \quad (4.11)$$

$$m_2 = -\frac{N_2}{2}, \dots, \frac{N_2}{2} - 1 \quad (4.12)$$

$$m_3 = -\frac{N_3}{2}, \dots, \frac{N_3}{2} - 1 \quad (4.13)$$

değerlerini alırlar. Birim hücrenin gerçek uzayda bulunan bir örgü noktasını Denklem 4.14'te verilen eşitlikle belirlenir.

$$\vec{\sigma}_{n_1, n_2, n_3} = \frac{n_1 - 1}{2} \vec{a}_1 + \frac{n_2 - 1}{2} \vec{a}_2 + \frac{n_3 - 1}{2} \vec{a}_3 \quad (4.14)$$

Burada \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 vektörelere temel örgü vektörleridir. n_1, n_2 ve n_3 ise;

$$n_1 = 1, \dots, N_1 \quad (4.15)$$

$$n_2 = 1, \dots, N_2 \quad (4.16)$$

$$n_3 = 1, \dots, N_3 \quad (4.17)$$

denklemleri ile verilir. N_1 , N_2 ve N_3 tam sayıdır ve gerçek uzayla ters uzay arasında ilişki kurar. \vec{G} uzayında verilen herhangi bir fonksiyon $f(m_1, m_2, m_3) = f(\vec{G}_{m_1, m_2, m_3})$ noktaları üzerinde tanımlanır. Böyle bir fonksiyonunun üç boyutlu Fourier geçişleri;

$$f(m_1, m_2, m_3) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} f(l_1, l_2, l_3) e^{i2\pi l_1 m_1 / N_1} e^{i2\pi l_2 m_2 / N_2} e^{i2\pi l_3 m_3 / N_3} \quad (4.18)$$

denklemini ile elde edilebilir. Bu Fourier geçişleri; yük yoğunluğunu hesaplayabilmek için ters uzaydaki $\Psi_V(m_1, m_2, m_3)$ örgüleri üzerinde $\Psi_{\vec{k}, V}(\vec{k})$ Kohn-Sham orbitallerini hesaplar. Bu işlemden sonra hızlı fourier geçişi ise düz uzaya dönüştürülür. Bu yüzden dalga fonksiyonunun karesi ve toplam yük hesaplanır [90,135,136,138]. Quantum Espresso programı giriş parametreleri bir dosyadan okunur. Daha sonra düz ve ters örgüler, k vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan pseudopotansiyeller gibi diğer parametreler hesaplanır. Küçük bir kesme enerjisinde Hamiltoniyen yardımıyla, Hartree değiş-tokuş potansiyeli elde edilir. Bu işlemler daha sonra SCF döngüsü yardımı ile potansiyel minimum değere sahip olana kadar tekrarlanır. Her bir iterasyon sonucunda toplam enerji hesaplanır [90,135,136,138]. Toplam enerjinin minimum olduğu değerde yapısal parametreler, kristal koordinatlar, Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevleri gibi önemli nicelikler elde edilir. Daha sonra diğer hesaplamalar için bu parametreler kullanılır.

4.2. Kristalin Toplam Enerjisinin Hesaplanması

DFT taban durumu dalga fonksiyonu Ψ , elektronik yük yoğunluğuna bağlı olarak ifade edilir. Aynı şekilde sistemin toplam enerjisi $E_{\text{top}}(R_\alpha)$ da elektronik yük yoğunluğunun ($\rho(r, R_\alpha)$) bir fonksiyonu olur. Bu teori için kristalin toplam enerjisi,

$$\begin{aligned}
E_{top}(R_\alpha) = & \sum_i^{\text{val.el.}} \Psi_i^*(r, R_\alpha) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \Psi_i(r, R_\alpha) \\
& + \sum_i^{\text{val.el.}} \Psi_i^*(r, R_\alpha) V^{PS} \Psi_i(r, R_\alpha) dr \\
& + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r, R_\alpha) \rho(r', R_\alpha)}{|r - r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho(r, R_\alpha)] \\
& + \frac{e^2}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}
\end{aligned} \tag{4.19}$$

denklemleri ile ifade edilir. Buradaki toplamlar değerlik elektronları üzerindedir. Çünkü kimyasal ve fiziksel özelliklerin belirlenmesinde katkıda bulunan elektronlar bunlardır. r ve R_α sırasıyla elektron ve iyon korlarının pozisyonlarını ifade eder. $\rho(r, R_\alpha)$ ise temel hal elektronik yük yoğunluğudur.

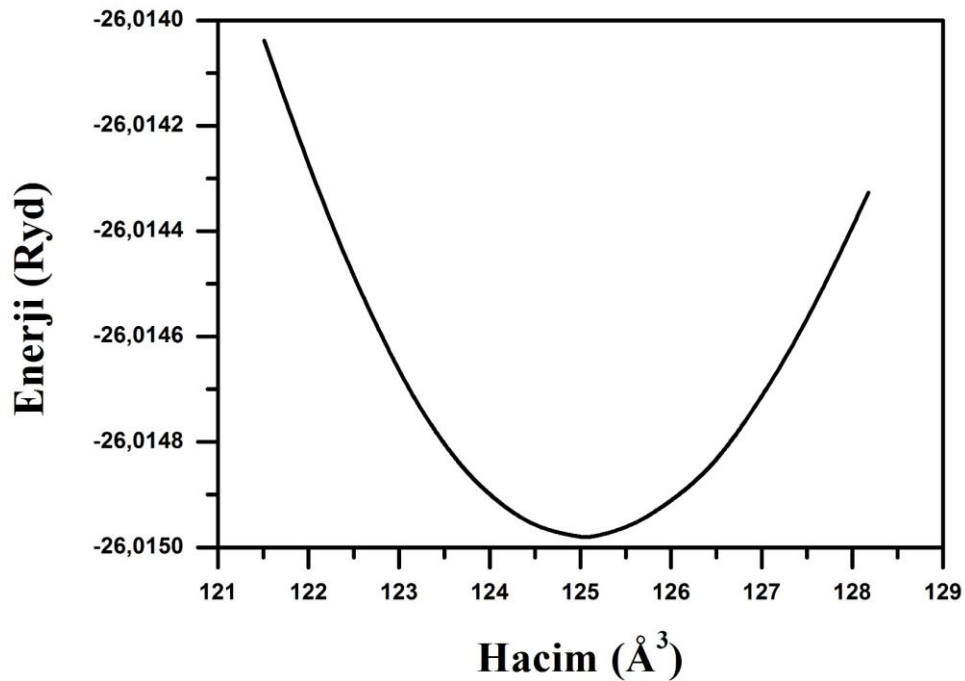
4.3. Örgü Sabiti ve Hacim Modülünün Tayinleri

Kristallerin birçok fiziksel özelliğini belirleyebilmek için kristalin toplam enerjisini hesaplamak çok önemlidir. Toplam enerjiyi hesaplayabilmek için denge durumundaki örgü sabitinin tayin edilmesi gerekir. Bunun için Denklem 4.1'de verilmiş olan enerji formülü kullanılarak farklı hacim değerlerinde minimum enerjiler hesaplanacaktır. Daha sonra Enerji-Hacim grafiği çizilir. Enerji-Hacim grafiği Murnaghan eşitliğine göre fit edilir. Fit sonucunda minimum enerjiye karşılık gelen örgü sabitleri belirlenir. Enerjinin minimum olduğu durumundaki örgü sabitleri denge durumunu gösterir. Ayrıca fit sonucunda Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türev değerleri aşağıda verilen Murnaghan [139] eşitliklerinden yararlanılarak elde edilir.

$$P = \frac{B_0}{B_0'} \left[\left(\frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^{B_0'} - 1 \right] \tag{4.20}$$

$$E = \frac{\Omega_0 B_0}{B_0'} \left[\frac{1}{B_0' - 1} \left(\frac{\Omega}{\Omega_0} \right)^{B_0' - 1} + \frac{\Omega}{\Omega_0} \right] - \frac{\Omega_0 B_0}{B_0' - 1} + E(\Omega_0) \tag{4.21}$$

Burada Ω ve B_0 değerleri sırasıyla örgü sabiti ve Bulk modülü değerlerini ifade etmektedir. Bulk modülü kristallerin dayanıklılığının bir ölçüsüdür. Bulk modülü hesaplaması yapılmadan hiçbir kristal teknolojik uygulamalarda verimli bir şekilde kullanılamaz. Şekil 4.2.'de NaAlSi kristali için yapısal hesaplamalarımız sonucunda elde etmiş olduğumuz Enerji-Hacim grafiği verilmiştir. NaAlSi malzemesi için elde edilen statik özellikler Tablo 4.2.'de verilmiştir [140].



Şekil 4.2. NaAlSi malzemesi için hesaplamalarımız sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği

Tablo 4.2. NaAlSi malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması.

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	z_{Na}	z_{Si}	B(GPa)
Bu Çalışma [140]	4,131	7,328	125,05	0,636	0,209	38,40
Deneysel [141]	4,119	7,362	124,90			
Deneysel [142]	4,135	7,379	126,17	0,622	0,223	
GGA [143]	4,136	7,354	125,80			38,60

Tablo 4.2.'de hesaplanmış olduğum yapısal parametreler ve bu değerlerin teorik ve deneysel verilerle kıyaslanması verilmiştir. Hesaplanan a ve c değerleri deneysel ve

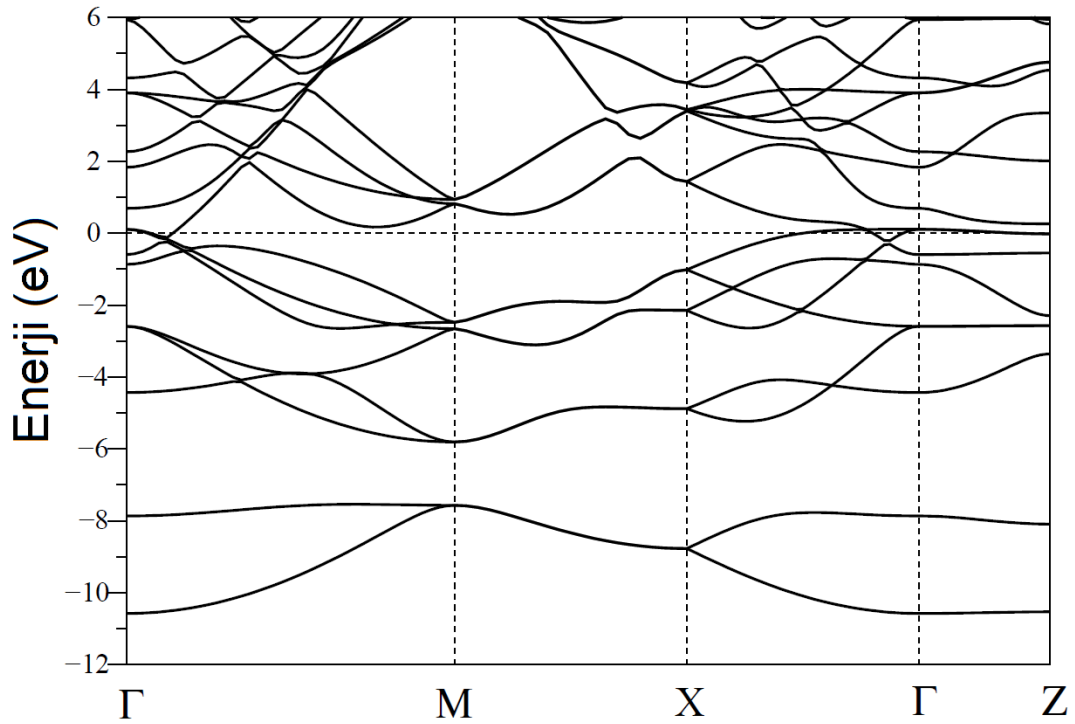
teorik değerlerle çok iyi uyumludur. İ parametre değerleri deneysel çalışma ile çok iyi uyumludur [142]. Ayrıca Bulk modülü değeri daha önceden hesaplanan teorik çalışma ile neredeyse aynıdır [143]. Hesaplamış olduğum verilerin teorik ve deneysel verilerle çok iyi uyum halinde olması kullandığım metodun yapısal hesaplamalar için uygunluğunu göstermektedir.

4.4. Elektronik Band Yapısı ve Durum Yoğunluğunun Hesaplanması

DFT'ye göre bir kristalin elektronik enerjisi;

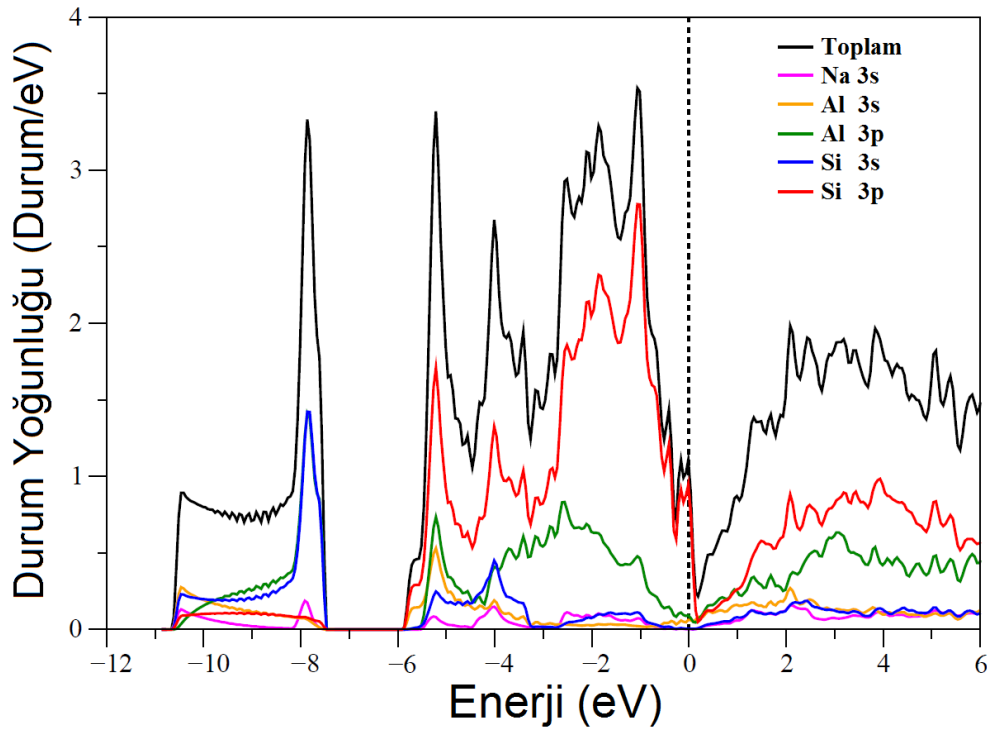
$$E_{el}[V_{dış}, n] = T_0[n] + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{e^2}{2} \int \int dr dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{det-e}[n] \quad (4.22)$$

şeklinindedir. Buradaki birinci terim $T_0[n]$, $\rho(r)$ yoğunluklu birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistemin kinetik enerjisidir.



şekil 4.3. NaAlSi malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

İkinci terim, iyonların oluşturduğu potansiyelin toplam enerjiye katkısını ifade eder. Üçüncü terim, elektronların birbirleriyle etkileşmelerinin toplam enerjiye katkısıdır. Son terim $E_{d[n]}$ ise, bağımsız elektron modeli için klasik olmayan çok cisim değiş-tokuş etkileşimlerini ifade eder. Denge durumundaki örgü sabitlerini kullanarak Denklem 4.22’de verilen eşitlikten elektronik enerji (E_{el}) hesaplanır. Elektronik hesaplamalar için elektronların maksimum kinetik enerjileri 60 Ryd alınacak ve ters örgü uzayındaki toplamlar için 202 özel \vec{k} değeri kullanılacaktır. Tüm çözümler GGA yaklaşımı altında yapılacaktır ve değiş-tokuş etkileşimi için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametreleri hesaba katılacaktır [144].



Şekil 4.4. NaAlSi malzemesi için toplam (siyah) ve kısmi (renkli) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

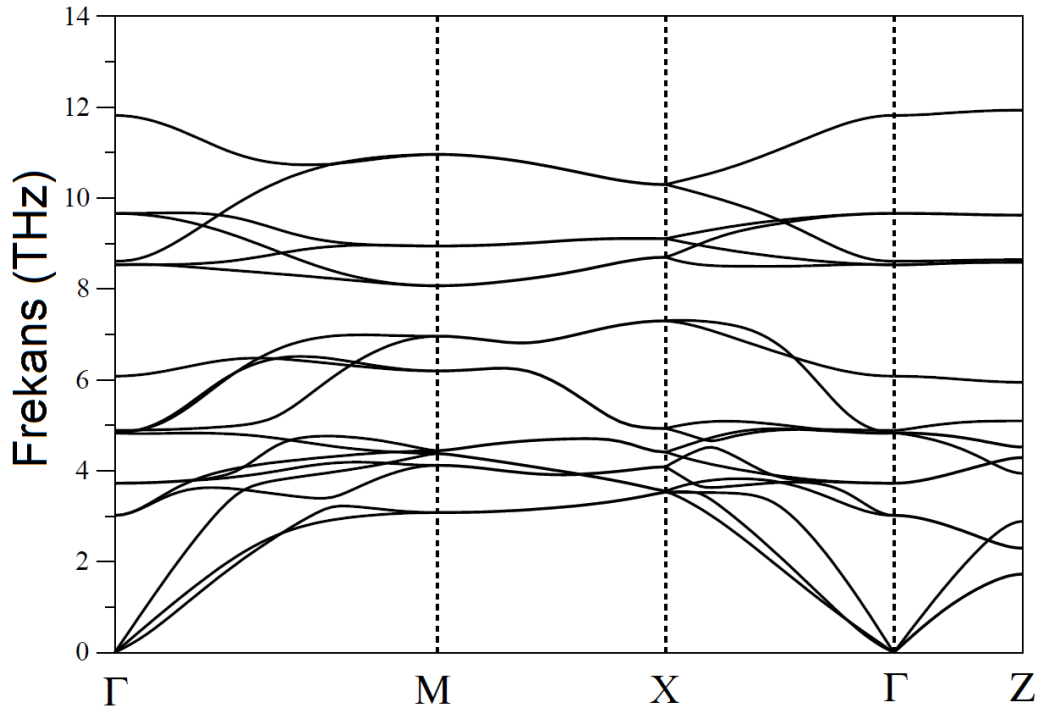
NaAlSi malzemesi için yüksek simetri yönünde elektronik enerji band yapısı Şekil 4.3.’te görüldüğü gibi elde edilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak seçilmiştir ve yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Elektronik yapı grafiklerinden kristalin iletkenlik özellikleri hakkında yorumlar yapılacaktır. Şekil 4.3.’te verilmiş olan NaAlSi kristalinin elektronik yapısı incelendiğinde bu malzemenin iletkenlik özelliği gösterdiği söylenebilir. Çünkü değerlik ve iletkenlik bandları Fermi seviyesini

kesmektedir. BCS teorisine göre süperiletkenlik olayı Fermi seviyesi civarındaki elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bu sebepten dolayı Fermi seviyesi civarında elektronik durum yoğunluğunu hesaplamak çok önemlidir. Şekil 4.4.'te hesaplamalar sonucu NaAlSi kristali için elde edilen elektronik durum yoğunluğu grafiği verilmiştir. Şekil 4.4.'ten görüldüğü gibi Fermi seviyesi elektronik durum yoğunluğuna en büyük katkı Si atomunun 3p orbitalinden kaynaklanmaktadır. Al 3s ve Al 3p orbitallerinden de elektronik durum yoğunluğuna katkılar gelmektedir. Elektronik durum yoğunluğu hesaplaması süperiletkenliğe hangi orbitallerin katkısının en büyük olduğunu belirleme açısından çok önemli bilgiler vermektedir.

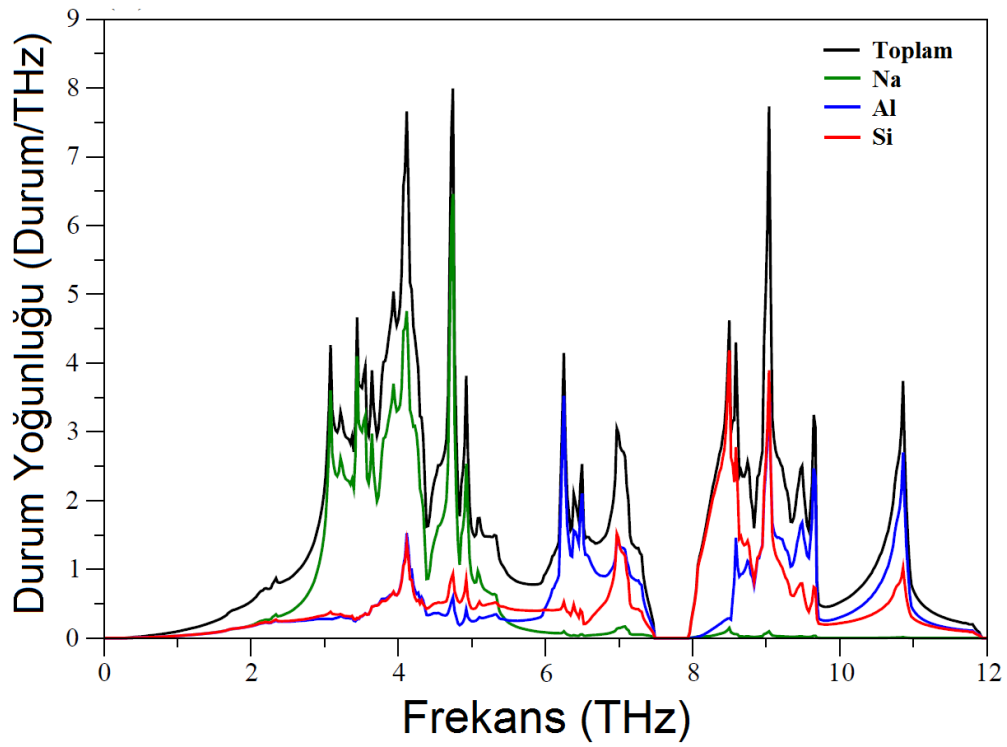
4.5. Fonon Spektrumu ve Durum Yoğunluğunun Hesaplanması

Kristallerin süperiletkenlik özelliklerini daha iyi anlayabilmek için fonon yapılarını incelemek gerekir. Şekil 4.5.'te NaAlSi malzemesinin fonon yapısı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri birlikte verilmiştir. Fonon spektrumlarını hesaplamak için $13 \vec{q}$ noktası için dinamik matrisler hesaplanmıştır. Daha sonradan ters örgü uzayında bulunan bu matrisler Fourier dönüşümleri ile normal uzaya taşınacaktır. Bundan sonra hareket denklemleri çözülerek yüksek simetri yönlerinde fonon eğrileri çizilecektir. NaAlSi kristali her bir birim hücrelerinde altı atom bulundurduğundan toplamda on sekiz fonon modu içerir. Şekil 4.5.a.'da bu on sekiz fonon modunun dağılımları gösterilmiştir. Bu modlardan üç tanesi akustik geriye kalan on beş fonon modu ise optik fonon modudur. Fonon yapısı hesaplamalarından sonra kristaller için fonon özelliklerini daha iyi analiz edebilmek için fonon durum yoğunluğu eğrisi hesaplanır. Fonon durum yoğunluğu hesaplanması indirgenmiş I. Brillouin bölgesinin içinde alınan \vec{q} vektörleri ile yapılacaktır. Şekil 4.5.b.'de NaAlSi kristaline ait fonon durum yoğunluğu eğrisi verilmiştir. Şekil 4.5.b.'den görüldüğü gibi fonon durum yoğunluğuna düşük frekans bölgesinde Na atomunun katkısı büyüktür.

a-)



b-)



Şekil 4.5. NaAlSi malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi

Yüksek frekans bölgesinde ise Al ve Si atomunun katkısı daha büyüktür. Normalde NaAlSi malzemesinin bileşenleri arasında en hafif atom Na atomudur. Hafif atomların daha çok yüksek frekanslarda titreşmesi beklenir. Na atomunun düşük frekanslarda çıkması Na atomunun yapmış olduğu bağı zayıf olduğunun bir göstergesi olabilir. Fonon durum yoğunluğu eğrisinden hangi atomun hangi frekans bölgesindeki titreşimlere katkısının fazla olduğu belirlenebilir.

4.6. Süperiletkenlik Hesaplamalarında Kullanılan Teori

Fonon durum yoğunluğu,

$$F(\omega) = \sum_{\vec{q}j} \delta(\omega - \omega_{\vec{q}j}) \quad (4.23)$$

denklemleri ile verilir. Burada $\omega_{\vec{q}j}$ atomik yerdeğiştirmeler ile birlikte ilgili $\vec{q}j$ 'inci fonon modudur. Elektron-fonon etkileşimleri için matris elemanları [145,146],

$$g_{(\vec{k}+\vec{q})m;kn}^{\vec{q}j} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}j}}} \langle \Phi_{(\vec{k}+\vec{q})m} | \vec{e}_{\vec{q}j} \cdot \vec{\nabla} V^{\text{SCF}}(\vec{q}) | \Phi_{kn} \rangle \quad (4.24)$$

ifadesi ile verilir. Burada M atomik kütle ve $\vec{\nabla} V^{\text{SCF}}(\vec{q})$, \vec{q} dalga vektörlü bir fonondan kaynaklanan atomik yerdeğiştirmeye göre kararlı etkin potansiyelin türevini ifade etmektedir. Elektron-fonon matris elemanları ile Denklem 4.25'ten yararlanılarak $\gamma_{\vec{q}j}$ fonon çizgi genişliği hesaplanır.

$$\gamma_{\vec{q}j} = 2\pi\omega_{\vec{q}j} \sum_{\vec{k}nm} |g_{(\vec{k}+\vec{q})m;kn}^{\vec{q}j}|^2 \delta(\epsilon_{kn} - \epsilon_F) \delta(\epsilon_{(\vec{k}+\vec{q})m} - \epsilon_F) \quad (4.25)$$

$\lambda_{\vec{q}j}$ fonon bağımlı elektron-fonon çiftlenimini daha hassas biçimde belirleyebilmek için $24 \times 24 \times 24$ \vec{k} ağı ve 0.03 Ryd Gaussian genişliğini seçmek uygundur. Elektron-fonon çiftlenimi,

$$\lambda_{\vec{q}j} = \frac{\gamma_{\vec{q}j}}{\pi N(E_F) \omega_{\vec{q}j}^2} \quad (4.26)$$

denklemden belirlenebilir. Burada $N(E_F)$, Fermi seviyesinde elektronik durum yoğunluğunu ifade etmektedir. Elektron-fonon etkileşim parametresi ve fonon genişliği hesaplamalarında fonon spektrumlarında görülen beklenmedik durumlar etkili olmaktadır. Elektron-fonon etkileşim parametresini elde edebilmek için elektron-fonon spektral fonksiyonu, fonon çizgi genişliği kullanılarak [145,146],

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_F)} \sum_{\vec{q}j} \frac{\gamma_{\vec{q}j}}{\hbar \omega_{\vec{q}j}} \delta(\omega - \omega_{\vec{q}j}) \quad (4.27)$$

denklemden elde edilir. Ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi ise [145,146],

$$\lambda = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4.28)$$

eşitliğinden elde edilir. Süperiletkenlik çalışmalarının ana fikirlerinden birisi elektron-fonon etkileşiminin gücünü tayin edebilmektir. Denklem 4.28'den yararlanılarak NaAlSi malzemesi için elektron-fonon etkileşimi parametresi 0,68 olarak bulunmuştur [140]. Bu değer NaAlSi malzemesi için orta düzeyde elektron-fonon etkileşimi olduğunu göstermektedir. Çünkü; 0-0,5 aralığında zayıf, 0,5-1 aralığında orta kuvvette ve 1'den büyük değerler için yüksek elektron-fonon etkileşimi olduğu kabul edilmektedir. Elektron-fonon etkileşim parametresi hesaplandıktan sonra süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı;

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1,2} \exp\left(-\frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62\lambda)}\right) \quad (4.29)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Burada ω_{ln} , logaritmik ortalama fonon frekansı ve μ^* Coulomb itme sabitini ifade etmektedir. Bu iki parametre aşağıdaki denklemler yardımı ile hesaplanabilir.

$$\omega_{ln} = \exp\left[2\lambda^{-1} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \ln\omega\right] \quad (4.30)$$

$$\mu^* = \frac{0,20 N(E_F)}{(1 + N(E_F))} \quad (4.31)$$

Bu parametrelere ek olarak ortalama fonon frekansları,

$$\langle\omega\rangle = \frac{\int_0^{\infty} \omega^n \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega}{\int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega} \quad (4.32)$$

denkleminde hesaplanır. $\langle\omega^n\rangle$ değerleri teorik hesaplamalar için kullanılmış olan Quantum Espresso programı tarafından hesaplanmamaktadır. Programa müdahale edilerek bu değer hesaplanması sağlanır. Özellikle $\langle\omega^2\rangle$ değeri çok önemlidir çünkü bu değer büyük olması elektron-fonon etkileşimini zayıflatır.

$$\lambda = \frac{\eta}{M\langle\omega^2\rangle} \quad (4.33)$$

Buna ek olarak ω^2 'nin ortalama değerini kullanarak Debye sıcaklığını hesaplamak mümkündür. Debye sıcaklığı Denklem 4.34 yardımıyla kolay bir şekilde belirlenir.

$$\theta_D^2 = 2,0 \langle\omega^2\rangle \quad (4.34)$$

T_c ve θ_D değerlerinin bilinmesiyle elektron çiftleri arasındaki çekici etkileşim potansiyeli de hesaplanabilir.

$$N(E_F)V_P = \left(\ln\left(\frac{1,14\theta_D}{T_c}\right)\right)^{-1} \quad (4.35)$$

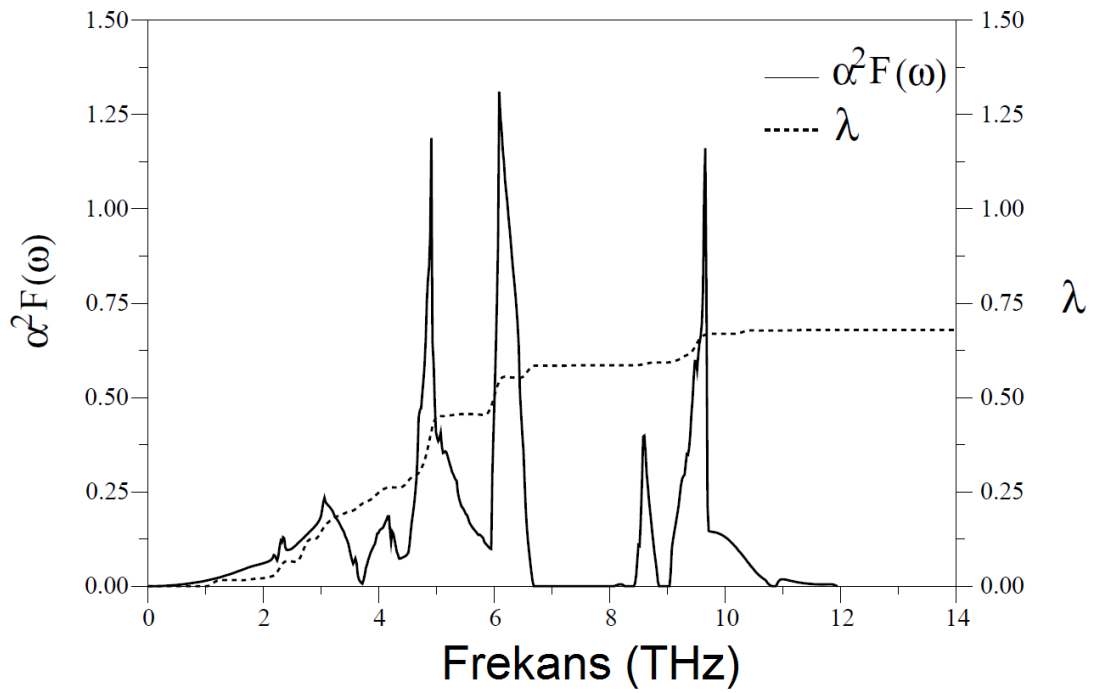
BCS teorisine göre Cooper çiftlerinin ayrılması için gerekli olan boşluk enerjisi 2Δ , T_c 'ye aşağıdaki gibi bağlıdır.

$$2\Delta = 3.53 k_B T_C \quad (4.36)$$

Burada k_B , Boltzmann sabitini ifade etmektedir. Elektron-fonon etkileşim parametresi, elektronik ısı sığası katsayısının hesaplanmasında kullanılır. Elektronik ısı sığası katsayısı (γ)'da Quantum Espresso programı tarafından direkt hesaplanamaz. Yine bu programa müdahale edilerek bu katsayının hesaplanması sağlanır. Elektronik ısı sığası katsayısı aşağıdaki formülle verilir,

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) (1 + \lambda + \mu^*) \quad (4.37)$$

NaAlSi malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonu kullanılarak elde edilen dağılım Şekil 4.6.'da verildi.



Şekil 4.6. NaAlSi malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun ($\alpha^2 F(\omega)$) elektron-fonon (λ) etkileşim parametresine göre değişimi

Şekil 4.6.'dan açıkça görüldüğü gibi elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı düşük frekanslı modlardan kaynaklanmaktadır. BCS teorisine göre süperiletkenlik elektron-fonon etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı

NaAlSi malzemesinin süperiletkenliğe katkısının düşük frekanslı modlardan kaynaklandığı söylenebilir. Eliashberg spektral fonksiyonu dağılımından elektron-fonon etkileşimine hangi modların katkısının büyük olduğu belirlenecektir.

BÖLÜM 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Giriş

Süperiletken malzemelerin verimli bir şekilde kullanılabilmesi, temel özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi ile mümkündür. Özellikle bilgisayarların işlem kabiliyetlerinin artması ile birlikte DFT kullanılarak kristallerin süperiletkenlik özelliklerinin de incelenmesi mümkün kılınmıştır. Bu tezin amacı ThCr_2Si_2 (BaNi_2P_2 , BaRh_2P_2 , BaIr_2P_2 , LiCu_2P_2 , SrPd_2Ge_2 , SrPd_2As_2 , CaPd_2Ge_2 , CaPd_2As_2), $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$), $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ ve Bi_2Pd kristal yapılarıdaki malzemelerin yapısal, elektronik, titreşim, elektron-fonon etkileşimi ve süperiletkenlik özelliklerinin günümüzdeki en gelişmiş teorik metod olan DFT ile incelenmesidir. Bu tez kapsamına alınan malzemelerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi için yapılacak hesaplamalar madde halinde sıralanmıştır.

1.) ThCr_2Si_2 kristali BCT örgü üzerine kurulmuş ve uzay grubu $I4/mmm$ olan bir yapıdır. Bu kristal yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları: Th $2a(0, 0, 0)$, Cr $4d(0, 1/2, 1/4)$ ve Si $4e(0, 0, z)$ olarak verilir. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin kristal yapısı ThCr_2Si_2 kristal yapısına oldukça benzemektedir. Lu, Ni ve B atomları sırasıyla Th, Cr ve Si atomlarının pozisyonlarına yerleşirler, C atomu ise $2b(0, 0, 1/2)$ pozisyonunda bulunur. ThCr_2Si_2 kristal yapısı her ilkel birim hücrede beş atom içerirken karbon atomundan dolayı $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ kristal yapısı ise altı atom içermektedir. İki kristal yapı arasındaki benzerlikten dolayı bu malzemelerin taban durumu ve süperiletkenlik özelliklerinin bir arada incelenmesi mümkündür. Taban durumu özelliklerinin çok hassas olarak incelenebilmesi için a ve c olmak üzere iki örgü parametresi ve z iç parametreleri her iki yapı içinde tam olarak belirlenmelidir. Bu değerleri belirleyebilmek için DFT kullanılarak ilk olarak seçilen hacimler için minimum enerjiler belirlenir. Her bir hacme karşılık gelen minimum enerjiler bir grafikte çizilir

ve daha sonra bu grafikten faydalanarak örgü parametreleri ve iç parametreler elde edilir. Elde edilen örgü parametreleri ve iç parametre değerleri diğer hesaplamalar için kullanılacaktır. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları, birbirlerine eşdeğer olmayan iki Lantanyum atomu $2a(0, 0, 0)$ ve $4e(0.50, 0.50, z_{\text{La}(2)})$, iki Nikel atomu $4d(0, 0.50, 0.75)$, iki Bor atomu $4e(0, 0, z_{\text{B}})$ ve birbirlerine eşdeğer olmayan iki Azot atomu $4e(0.50, 0.50, z_{\text{N}(1)})$ ve $2b(0.50, 0.50, 0.00)$ olarak verilir. Bu yüzden $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ yapısı iki kristal yapı parametresi (a, c) ve üç iç parametre ($z_{\text{La}(2)}, z_{\text{B}}, z_{\text{N}(1)}$) ile karakterize edilir. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için de öncelikle minimum hacim durumunda örgü parametreleri ve iç parametre değerleri belirlenecektir. Son olarak Bi_2Pd malzemesi için de kristal yapı parametreleri a, c ve iç parametre (z_{Bi}) değerleri belirlenecektir.

2.) Hesaplamaların ikinci kısmında süperiletken malzemelerin elektronik özellikleri DFT kullanılarak incelenmiştir. Buradan incelenen malzemenin iletken, yarıiletken veya yalıtkan özelliklerden hangisini göstereceği belirlenecektir. Eğer malzemenin valans bandı enerjileri ile iletkenlik bandı enerjileri çakışıyorsa iletkenlik özelliği gösterir. Yarı iletkenler ve yalıtkanlarda ise valans bandı ile iletkenlik bandları arasında boşluk bulunmaktadır. Genellikle yalıtkan malzemeler arasındaki boşluk yarıiletken malzemeler arasındaki boşluktan büyüktür.

3.) Elde edilen yapısal ve elektronik özellikler kullanılarak lineer tepki metodu ile bu tezde incelenmiş olan malzemelerin titreşim özellikleri araştırılmıştır. BCS teorisine göre süperiletkenlik olayı Cooper çiftlerinin oluşumundan kaynaklanmaktadır. Cooper çiftlerinin oluşmasında ise fononların büyük rolü vardır. Bu yüzden fonon enerjilerinin hesaplanması süperiletkenlik olayı araştırmalarında önemli bilgiler vermektedir. Ayrıca örgü dinamiği çalışmalarında durum yoğunluğunu incelemek oldukça önemlidir. Durum yoğunluğu grafiği hangi frekans aralığında hangi atomların titreştiğini açık bir şekilde verir. Dolayısıyla hangi atomun hangi frekanslarda katkı yaptığı belirlenir.

4.) Bu tezde son olarak elektron-fonon etkileşimi detaylı olarak incelenmiştir. Elektron-fonon etkileşim parametresini elde etmenin en iyi yolu Eliashberg spektral

fonksiyonunun hesaplanması ile mümkündür. Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişim grafiği incelenerek elektron-fonon etkileşimine en yüksek katkı yapan modların hangi frekans aralığında olduğu belirlenmiştir. Lineer tepki metodu ile yapılan fonon ve süperiletkenlik hesaplamaları deneysel sonuçlarla genelde çok iyi uyum göstermektedir. Eğer deneysel sonuçlar mevcut değil ise teorik hesaplamalarımız sonucu elde edilen veriler deneysel hesaplamalara ışık tutacaktır.

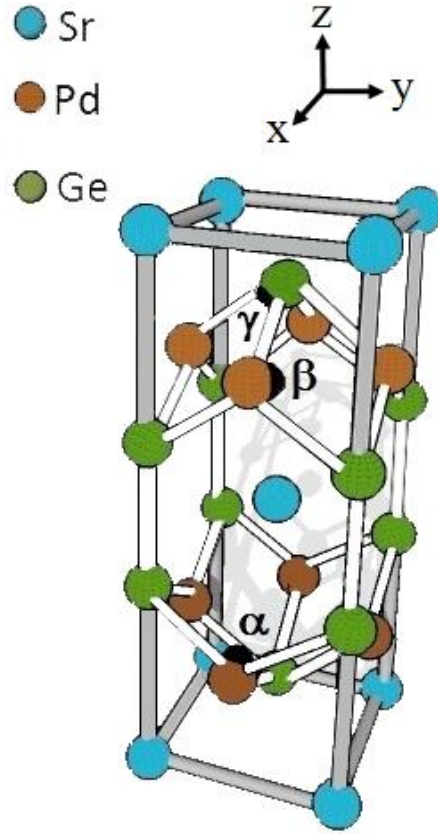
Hesaplamalarımızda düzlem dalga ve pseudopotansiyel teorilerini temel alan QUANTUM ESPRESSO [6] programı ve Perdew-Burke-Ernzerhof tarafından elde edilmiş GGA [144] yaklaşımı kullanıldı. Elektron-iyon etkileşimleri için Ultrasoft [147,148] ve Norm-Conserving [149] pseudopotansiyeller kullanıldı. Kohn-Sham denklemleri [106] Brillouin bölgesi içerisinde bir set olan Monkhorst-Pack [150] özel \vec{k} noktaları kullanılarak belirlendi. Fonon frekansları lineer-tepki metodu [144] kullanılarak hesaplandı. Ayrıca süperiletkenlik özellikleri Migdal ve Eliashberg yaklaşımları kullanılarak hesaplandı [151,152].

5.2. SrPd₂Ge₂ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

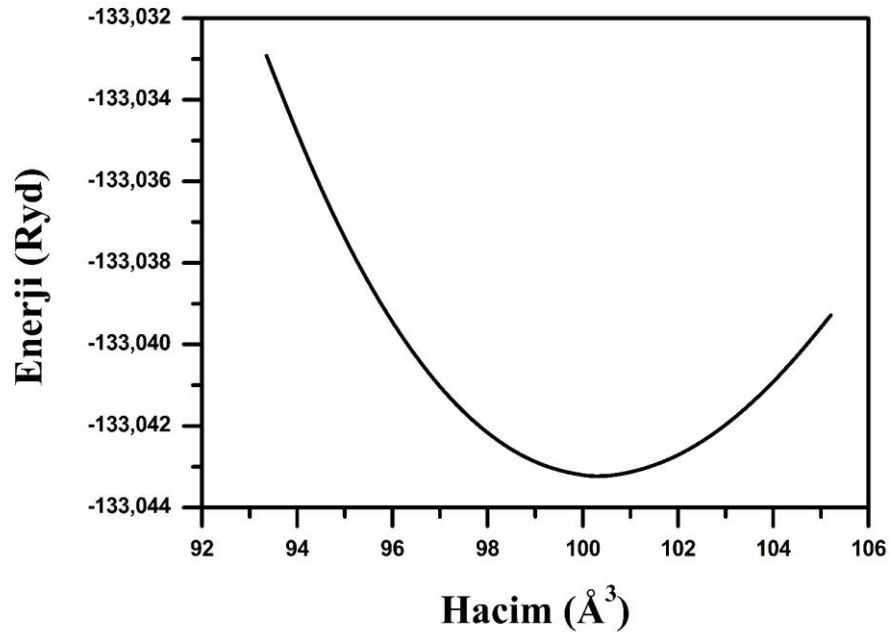
5.2.1. SrPd₂Ge₂ malzemesinin yapısal özellikleri

SrPd₂Ge₂ malzemesi için yapısal hesaplamalarımız sonucunda elde edilen kristal yapı Şekil 5.1.a.'da ve Enerji-Hacim grafiği Şekil 5.1.b.'de verilmiştir. Bu malzeme BCT yapıya sahip olan ThCr₂Si₂ kristal yapıya benzer yapıda kristalleştiği bulundu. SrPd₂Ge₂ kristali BCT örgü üzerine kurulmuş ve uzay grubu I4/mmm olan bir yapıdır. Bu kristal yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları: Sr 2a(0, 0, 0), Pd 4d(0, 1/2, 1/4) ve Ge 4e(0, 0, z) olarak verilmektedir. Enerji-Hacim grafiği çizilerek SrPd₂Ge₂ malzemenin DFT'ye göre en kararlı olduğu nokta belirlendi ve elde edilen grafik Murnaghan eşitliğine göre fit edilerek SrPd₂Ge₂ malzemesi için örgü parametreleri ile Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevleri belirlendi.

a-)



b-)



Şekil 5.1. SrPd_2Ge_2 malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği

Enerji-Hacim grafiğinin fit edilmesi sonucunda elde edilen örgü parametreleri SrPd₂Ge₂ malzemesi için $a = b = 4,423 \text{ \AA}$, $c = 10,259 \text{ \AA}$ olarak bulundu [153] ve iç parametre değeri kristal koordinatlar cinsinden $z = 0,372$ olarak hesaplandı. Bulunan bu değerler daha önceki deneysel sonuçlar olan $a = b = 4,420 \text{ \AA}$ ve $c = 10,104 \text{ \AA}$ [36] ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. SrPd₂Ge₂ malzemesi için Bulk modülü (B) ve Bulk modülün basınca göre birinci türevi (B') değerleri sırasıyla 79,9 GPa ve 5,20 olarak hesaplandı. Tablo 5.1.'de SrPd₂Ge₂ malzemesinin hesaplanan teorik yapısal parametre değerleri ve onlara karşılık gelen önceki deneysel ve teorik değerleri verilmiştir.

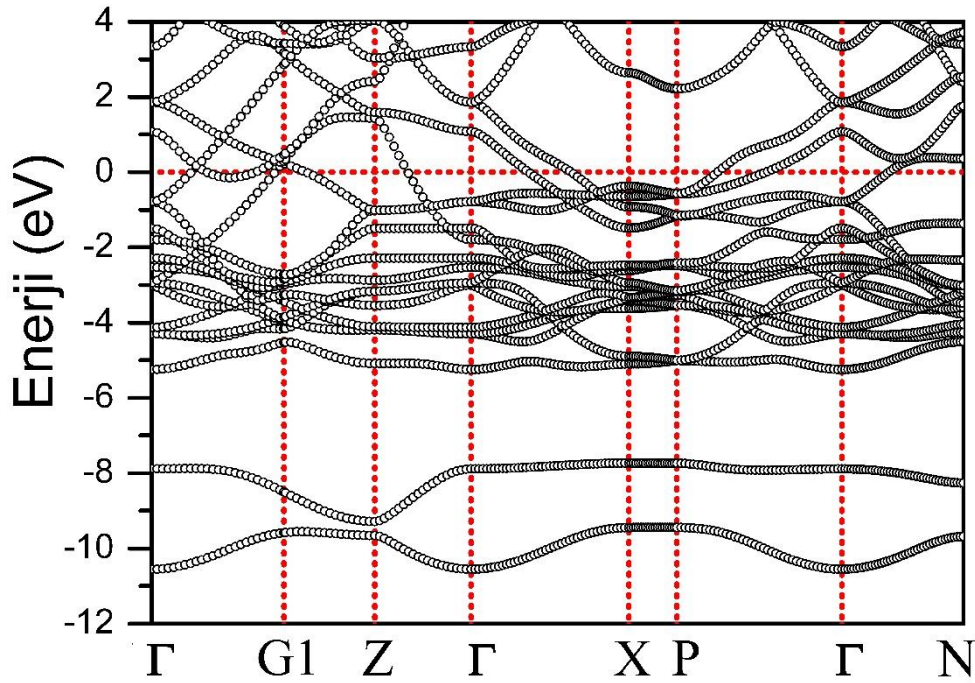
Tablo 5.1. SrPd₂Ge₂ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması.

	a (Å)	c (Å)	z	V (Å ³)	$d_{\text{Pd-Ge}}$ (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Bu Çalışma [153]	4,423	10,259	0,372	100,32	2,542	120,85	104,10	75,90
Deneysel [10]	4,409	10,127	0,370	98,43	2,519	122,13	103,54	76,46
Deneysel [36]	4,420	10,104	0,370	98,70	2,521	122,49	103,38	76,62
GGA [40]	4,459	10,321	0,370	102,60	2,573	121,34	104,15	76,12
GGA [41]	4,373	9,981	0,370	95,43	2,493	122,58	103,34	76,66

Ayrıca elektron-fonon etkileşimini farklı şekillerde etkilediğini düşündüğümüz bazı mesafeler ve açılar da hesaplandı. Paladyum ve Germanyum atomları arasındaki mesafe $d_{\text{Pd-Ge}}$; geçiş metali Paladyumlar arasındaki mesafe $d_{\text{Pd-Pd}}$; Germanyum atomları arasındaki mesafe $d_{\text{Ge-Ge}}$ ve bağ açıları " α, β, γ " değerleri de hesaplandı. Tablo 5.1.'den görüldüğü gibi hesaplamalarımız sonucu elde ettiğimiz a ve c değerlerinin daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. İç parametre (z) değerinin de teorik ve deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca hesaplanmış olan atomlar arası mesafeler ve açılarda teorik ve deneysel sonuçlarla uyum halindedir. Elde etmiş olduğumuz bu sonuçlar yapmış olduğumuz yapısal hesaplamaların güvenilir olduğunu göstermektedir.

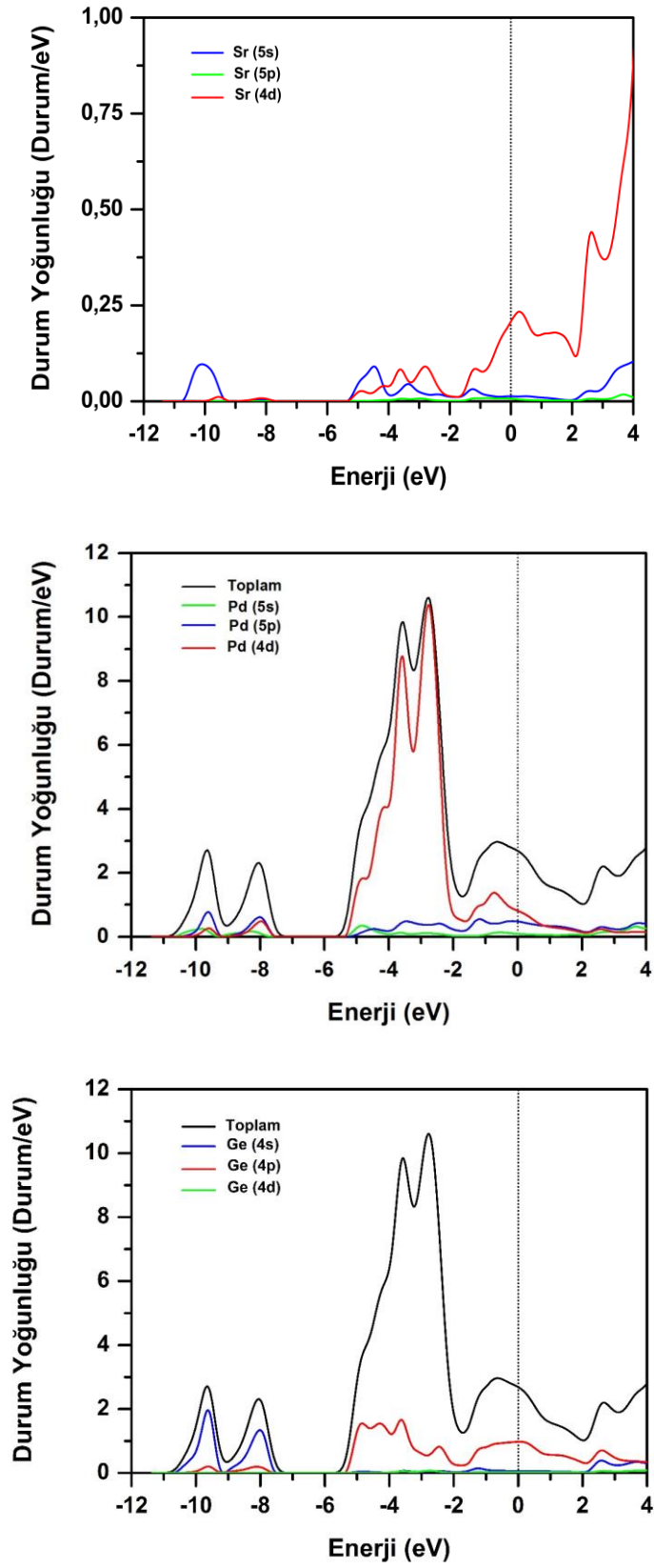
5.2.2. SrPd₂Ge₂ malzemesinin elektronik özellikleri

SrPd₂Ge₂ malzemesi için yüksek simetri yönünde elektronik enerji band yapısı Şekil 5.2.'de görüldüğü gibi elde edilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak seçilmiştir ve yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Elde edilen bulgular daha önce hesaplanmış teorik çalışma ile oldukça uyumludur [40]. Şekil 5.2. detaylı olarak incelediğinde elektron band dağılımlarının Fermi seviyesini kestiği açıkça görülmektedir. Bu da SrPd₂Ge₂ malzemesinin metalik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.2. SrPd₂Ge₂ malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

En düşük enerjiye sahip iki band, diğer valans bandlarından tamamen ayrılmıştır. Elektronik enerji band yapısının daha iyi anlaşılabilmesi için elektronik durum yoğunluğu incelenmelidir. Şekil 5.3.'te hesaplamalarımız sonucu elde edilen elektronik durum yoğunluğu grafiği verilmiştir.



Şekil 5.3. SrPd₂Ge₂ malzemesi için toplam (siyah) ve kısmi (renkli) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

Şekil 5.3.'te enerji durum yoğunluğu grafiklerinden görüldüğü gibi -10,8 eV ile -9,1 eV enerji aralığında bulunan banda en fazla katkı Ge 4s orbitalinden gelmiştir. Bu beklenen bir durumdur, çünkü en düşük enerjili seviyeleri "s" orbitalleri işgal eder. -9,1 eV ile -7,2 eV enerji aralığında değişen banda da en fazla katkı yine Ge 4s orbitalinden gelmiştir. Bu band yüksek valans band bölgesinden yaklaşık 2,5 eV değerinde bir enerji değeri ile ayrılmıştır. -5,5 eV ile -2,0 eV enerji aralığında en yüksek katkı Pd 4d orbitalinden gelmektedir. Bu enerji bölgesinde Pd 4d orbitalinden sonra en yüksek katkı Ge 4p orbitalinden gelmektedir. Bu enerji seviyesindeki valans durumuna Sr atomundan gelen katkı çok düşüktür. Bunun sebebi Sr atomu iki elektronunu vererek Sr^{+2} iyon durumuna geçerek elektronik olarak kararlı durum gibi davranmıştır. Dolayısıyla elektronik özelliklere katkısı azalmıştır. -2,0 eV ile 0 eV enerji aralığındaki bölgede en fazla katkı Ge 4p ve Pd 4d orbitallerinin hibritleşmesinden gelmektedir. Fermi enerji seviyesine en fazla katkıda bulunan orbital ise Ge 4p olduğu görülmektedir. Daha sonraki en büyük katkı Pd atomlarının 4d ve 5p orbitalinden gelmektedir [153]. Bulmuş olduğumuz bu sonuçlar daha önceki teorik çalışma ile de oldukça uyumludur [40]. Fermi seviyesi elektronik durum yoğunluklarına bakıldığında $N(E_F)$ 2,70 Durum/eV olarak hesaplanmıştır ve bu değer $N(E_F)$ 'yi 2,90 Durum/eV olarak bulan teorik çalışma ile çok iyi uyumludur [40]. $N(E_F)$ değerine en büyük katkı %51 ile Ge ($N(E_F^{Ge}) = 1,377$ Durum/eV) atomundan, daha sonra ise %41 ile Pd ($N(E_F^{Pd}) = 1,107$ Durum/eV) atomundan gelmektedir. Fermi seviyesi civarındaki en küçük katkı ise %8 ile Sr ($N(E_F^{Sr}) = 0,216$ Durum/eV) atomundan gelmektedir. Bu da Cooper çiftleri oluşumuna en fazla katkının Ge atomunun 4p orbitalinden ve Pd atomunun 4d ve 5p orbitallerinden geldiğini göstermektedir (Şekil 5.3.). Ayrıca $N(E_F)$ değerine tüm atomlardan katkı geldiğinden dolayı $SrPd_2Ge_2$ malzemesinin elektronik yapısının üç boyutlu karakter gösterdiği söylenebilir.

5.2.3. $SrPd_2Ge_2$ malzemesinin titreşim özellikleri

Bu malzemenin BCS teorisine göre süperiletken özelliklerinin incelenmesi için fonon özelliklerinin incelenmesi gerekir. Titreşim özellikleri tam bir elektron-fonon

etkileşim parametresinin hesaplanabilmesi için ölçülmesi gereken en önemli özelliklerden birisidir. Bu sebepten dolayı; bu malzeme için fonon yapısı, fonon durum yoğunluğu, Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresi incelenmiştir. Brillouin merkezi-fonon (zone-center) modlarını incelemek malzemelerin kristal dinamiği çalışmaları için çok önemli bilgiler verir. SrPd₂Ge₂ malzemesi için Brillouin merkezi-fonon modları D_{4h} (4/mmm) nokta grubu ile tanımlanır. SrPd₂Ge₂ malzemesi için grup teoriye göre Γ noktasındaki optik fonon modları simetrisi

$$\Gamma = 2E_g + B_{1g} + 2E_u + 2A_{2u} + A_{1g} \quad (5.1)$$

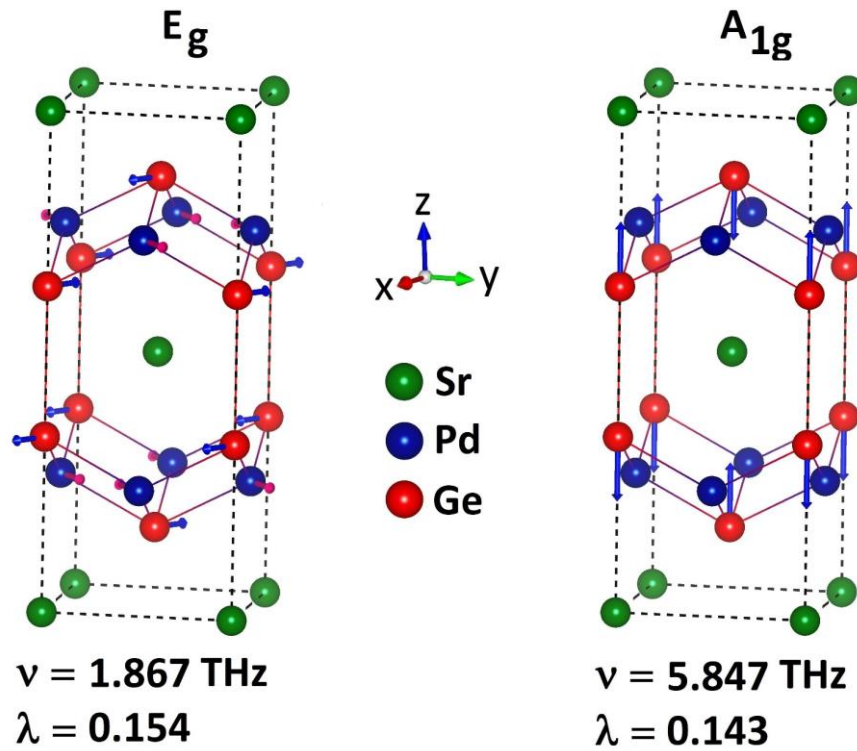
denklemleri ile tanımlanır. Burada; E_g , B_{1g} , A_{1g} modları Raman aktif ve E_u , A_{2u} modları Kızıl-ötesi (İnfrared) aktiftir. Dejenere olmuş E modlarında bulunan atomların titreşimleri x-y düzleminindedir. A ve B modlarındaki atomların titreşimleri ise z yönündedir. Tablo 5.2.'de Brillouin merkezi-fonon modlarının frekans değerleri ve elektron-fonon etkileşim parametre değerleri verilmiştir.

Tablo 5.2. SrPd₂Ge₂ malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.

Malzeme	E_g	E_u	B_{1g}	A_{2u}	A_{2u}	E_u	E_g	A_{1g}
SrPd ₂ Ge ₂ (v)	1,867	3,285	3,312	3,762	5,146	5,702	5,779	5,847
SrPd ₂ Ge ₂ (λ)	0,154	0,006	0,077	0,005	0,009	0,004	0,026	0,143

Tablo 5.2.'den görüldüğü gibi elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkı yapan modun düşük frekanslı E_g modu ve daha sonra en yüksek katkı yapan modun A_{1g} modu olduğu bulundu. Şekil 5.4.'te elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı yapan E_g ve A_{1g} modlarının titreşimleri verilmiştir. E_g modunun titreşimleri incelendiğinde Pd ve Ge atomları titreşirken Sr atomu titreşmemektedir. Bu beklenen bir durumdur, çünkü SrPd₂Ge₂ malzemesinde $N(E_F)$ değerine en büyük

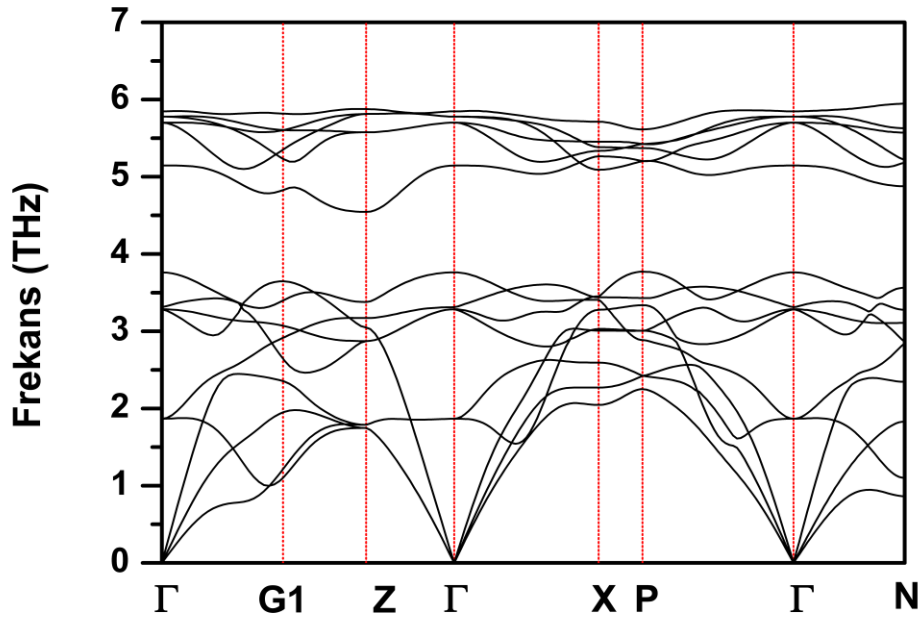
katkılar Pd ve Ge atomlarından gelmektedir. E_g modunda Pd ve Ge atomlarının titreşimleri tetrahedral yapıda bulunan bağ açısının değişmesine sebep olur. Bu durum Pd ve Ge atomlarının elektronik durumlarında üst üste binmelere sebep olur. Bu sebepten E_g modunun elektron-fonon etkileşim parametresi diğer optik fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametresinden daha büyük olmasına yol açar. Şekil 5.4.'te yine SrPd_2Ge_2 malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine E_g modundan sonra en büyük katkıyı yapan A_{1g} modunun titreşimi gösterilmiştir. A_{1g} modunun titreşimleri incelendiğinde sadece Ge atomlarının titreştikleri görülmektedir.



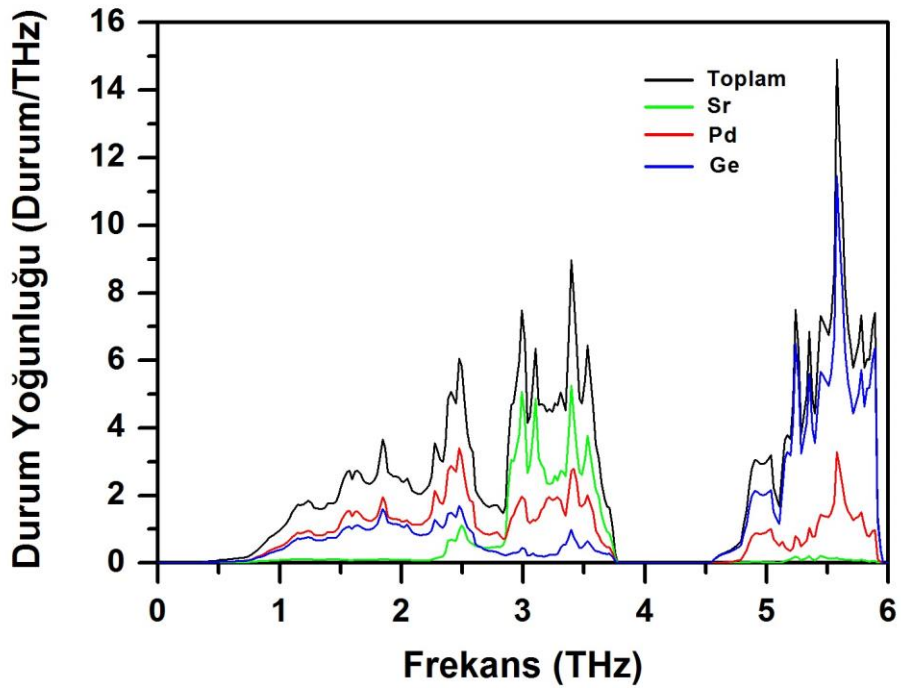
Şekil 5.4. SrPd_2Ge_2 malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E_g ve A_{1g} optik fonon modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.

Brillouin bölgesi içerisinde hesapladığımız fonon dağılım grafiği ve fonon durum yoğunluğu grafikleri Şekil 5.5.'te görülmektedir. Tüm fonon modları pozitif frekanslara sahip olduklarından SrPd_2Ge_2 malzemesi BCT yapıda dinamik olarak kararlı haldedir.

a-)



b-)



Şekil 5.5. SrPd₂Ge₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğuna atomların katkısına göre gösterimi

SrPd₂Ge₂ malzemesi her bir birim hücresinde beş atom içerdiğinden toplamda on beş adet fonon modu vardır. Bunlardan üçü akustik diğer on iki tanesi ise optik moddur. Fonon dağılım eğrisi iki açık bölgeye ayrılmıştır. Bu iki bölge 0 ile 3,8 THz arasındaki frekanslarda değişen düşük frekans bölgesi (Low Frequency Region-LFR) ve 4,6 ile 5,9 THz arasındaki frekanslarda değişen yüksek frekans bölgesidir (High Frequency Region-HFR). LFR bölgesinde üç akustik altı optik mod olmak üzere dokuz atom modu bulunmaktadır. Diğer altı atom modu HFR bölgesindedir. En yüksek optik fonon modu diğer modlar ile karşılaştırıldığında fazla değişmemektedir.

Fonon durum yoğunluğu eğrisi Şekil 5.5.b.'de gösterilmektedir. Fonon durum yoğunluğu grafiği incelendiğinde 0 ile 2,2 THz arasında değişen frekans bölgesinde Pd ve Ge atomları arasında güçlü bir hibritleşme olduğu görülmektedir. 2,2 ile 2,7 THz arasında kalan bölgede fonon durum yoğunluğuna en fazla katkı Pd atomundan gelir. Sr ve Ge atomları bu bölgede daha az katkıda bulunmuştur. 2,7 ile 3,8 THz ile değişen bölgede en fazla katkı Sr atomundan gelmektedir. Diğer atomlardan gelen katkı daha küçüktür.

HFR bölgesinde en fazla katkı Ge atomundan gelmektedir. Bunun sebebi Ge atomunun kütlesi diğer atomlardan daha küçük olmasıdır. HFR bölgesinde Pd atomunun kütlesi Sr atomunun kütlesinden daha büyük olmasına rağmen Sr atomundan daha fazla katkıda bulunmaktadır. Bunun sebebi Pd ve Ge atomları arasındaki kovalent bağdan kaynaklanmaktadır.

5.2.4. SrPd₂Ge₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri

SrPd₂Ge₂ malzemesi için elde ettiğimiz elektron-fonon etkileşim parametre değeri 0,74 olarak bulundu. Bu parametre orta güçlükte bir elektron-fonon etkileşimi olduğunu göstermektedir. SrPd₂Ge₂ malzemesi için hesaplanan $N(E_F)$, elektron-fonon etkileşim parametresi (λ), ortalama logaritmik frekansı (ω_{ln}), spesifik özgül ısı katsayısı (γ), süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değerleri Tablo 5.3.'te verilmiştir.

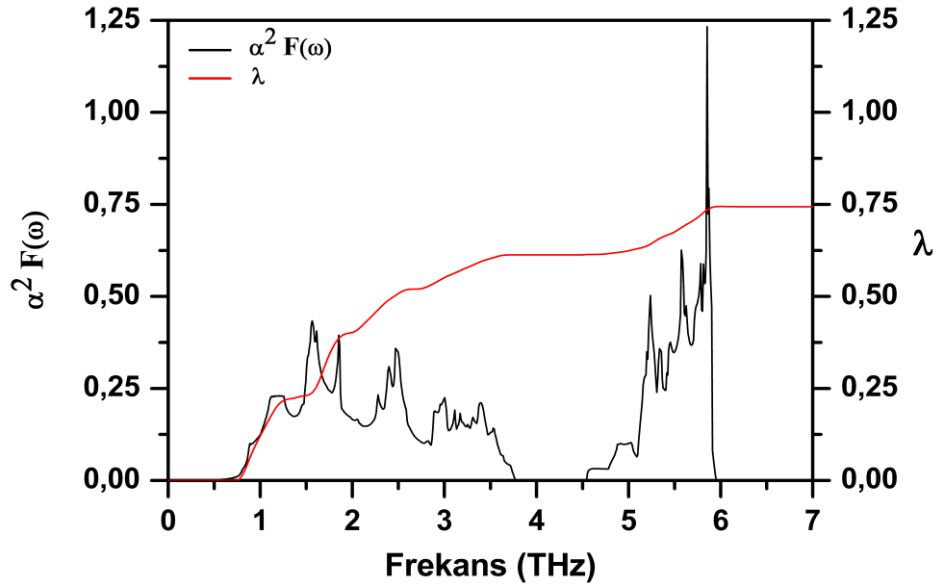
Görüldüğü gibi hesaplamalarımız sonucunda bulduğumuz teorik T_c değeri ile deneysel T_c değerleri arasında oldukça iyi bir uyum söz konusudur. Hesaplamalarımız sonucu süperiletkenlik geçiş sıcaklığını 3,20 K olarak hesapladık. Bu değer süperiletkenlik geçiş sıcaklığını 3,04 K olarak bulan deneysel çalışmadan yaklaşık olarak %5 farklıdır [10]. Tablo 5.3.'ten görüldüğü gibi $N(E_F)$ değeri 2,70 Durum/eV olarak hesaplandı. Bu değer 2,90 Durum/eV olarak bulan teorik çalışma ile uyumludur [40].

Tablo 5.3. SrPd₂Ge₂ malzemesi için elde edilmiş değerler; $N(E_F)$, Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T_c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ , spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	λ	ω_{ln} (K)	γ ($\frac{mJ}{mol.K^2}$)	T_c (K)
Bu Çalışma [153]	2,70	0,74	101,4	11,04	3,20
Deneysel [10]					3,04
Deneysel [16]				7,83	2,70
Deneysel [37]				15,3	2,92
Deneysel [38]					2,90
GGA [40]	2,90			6,84	

Elektron-fonon etkileşim parametresi ve ortalama logaritmik frekans sırasıyla 0,74 ve 101,4 K olarak hesaplandı. SrPd₂Ge₂ malzemesi için araştırmalarımıza göre elektron-fonon etkileşim parametresi ve ortalama logaritmik frekanslar yapmış olduğumuz çalışmadan önce teorik veya deneysel olarak hesaplanmamıştır. Elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanmasından sonra Eliashberg spektral fonksiyonu için Denklem 4.27 kullanıldı. Bu hesaplama sonucunda elde ettiğimiz dağılımları Şekil 5.6.'da gösterdik. Elektron-fonon etkileşim parametresine LFR ve HFR bölgelerinin katkıları sırasıyla 0,61 (%82,4) ve 0,13 (%17,6) olarak bulundu. Bu sonuçtan anlaşıldığı gibi elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı düşük frekanslı

modlardan kaynaklanır. Araştırmalarımıza göre SrPd₂Ge₂ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonu hesaplanmamıştır.



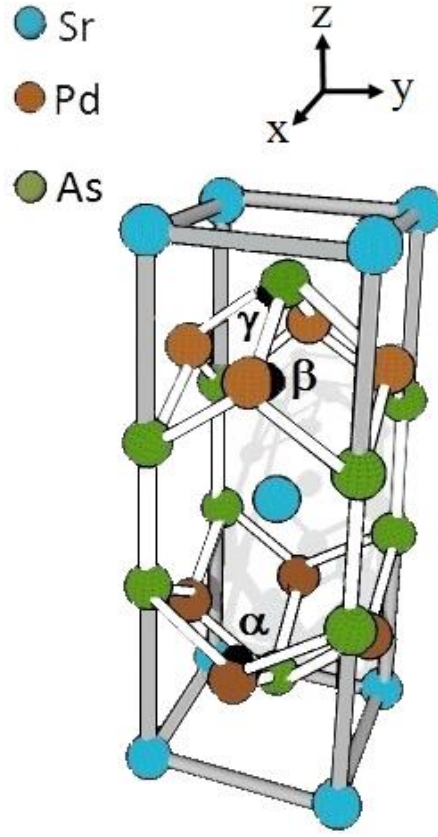
Şekil 5.6. SrPd₂Ge₂ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi

5.3. SrPd₂As₂ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

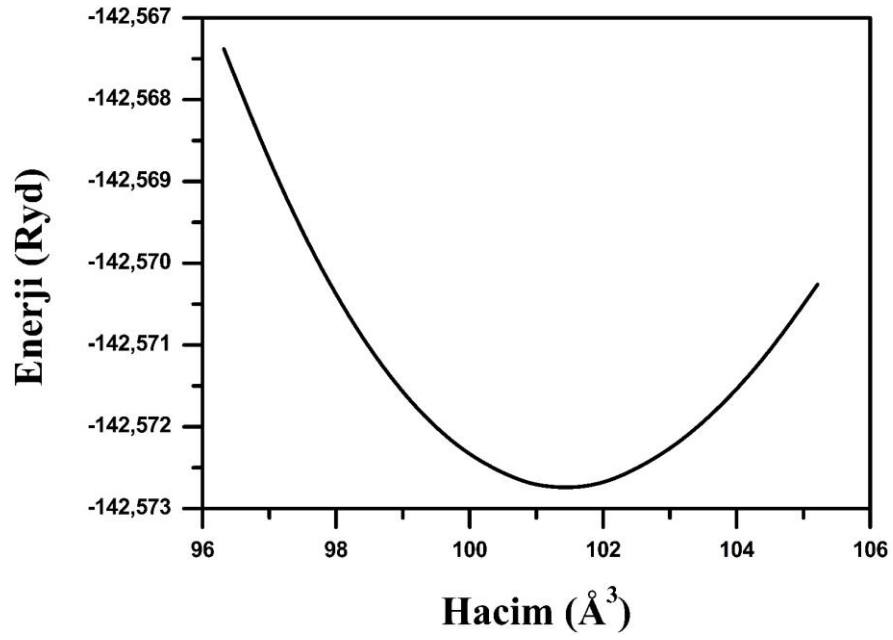
5.3.1. SrPd₂As₂ malzemesinin yapısal özellikleri

SrPd₂As₂ materyali için yapısal hesaplamalarımız sonucu elde edilmiş kristal yapı Şekil 5.7.a.'da ve Enerji-Hacim grafiği Şekil 5.7.b.'de görülmektedir. SrPd₂As₂ malzemesi SrPd₂Ge₂ malzemesi gibi BCT yapıya sahip olan ThCr₂Si₂ kristal yapıya benzer yapıda kristalleştiği bulunmuştur. SrPd₂As₂ kristali BCT örgü üzerine kurulmuş ve uzay grubu I4/mmm olan bir yapıdır. Bu kristal yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları: Sr 2a(0, 0, 0), Pd 4d(0, 1/2, 1/4) ve As 4e(0, 0, z) olarak verilir. Enerji-Hacim grafiği çizilerek SrPd₂As₂ malzemenin DFT'ye göre en kararlı olduğu nokta belirlendi ve elde edilen grafik Murnaghan eşitliğine göre fit edilerek SrPd₂As₂ malzemenin örgü parametreleri ile Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevleri belirlendi.

a-)



b-)



Şekil 5.7. SrPd₂As₂ malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği

Enerji-Hacim grafiğinin fit edilmesi sonucunda elde edilen örgü parametreleri SrPd₂As₂ malzemesi için $a = b = 4,426 \text{ \AA}$, $c = 10,362 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı ve iç parametre değeri kristal koordinatlar cinsinden $z = 0,377$ olarak hesaplandı. Bulunan bu değerler daha önceki deneysel sonuçlar olan $a = b = 4,376 \text{ \AA}$ ve $c = 10,167 \text{ \AA}$ [14] değerleri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

SrPd₂As₂ malzemesi için Bulk modülü (B) ve Bulk modülün basınca göre birinci türevi (B') değerleri sırasıyla 82,1 GPa ve 5,30 olarak hesaplandı. Tablo 5.4.'te SrPd₂As₂ malzemesi için hesaplanan teorik yapısal parametre değerleri ve onlara karşılık gelen önceki deneysel ve teorik değerler verilmiştir. Bunlara ek olarak elektron-fonon etkileşimini farklı şekillerde etkilediğini düşündüğümüz bazı mesafeler ve açılar da hesaplanmıştır. Paladyum ve Arsenik atomları arasındaki mesafe $d_{\text{Pd-As}}$; geçiş metali Paladyumlar arasındaki mesafe $d_{\text{Pd-Pd}}$ ve bağ açıları " α, β, γ " değerleride hesaplandı.

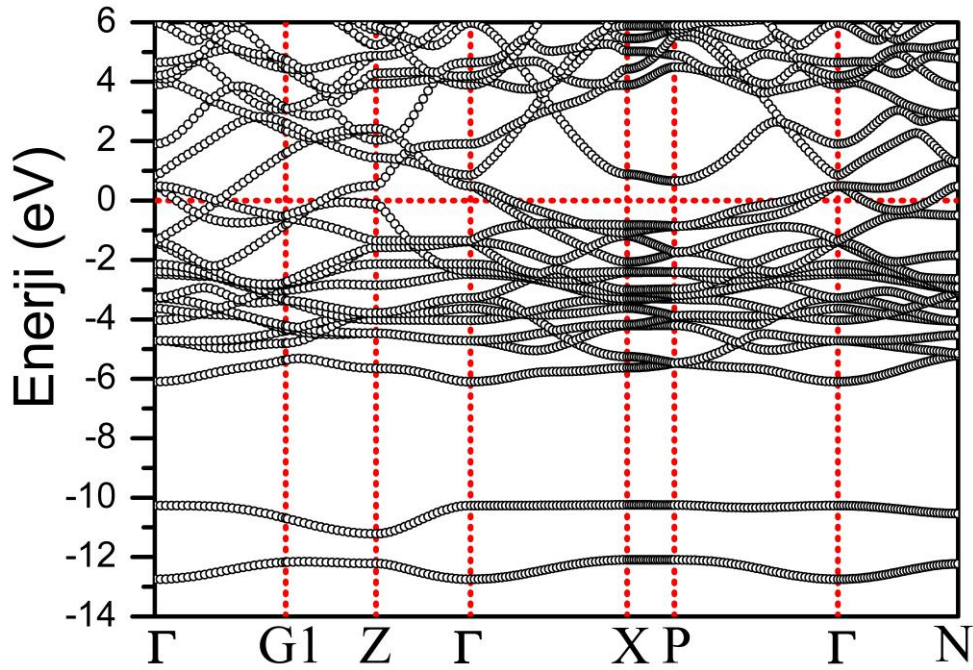
Tablo 5.4. SrPd₂As₂ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması.

	a (Å)	c (Å)	z	V (Å ³)	$d_{\text{Pd-As}}$ (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Bu Çalışma [153]	4,426	10,362	0,377	101,49	2,574	118,61	105,11	74,89
Deneysel [14]	4,376	10,167	0,377	97,35	2,539	118,99	104,93	75,07
GGA [44]	4,437	10,364		102,02				

Tablodan da görülebileceği gibi elde ettiğimiz a ve c değerlerinin daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. İç parametre (z) değerinin de daha önce yapılmış olan deneysel [14] veri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Hesaplamalarımız sonucunda elde ettiğimiz atomlar arası mesafe ve açılar daha önce yapılmış olan deneysel [14] değerlerle uyumludur. Özellikle yapısal hesaplamalarda bulunan en büyük hata %1,14'tür. İç parametre değeri deneysel değer ile aynıdır. Bu da yapmış olduğumuz yapısal hesaplamaların güvenilir olduğunun bir kanıtıdır.

5.3.2. SrPd₂As₂ malzemesinin elektronik özellikleri

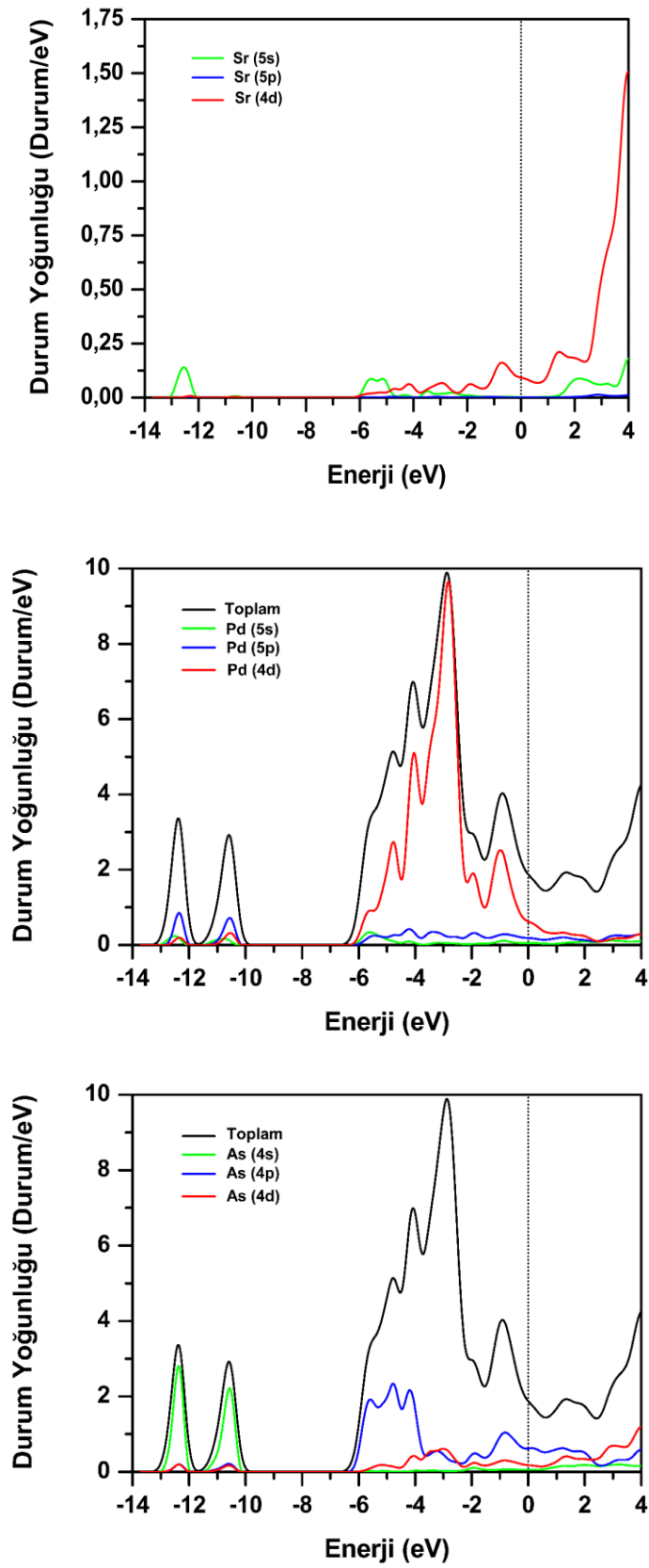
SrPd₂As₂ malzemesi için yüksek simetri yönünde elektronik enerji band yapısı Şekil 5.8.'de görüldüğü gibi elde edilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak seçilmiştir ve yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Hesaplamalarımız sonucu elde etmiş olduğumuz bulgular daha önce hesaplanmış teorik çalışma ile oldukça uyumludur [44]. Şekil 5.8. detaylı olarak incelendiğinde değerlik ve iletkenlik bandlarının Fermi seviyesini kestiği açıkça görülmektedir. Bu durum SrPd₂As₂ malzemesinin metalik bir yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir. En düşük enerjiye sahip olan iki band, diğer valans bandlarından tamamen ayrılmıştır.



Şekil 5.8. SrPd₂As₂ malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

Şekil 5.9.'da enerji durum yoğunluğu grafiklerinden görüldüğü gibi -13,4 eV ile -11,72 eV enerji aralığında değişen banda en fazla katkı As 4s orbitalinden gelmiştir. -11,58 eV ile -9,79 eV enerji aralığında değişen banda da en fazla katkı yine As 4s orbitalinden gelmiştir. Bu band yüksek valans band bölgesinden 3,2 eV değerinde bir enerji değeri ile ayrılmıştır. As 4s orbitalinden kaynaklanan bu düşük iki band

SrPd₂Ge₂ malzemesinin Ge 4s orbitali ile karşılaştırıldığında daha düşük enerjilidir. Bu yüzden SrPd₂As₂ malzemesi için As-As arası mesafe (2,53 Å) SrPd₂Ge₂ malzemesindeki Ge-Ge arasındaki mesafeden (2,62 Å) daha kısadır. Ayrıca SrPd₂As₂ malzemesi için bu iki bandın yüksek valans bölgesindeki bandlardan ayıran boşluk SrPd₂Ge₂ malzemesi ile karşılaştırıldığında 0,7 eV daha fazladır. SrPd₂As₂ malzemesi için temel valans bölgesi Fermi seviyesinden -6,59 eV değerine kadar uzanmaktadır. SrPd₂As₂ malzemesi için elde edilen temel valans bölgesi SrPd₂Ge₂ malzemesi ile karşılaştırıldığında daha geniştir. -6,59 eV ile -1,5 eV enerji aralığında en yüksek katkı Pd 4d orbitalinden gelmektedir. Bu enerji bölgesinde Pd 4d orbitalinden sonra en yüksek katkı As 4p orbitalinden gelmektedir. Bu enerji seviyesindeki valans durumuna Sr atomundan gelen katkı çok düşüktür. Bunun sebebi Sr iki elektronunu vererek Sr⁺² iyon durumuna geçmiştir ve elektronik olarak kararlı durum gibi davranmıştır. Bu yüzden elektronik özelliklere Sr atomu çok az katkı yapmaktadır. -1,55 eV ile 0 eV enerji aralığındaki bölgede en fazla katkı Pd 4d orbitalinden gelmektedir. Daha sonra en büyük katkı yine As 4p orbitalinden gelmektedir. Fermi enerji seviyesine en fazla katkı Pd 4d ile As 4p orbitallerinin hibritleşmesinden gelmektedir. Daha sonraki en büyük katkı Pd 5p ve As 4d orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Bulmuş olduğumuz bu sonuçlar daha önceki teorik çalışma ile de oldukça uyumludur [44]. Elektronik durum yoğunluklarına bakıldığında N(E_F) 1,98 Durum/eV olarak bulundu. N(E_F) değerine en büyük katkı Pd 4d orbitali ile As 4p orbitallerinin hibritleşmesinden gelmektedir. Elektronik durum yoğunluğuna %47,5 ile Pd ($N(E_F^{Pd}) = 0,94$ Durum/eV) atomundan, %46,9 ile As ($N(E_F^{As}) = 0,93$ Durum/eV) atomundan gelmektedir. Fermi seviyesi civarındaki en küçük katkı ise %5,6 ile Sr ($N(E_F^{Sr}) = 0,11$ Durum/eV) atomundan gelmektedir. Bu durum Cooper çiftleri oluşumuna en fazla katkının As atomunun 4p orbitalinden ve Pd atomunun 4d ve 5p orbitallerinden geldiğini göstermektedir (Şekil 5.9.). SrPd₂As₂ malzemesi için hesaplamalarımız sonucu elde ettiğimiz N(E_F) değeri, bu değeri 1,97 Durum/eV olarak bulan teorik çalışma ile uyumludur [44]. SrPd₂As₂ malzemesi için bulunan N(E_F) değeri SrPd₂Ge₂ ((N(E_F)) 2,70 Durum/eV) ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Bu sebepten dolayı As atomunun p ve Pd atomunun d orbitallerinden N(E_F) değerine gelen katkılar SrPd₂Ge₂ malzemesinin Ge atomunun p ve Pd atomunun d orbitallerinden gelen katkılar ile karşılaştırıldığında daha küçüktür.



Şekil 5.9. SrPd₂As₂ malzemesi için toplam (siyah) ve kısmi (renkli) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

As atomunun valans elektronu sayısı Ge atomunun valans elektron sayısından daha fazladır. Ayrıca SrPd₂As₂ malzemesi için Pd orbitalinin enerjisi SrPd₂Ge₂ malzemesi ile karşılaştırıldığında biraz fazladır. Sonuç olarak SrPd₂As₂ malzemesinin elektron durum yoğunluğu azalma eğilimi göstermiştir. N(E_F) değerine tüm atomlardan katkı geldiğinden dolayı SrPd₂Ge₂ malzemesine benzer olarak SrPd₂As₂ malzemesinin de elektronik yapısının üç boyutlu karakter gösterdiği söylenebilir.

5.3.3. SrPd₂As₂ malzemesinin titreşim özellikleri

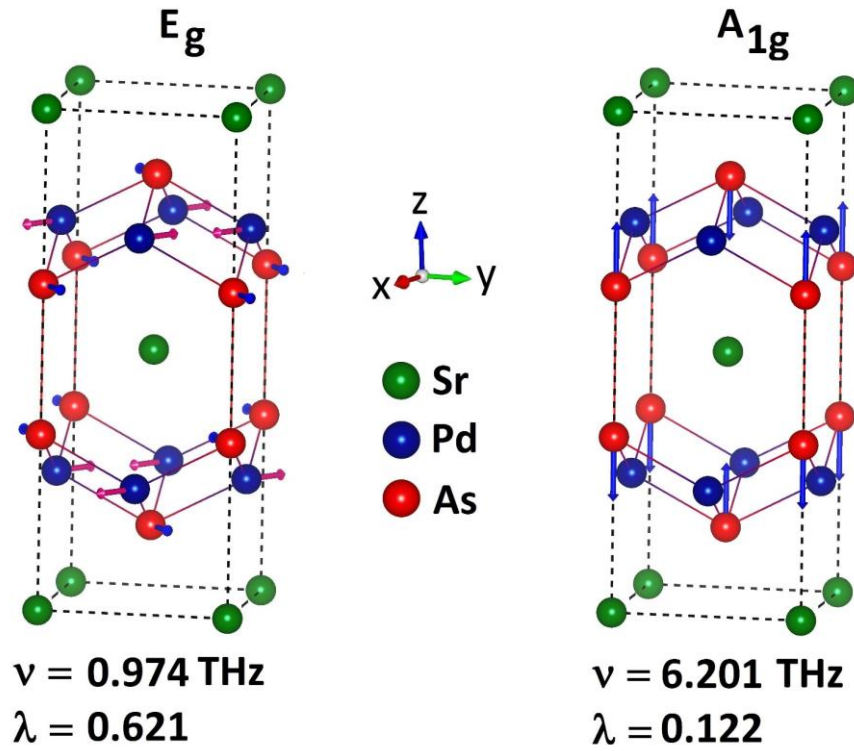
SrPd₂As₂ malzemesinin BCS teorisine göre süperiletken özelliklerinin incelenmesi için fonon özelliklerinin incelenmesi gerekir. Titreşim özellikleri tam bir elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanabilmesi için ölçülmesi gereken en önemli özelliklerden birisidir. Bu sebepten dolayı; bu malzeme için fonon yapısı, fonon durum yoğunluğu, Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresi incelenmiştir.

SrPd₂As₂ malzemesi için merkezi-fonon modları SrPd₂Ge₂ malzemesine benzer olarak D_{4h} (4/mmm) nokta grubu ile tanımlanır. SrPd₂As₂ malzemesi için grup teoriye göre optik fonon modları simetrisi Denklem 5.1’de verilmiş olan eşitlikle tanımlanır. Tablo 5.5.’te Brillouin merkezi-fonon modlarının frekans değerleri ve elektron-fonon etkileşim parametre değerleri verilmiştir. Tablo 5.5.’ten görüldüğü gibi elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkı yapan modun düşük frekanslı E_g modu ve daha sonra en yüksek katkı yapan modun A_{1g} modu olduğu bulundu. Bu durum SrPd₂Ge₂ malzemesi ile uyumludur.

Tablo 5.5. SrPd₂As₂ malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.

Malzeme	E_g	E_u	B_{1g}	A_{2u}	A_{2u}	E_u	E_g	A_{1g}
SrPd ₂ As ₂ (v)	0,974	3,151	2,366	3,545	4,451	5,087	5,489	6,201
SrPd ₂ As ₂ (λ)	0,621	0,004	0,092	0,005	0,005	0,006	0,026	0,122

Şekil 5.10.'da elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı yapan E_g ve A_{1g} modlarının titreşimleri verilmiştir. E_g modunun titreşimleri incelendiğinde Pd ve As atomları titreşirken Sr atomu titreşmemektedir. Bu beklenen bir durumdur, çünkü SrPd_2As_2 malzemesinde $N(E_F)$ değerine en büyük katkılar Pd ve As atomlarından gelmektedir. E_g modunda Pd ve As atomlarının titreşmesi tetrahedral yapıda bulunan bağ açısının değişmesine sebep olur. Bu durum Pd ve As atomlarının elektronik durumlarında üst üste binmelere sebep olur.



Şekil 5.10. SrPd_2As_2 malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E_g ve A_{1g} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.

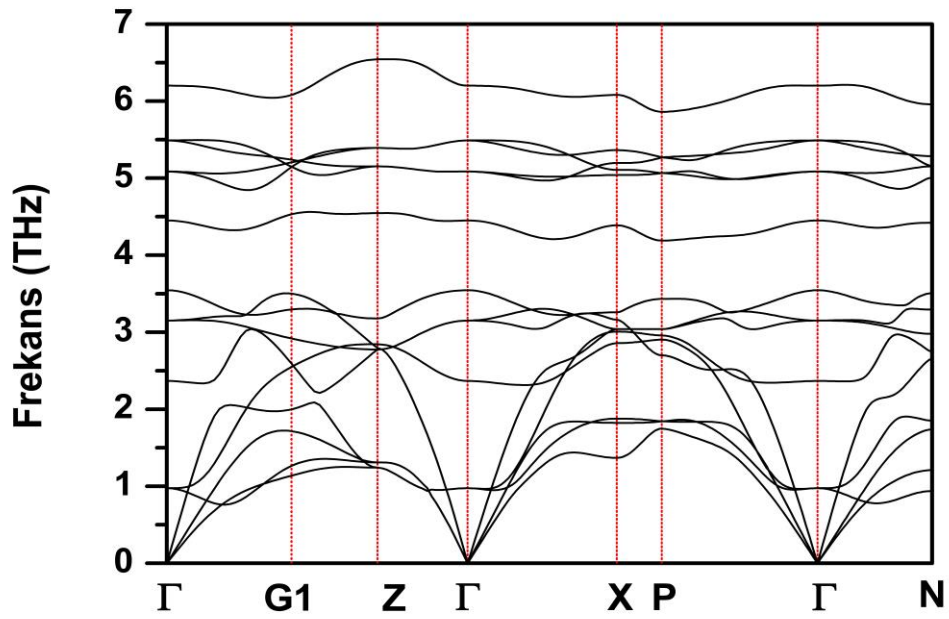
Bu sebepten dolayı E_g modunun elektron-fonon etkileşim parametresi diğer optik fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametresinden daha büyük olmasına yol açar. Bu durum yine SrPd_2Ge_2 malzemesi ile uyumludur. SrPd_2As_2 malzemesi için E_g modunun elektron-fonon etkileşim parametresi 0,621 olarak bulundu. Bu değer SrPd_2Ge_2 malzemesi için 0,154 olarak bulundu.

McMillan-Hopfield eşitliğine göre elektron-fonon etkileşim parametresi;

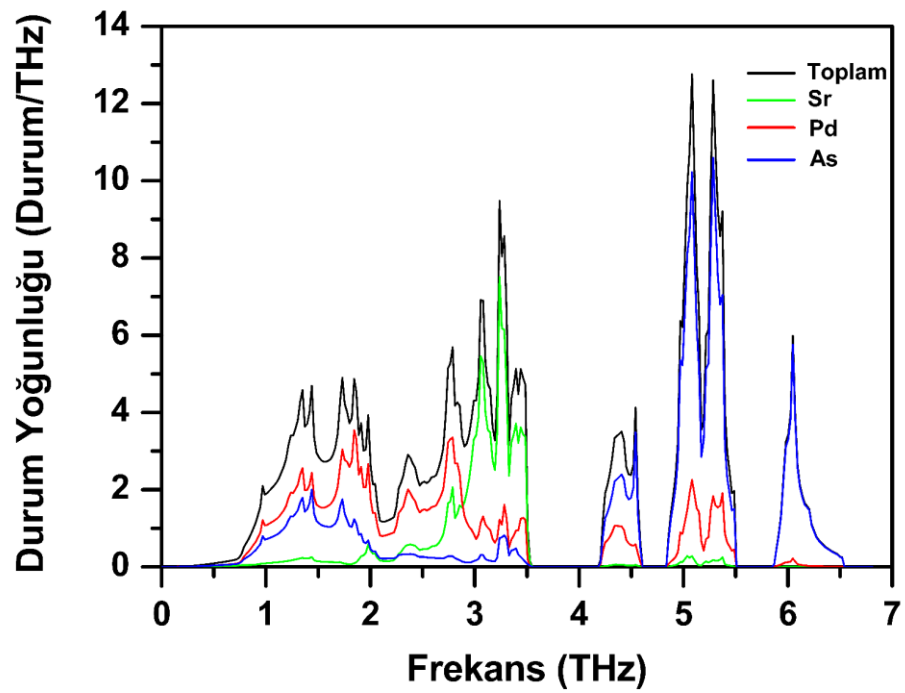
$$\lambda = \frac{N(E_F) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle} \quad (5.2)$$

denklemleri ile verilir. Burada; M atom kütlesi, $\langle \omega^2 \rangle$ ortalama fonon frekansının karesi, $\langle I^2 \rangle$ ise elektron-fonon etkileşim parametresinin karesinin Fermi ortalamasıdır. SrPd₂Ge₂ malzemesi için N(E_F) değeri 2,70 Durum/eV olarak hesaplandı. SrPd₂As₂ malzemesi için N(E_F) değeri 1,98 Durum/eV olarak hesaplandı. SrPd₂Ge₂ malzemesi için N(E_F) değeri SrPd₂As₂ malzemesi ile karşılaştırıldığında büyük olmasına karşın E_g modunun elektron-fonon etkileşim parametresi daha küçük hesaplanmıştır. Bunun sebebi SrPd₂As₂ malzemesinin $\frac{N(E_F)}{\langle \omega^2 \rangle}$ oranının daha büyük olmasıdır. Dolayısıyla SrPd₂As₂ malzemesinin E_g moduna karşılık gelen frekans değeri daha küçük olmalıdır. E_g moduna karşılık gelen frekans değeri SrPd₂As₂ malzemesi için 0,974 THz olarak hesaplandı. Bu değer SrPd₂Ge₂ malzemesi için 1,867 THz olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerden anlaşıldığı gibi SrPd₂As₂ malzemesinin E_g moduna karşılık gelen frekans değeri SrPd₂Ge₂ malzemesi ile karşılaştırıldığında neredeyse yarısı kadardır. Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönünde hesapladığımız fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunluğu eğrisi Şekil 5.11.'de birlikte verilmiştir. Tüm fonon modları pozitif frekanslara sahip olduğundan SrPd₂As₂ malzemesi BCT yapıda dinamik olarak kararlı haldedir. SrPd₂As₂ malzemesi için yüksek simetri noktalarında fonon dağılım eğrileri Şekil 5.11.a.'da verildiği gibi elde edilmiştir. SrPd₂As₂ malzemesi her bir birim hücresinde beş atom içerdiğinden toplamda on beş tane fonon modu vardır. Bunlardan üçü akustik diğer on iki tanesi ise optik moddur. Fonon dağılım eğrisi dört bölgeye ayrılmıştır. 3,6 THz değerinden küçük olan ilk frekans bölgesinde üç akustik altı optik mod olmak üzere dokuz atom modu bulunmaktadır. 4,2 THz ile 4,6 THz bölgesinde sadece bir adet optik fonon modu vardır. Bu optik fonon modu 4,9 THz ile 5,5 THz arasında bulunan dört optik fonon modundan 0,3 THz değerinde bir boşlukla ayrılmıştır.

a-)



b-)



Şekil 5.11. SrPd₂As₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) atomların fonon durum yoğunluğuna katkılarına göre gösterimi

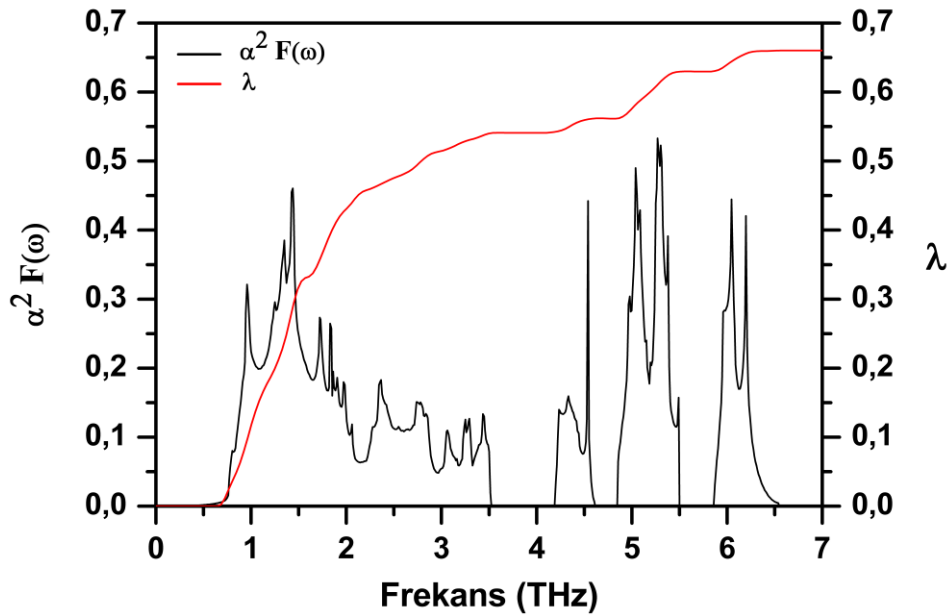
Diğer yüksek frekansa sahip optik fonon modu bu dört optik fonon modundan 0,4 THz frekans değeriyle ayrılmıştır. Fonon durum yoğunluğu eğrisi Şekil 5.11.b.'de gösterilmektedir. Fonon durum yoğunluğuna 0 ile 2,0 THz bölgesinde bulunan akustik ve optik fonon modlarına katkı Pd ve As atomları arasındaki güçlü hibritleşmeden kaynaklanmaktadır. Bu bölgede Sr atomunun katkısı ihmal edilecek kadar küçüktür. 2,0 ile 2,8 THz arasında kalan bölgede fonon durum yoğunluğuna en fazla katkı Pd atomundan gelir. Bunun sebebi Pd atomunun diğer atomlardan daha ağır olmasıdır. Fonon durum yoğunluğu eğrisinden faydalanılarak 2,8 THz ile 3,6 THz arasında kalan bölgede en büyük katkının Sr atomundan geldiği görülmektedir. Bu bölgede diğer atomlardan gelen katkı çok azdır. 3,6 THz'den büyük değerlerdeki frekans bölgesinde temel olarak As atomlarının titreşmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun sebebi As atomunun kütesinin diğer atomların kütesinden küçük olmasıdır.

5.3.4. SrPd₂As₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri

SrPd₂As₂ malzemesi için elde ettiğimiz elektron-fonon etkileşim parametresi değeri 0,66 olarak bulundu. Bu parametre orta güçlükte bir elektron-fonon etkileşimi olduğunu göstermektedir. SrPd₂As₂ malzemesi için hesaplanan teorik $N(E_F)$, elektron-fonon etkileşim parametresi (λ), ortalama logaritmik frekansı (ω_{ln}), spesifik özgül ısı katsayısı (γ), süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değerleri Tablo 5.6.'da görülmektedir. Elektron-fonon etkileşim parametresi ve ortalama logaritmik frekans sırasıyla 0.66 ve 92,2 K olarak hesaplandı. Hesaplamalarımız sonucu elde ettiğimiz elektron-fonon etkileşim parametresi daha önce bu değeri 0,44 olarak bulan deneysel çalışma ile uyumludur. SrPd₂As₂ malzemesi için araştırmalarımıza göre ortalama logaritmik frekanslar yapmış olduğumuz çalışmalardan önce teorik veya deneysel olarak elde edilmemiştir. Tablo 5.6.'dan görüldüğü gibi hesaplamalarımızda bulduğumuz teorik T_c değeri ile deneysel T_c değerleri birbiriyle uyumludur.

Tablo 5.6. SrPd₂As₂ malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E_F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ, elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln}, ortalama logaritmik frekansı; T_c, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı; γ, spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.

	N(E _F) (Durum/eV)	λ	ω _{ln} (K)	γ ($\frac{mJ}{mol.K^2}$)	T _c (K)
Bu Çalışma [153]	1,98	0,66	92,2	7,71	2,05
Deneysel [14]		0,44		6,43	0,92
GGA [44]	1,97			4,65	



Şekil 5.12. SrPd₂As₂ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi

Elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanmasından sonra Eliashberg spektral fonksiyonunu kullandık ve elde ettiğimiz dağılımları Şekil 5.12.'de gösterdik. Hesaplanan elektron-fonon etkileşim parametresine, 3,6 THz değerinden küçük olan fonon modlarının katkısı yaklaşık olarak %81,8'dir. Bu yüzden elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı düşük frekanslı modlardan gelmektedir. Bu durum SrPd₂Ge₂ malzemesi ile uyum göstermektedir.

5.4. CaPd₂As₂ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

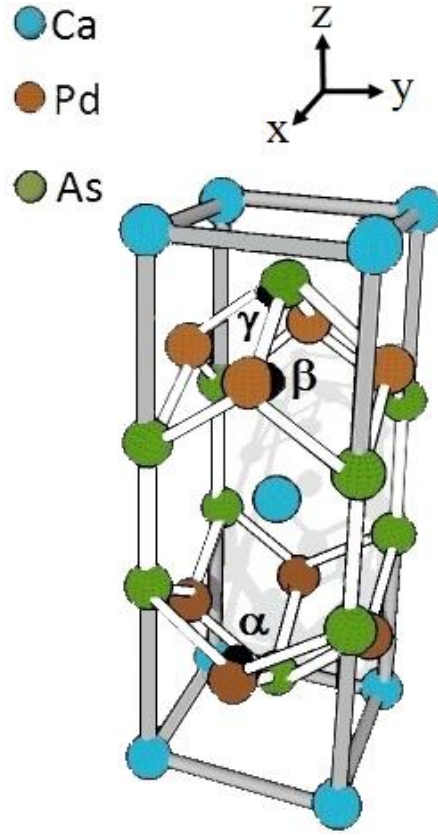
5.4.1. CaPd₂As₂ malzemesinin yapısal özellikleri

CaPd₂As₂ malzemesi için hesaplamalarımız sonucunda elde ettiğimiz kristal yapı Şekil 5.13.a.'da ve Enerji-Hacim grafiği Şekil 5.13.b.'de görülmektedir. CaPd₂As₂ malzemesi SrPd₂Ge₂ ve SrPd₂As₂ malzemeleri gibi BCT yapıya sahip olan ThCr₂Si₂ kristal yapıya benzer olarak kristalleştiği bulunmuştur. CaPd₂As₂ kristali BCT örgü üzerine kurulmuş ve uzay grubu I4/mmm olan bir yapıdır. Bu kristal yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları: Ca 2a(0, 0, 0), Pd 4d(0, 1/2, 1/4) ve As 4e(0, 0, z) olarak verilir. Enerji-Hacim grafiği çizilerek malzemenin DFT'ye göre en kararlı olduğu nokta hesaplanmış ve Enerji-Hacim grafiği Murnaghan eşitliğine göre fit edilerek CaPd₂As₂ malzemesinin örgü parametreleri, Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevleri de hesaplanmıştır. Enerji-Hacim grafiğinin fit edilmesi sonucunda CaPd₂As₂ malzemesi için örgü parametreleri $a = b = 4,403 \text{ \AA}$, $c = 10,245 \text{ \AA}$ olarak bulundu ve iç parametre değeri kristal koordinatlar cinsinden $z = 0,378$ olarak hesaplandı. Bulunan bu değerler daha önceki deneysel sonuçlar olan $a = b = 4,282 \text{ \AA}$ ve $c = 10,088 \text{ \AA}$ [14] ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. CaPd₂As₂ malzemesi için Bulk modülü (B) ve Bulk modülün basınca göre birinci türevi (B') değerleri sırasıyla 84,8 GPa ve 5,06 olarak hesaplandı. Tablo 5.7.'de CaPd₂As₂ malzemesi için hesaplanan teorik yapısal parametre değerleri ve onlara karşılık gelen önceki deneysel ve teorik değerler verilmiştir.

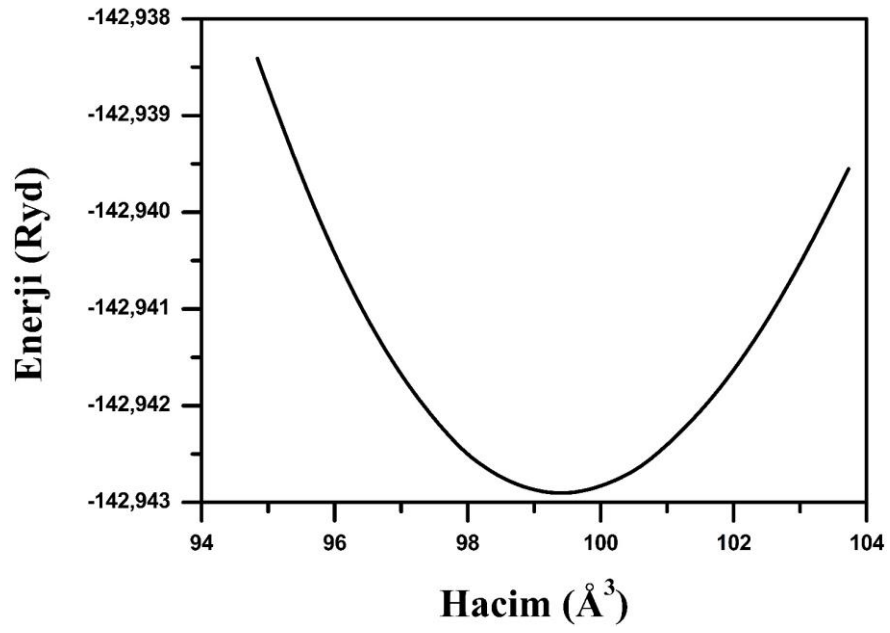
Tablo 5.7. CaPd₂As₂ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması.

	a (Å)	c (Å)	z	V (Å ³)	$d_{\text{Pd-As}}$ (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Bu Çalışma [153]	4,403	10,245	0,378	101,49	2,560	118,60	105,11	74,89
Deneysel [14]	4,282	10,088	0,376	92,48	2,492	118,48	105,16	74,84
GGA [44]	4,357	10,247		97,26				

a-)



b-)

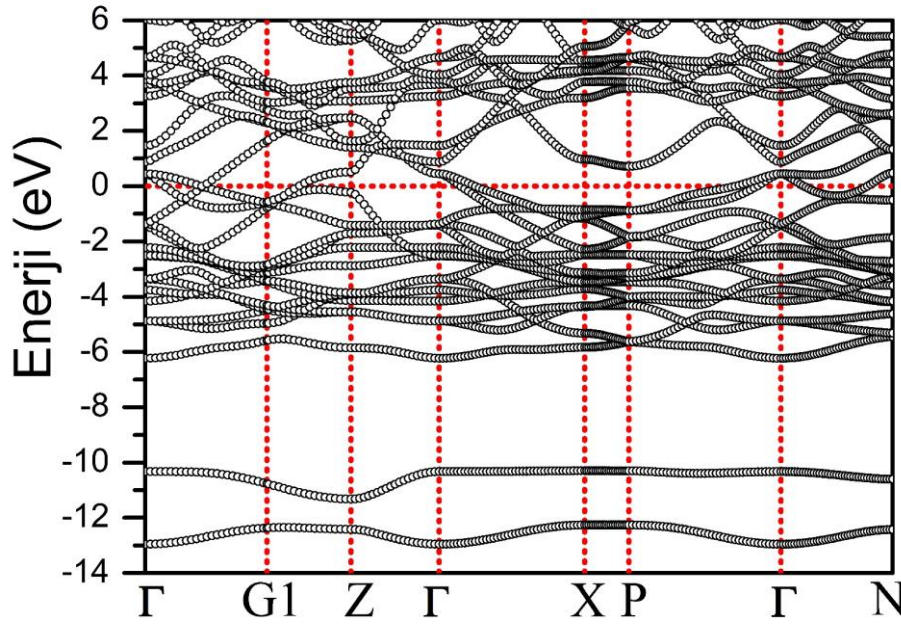


Şekil 5.13. CaPd₂As₂ malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği

Ayrıca elektron-fonon etkileşimini farklı şekillerde etkilediğini düşündüğümüz bazı mesafeler ve açılar da hesaplanmıştır. Paladyum ve Arsenik atomları arasındaki mesafe d_{Pd-As} ; geçiş metali Paladyumlar arasındaki mesafe d_{Pd-Pd} ve bağ açıları “ α, β, γ ” değerleri de hesaplandı. Tablo 5.7.’den görülebileceği gibi $CaPd_2As_2$ malzemesi için elde ettiğimiz a ve c değerlerinin daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. İç parametre (z) değerinin yapılan deneysel [14] veriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca $CaPd_2As_2$ malzemesi için hesaplanan atomlar arası mesafe ve açılar da daha önce yapılan deneysel [14] çalışma ile uyumludur. Bu da yapmış olduğumuz yapısal hesaplamaların güvenilir olduğunun bir kanıtıdır.

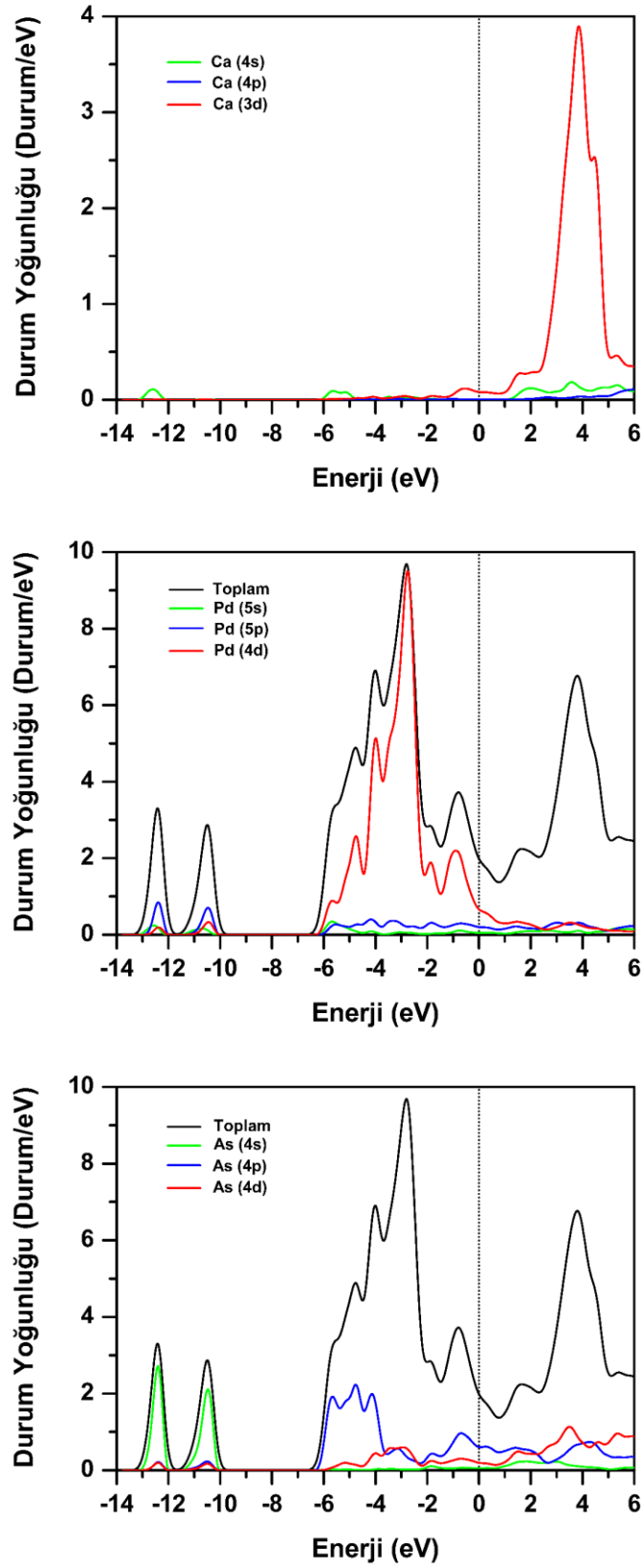
5.4.2. $CaPd_2As_2$ malzemesinin elektronik özellikleri

$CaPd_2As_2$ metaryali için yüksek simetri yönünde elde edilen elektronik enerji band yapısı Şekil 5.14.’te görüldüğü gibi elde edilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak seçilmiştir ve yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Elde edilen bulgular daha önce hesaplanmış teorik çalışma ile oldukça uyumludur [44]. Şekil 5.14. detaylı olarak incelendiğinde değerlik ve iletkenlik bandlarının Fermi seviyesini kestiği açıkça görülmektedir. Bu da $CaPd_2As_2$ malzemesinin metalik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. En düşük enerjiye sahip iki band, diğer valans bandlarından tamamen ayrılmıştır. Şekil 5.15.’te enerji durum yoğunluğu grafiklerinden görüldüğü gibi -13,47 eV ile -11,66 eV enerji aralığındaki banda en fazla katkı As 4s orbitalinden gelmiştir. -11,59 eV ile -9,68 eV enerji aralığında değişen banda da en fazla katkı yine As 4s orbitalinden gelmiştir. Bu band yüksek valans band bölgesinden 3,1 eV değerinde bir enerji değeri ile ayrılmıştır. $CaPd_2As_2$ malzemesi için As 4s orbitalinden kaynaklanan bu düşük iki band $SrPd_2Ge_2$ malzemesinin Ge 4s orbitali ile karşılaştırıldığında daha düşük enerjilidir. Bu yüzden $CaPd_2As_2$ malzemesi için As-As arası mesafe (2,53 Å) $SrPd_2Ge_2$ malzemesindeki Ge-Ge arasındaki mesafeden (2,62 Å) daha kısadır. Ayrıca $CaPd_2As_2$ malzemesi için bu iki bandın yüksek valans bölgesindeki bandlardan ayıran boşluk $SrPd_2Ge_2$ malzemesi ile karşılaştırıldığında 0,6 eV daha fazladır. $SrPd_2As_2$ malzemesi ile karşılaştırıldığında ise 0,1 eV daha azdır.



Şekil 5.14. CaPd₂As₂ malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

Bu malzeme için temel valans band bölgesi Fermi seviyesinden -6,62 eV değerine kadardır. CaPd₂As₂ malzemesi için temel valans band bölgesi yine SrPd₂Ge₂ malzemesi ile karşılaştırıldığında daha geniştir. -6,59 eV ile -1,45 eV enerji aralığında en yüksek katkı Pd 4d orbitalinden gelmektedir. Bu enerji bölgesinde Pd 4d orbitalinden sonra en yüksek katkı As 4p orbitalinden gelmektedir. Bu enerji seviyesindeki valans durumuna Ca atomundan gelen katkı çok düşüktür. Bunun sebebi Ca iki elektronunu vererek Ca⁺² iyon durumuna geçmiştir ve elektronik olarak kararlı durum gibi davranmıştır. -1,45 eV ile 0 eV enerji aralığında ki bölgede en fazla katkı Pd 4d orbitalinden gelmektedir. Daha sonra en büyük katkı yine As 4p orbitalinden gelmektedir. Fermi enerji seviyesine en fazla katkıda bulunan orbital ise Pd 4d ve As 4p olduğu görülmektedir. Bulmuş olduğumuz bu sonuçlar daha önceki teorik çalışma ile de oldukça uyumludur [44]. Elektronik durum yoğunluklarına bakıldığında Fermi seviyesi civarındaki durum yoğunluğu CaPd₂As₂ malzemesi için $N(E_F)$ 1,92 Durum/eV olarak bulundu. $N(E_F)$ değerine en büyük katkı Pd 4d orbitali ile As 4p orbitallerinin hibritleşmesinden gelmektedir.



Şekil 5.15. CaPd₂As₂ malzemesi için toplam (siyah) ve kısmi (renkli) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

Elektronik durum yoğunluğuna % 48 ile Pd ($N(E_F^{Pd}) = 0,93$ Durum/eV) atomundan, % 47 ile As ($N(E_F^{As}) = 0,90$ Durum/eV) atomundan katkı gelmektedir. Fermi seviyesi civarındaki en küçük katkı ise %5 ile Ca ($N(E_F^{Ca}) = 0,09$ Durum/eV) atomundan gelmektedir. Bu durum Cooper çiftleri oluşumuna en fazla katkının As atomunun 4p orbitalinden ve Pd atomunun 4d orbitallerinden geldiğini göstermektedir (Şekil 5.15.). Bu değer Fermi enerji seviyesini 1,86 Durum/eV olarak bulan teorik çalışma ile çok iyi uyumludur [44]. CaPd₂As₂ malzemesi için bulunan $N(E_F)$ değeri SrPd₂Ge₂ ($N(E_F)=2,70$ Durum/eV) ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Bu sebepten dolayı As atomunun p ve Pd atomunun d orbitallerinden $N(E_F)$ değerine gelen katkılar SrPd₂Ge₂ malzemesinin Ge atomunun p ve Pd atomunun d orbitallerinden gelen katkılar ile karşılaştırıldığında daha küçüktür. As atomunun valans elektronu sayısı Ge atomunun valans elektron sayısından daha fazladır. CaPd₂As₂ malzemesi için Pd orbitalinin enerjisi SrPd₂Ge₂ malzemesi ile karşılaştırıldığında biraz fazladır. Sonuç olarak CaPd₂As₂ malzemesinin elektron durum yoğunluğu azalma eğilimi göstermiştir. SrPd₂As₂ malzemesi ile karşılaştırıldığında hesaplanan değerler birbirlerine çok yakındır. $N(E_F)$ değerine tüm atomlardan katkı gelmektedir. Bu yüzden CaPd₂As₂ malzemesinin de elektronik yapısı üç boyutlu karakter gösterdiği söylenebilir.

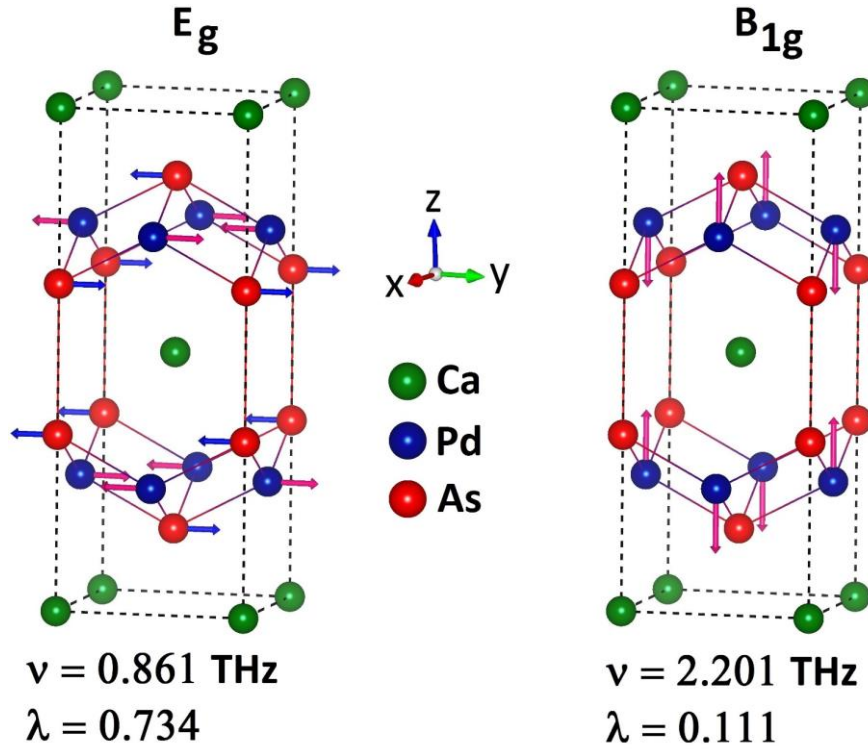
5.4.3. CaPd₂As₂ malzemesinin titreşim özellikleri

CaPd₂As₂ malzemesinin BCS teorisine göre süperiletken özelliklerinin detaylı olarak incelenebilmesi için fonon özelliklerinin incelenmesi gerekir. Titreşim özellikleri tam bir elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanabilmesi için ölçülmesi gereken en önemli özelliklerden birisidir. Bu sebepten diğer incelenen malzemelerde olduğu gibi CaPd₂As₂ malzemesi için fonon yapısı, fonon durum yoğunluğu, Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresi incelendi. CaPd₂As₂ malzemesi için merkezi-fonon modları SrPd₂Ge₂ malzemesine benzer olarak D_{4h} (4/mmm) nokta grubu ile tanımlanır. CaPd₂As₂ malzemesi için grup teoriye göre optik fonon modları simetrisi Denklem 5.1'de verilmiş olan eşitlikle tanımlanır. Tablo 5.8.'de Brillouin merkezi-fonon modlarının frekans değerleri ve elektron-fonon etkileşim parametre değerleri verilmiştir.

Tablo 5.8. CaPd_2As_2 malzemesinin optik fonon modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.

Malzeme	E_g	E_u	B_{1g}	A_{2u}	A_{2u}	E_u	E_g	A_{1g}
$\text{CaPd}_2\text{As}_2(\nu)$	0,861	3,765	2,201	4,290	4,603	5,245	5,619	6,807
$\text{CaPd}_2\text{As}_2(\lambda)$	0,734	0,004	0,111	0,008	0,003	0,006	0,027	0,101

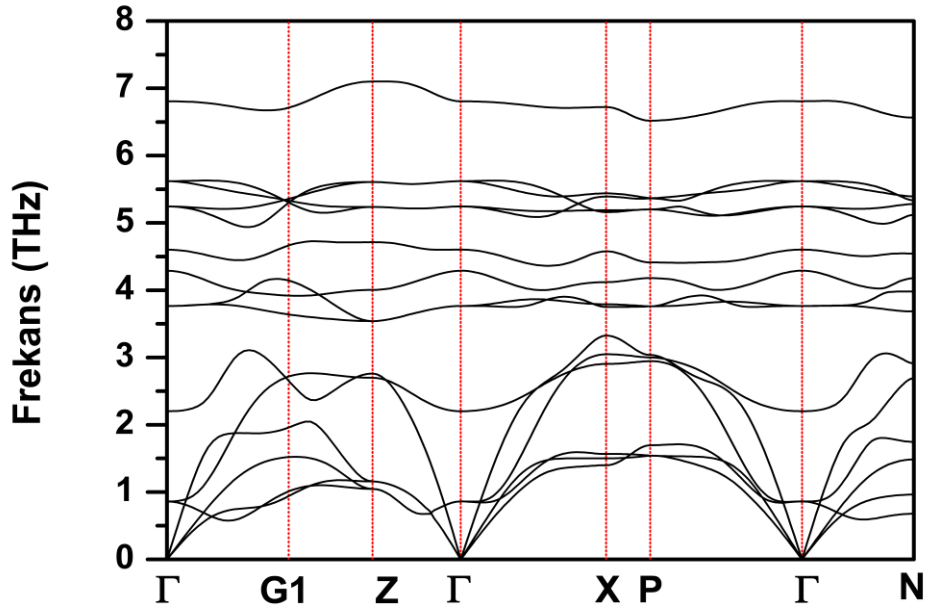
Tablo 5.8.'den görüldüğü gibi CaPd_2As_2 malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkı yapan modun düşük frekanslı E_g modu ve daha sonra en yüksek katkı yapan modun B_{1g} modu olduğu bulundu. SrPd_2Ge_2 ve SrPd_2As_2 malzemelerinde elektron-fonon etkileşimine en yüksek katkı yapan mod CaPd_2As_2 malzemesine benzer olarak E_g modudur fakat daha sonra en yüksek katkı yapan mod CaPd_2As_2 malzemesinden farklı olarak A_{1g} modu olarak hesaplanmıştır.



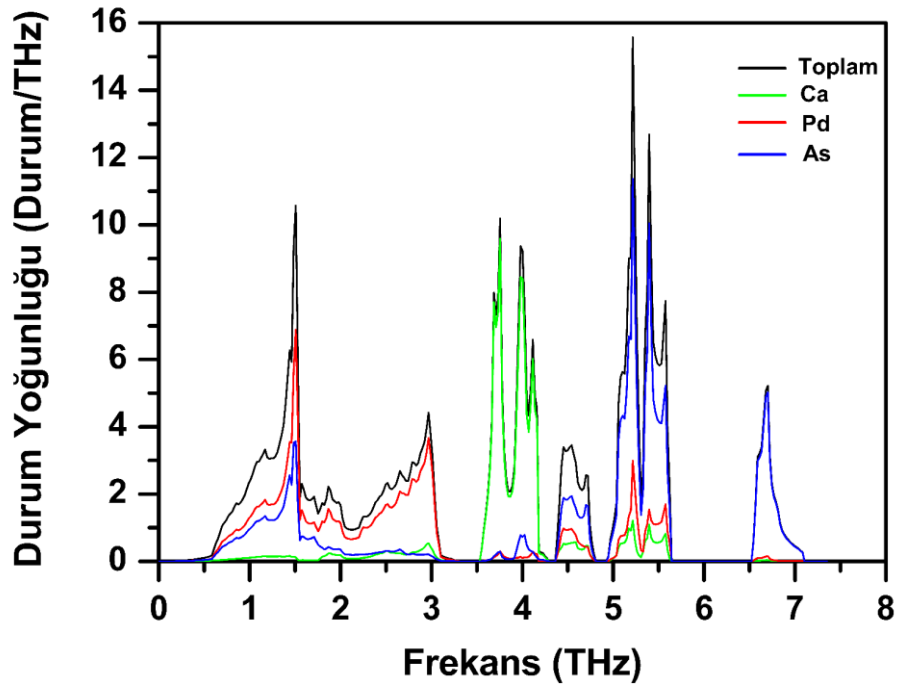
şekil 5.16. CaPd_2As_2 malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E_g ve B_{1g} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.

Şekil 5.16.'da elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı yapan E_g ve B_{1g} modlarının titreşimleri verilmiştir. E_g modunun titreşimleri incelendiğinde Pd ve As atomları titreşirken Ca atomu titreşmemektedir. Bu beklenen bir durumdur, çünkü CaPd_2As_2 malzemesinde $N(E_F)$ değerine en büyük katkılar Pd ve As atomlarından gelmektedir. E_g modunda Pd ve As atomlarının titreşmesi tetrahedral yapıda bulunan bağ açısının değişmesine sebep olur. Bu durum Pd ve As atomlarının elektronik durumlarında üst üste binmelere sebep olur. Bu sebepten dolayı E_g modunun elektron-fonon etkileşim parametresi diğer optik fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametresinden daha büyük olmasına yol açar. Bu durum SrPd_2Ge_2 ve SrPd_2As_2 malzemeleri ile benzerlik göstermektedir. CaPd_2As_2 malzemesi için E_g modunun elektron-fonon etkileşim parametresi 0,734 olarak bulundu. Bu değer SrPd_2Ge_2 ve SrPd_2As_2 malzemeleri için sırasıyla 0,154 ve 0,621 olarak bulundu. CaPd_2As_2 malzemesi için $N(E_F)$ değeri 1,92 Durum/eV olarak hesaplandı. SrPd_2Ge_2 ve SrPd_2As_2 malzemeleri için $N(E_F)$ değeri sırasıyla 2,70 Durum/eV ve 1,98 Durum/eV olarak hesaplandı. CaPd_2As_2 malzemesi için $N(E_F)$ değeri SrPd_2Ge_2 ve SrPd_2As_2 malzemeleri ile karşılaştırıldığında küçük olmasına karşın E_g modunun elektron-fonon etkileşim parametresi daha büyük hesaplanmıştır. Bunun sebebi McMillan-Hopfield eşitliğine göre CaPd_2As_2 malzemesinin $\frac{N(E_F)}{\langle \omega^2 \rangle}$ oranının SrPd_2Ge_2 ve SrPd_2As_2 malzemelerine göre daha büyük olmasıdır. Dolayısıyla CaPd_2As_2 malzemesinin E_g moduna karşılık gelen frekans değeri daha küçük olmalıdır. E_g moduna karşılık gelen frekans değeri CaPd_2As_2 malzemesi için 0,861 THz olarak hesaplandı. Bu değer SrPd_2Ge_2 ve SrPd_2As_2 malzemeleri için sırasıyla 1,867 THz ve 0,974 THz olarak hesaplanmıştır. Beklendiği gibi CaPd_2As_2 malzemesinin frekans değeri daha küçük çıkmıştır. Yüksek simetri yönünde Brillouin bölgesi içerisinde hesapladığımız fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunluğu eğrisi Şekil 5.17.'de birlikte verilmiştir. Tüm fonon modları pozitif frekanslara sahip olduğundan bu malzemede BCT yapıda dinamik olarak kararlı haldedir. CaPd_2As_2 malzemesi her bir birim hücresinde beş atom içerdiğinden toplamda on beş adet fonon modu vardır. Bunlardan üçü akustik diğer on iki tanesi ise optik moddur. Fonon dağılım eğrisi beş ana bölgeye ayrılmıştır. Fonon dağılım eğrisi incelendiğinde en yüksek 7,1 THz frekans değerine kadar değişmektedir. Bu değer SrPd_2Ge_2 (5,9 THz) ve SrPd_2As_2 (6,6 THz) değerlerinden büyüktür.

a-)



b-)



Şekil 5.17. CaPd₂As₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğuna atomların katkısına göre gösterimi

CaPd₂As₂ malzemesini SrPd₂Ge₂ ve SrPd₂As₂ malzemelerinden ayıran bir diğer farklılık ise 3,3 THz değerinden küçük olan düşük frekans bölgesinde üç akustik üç optik mod olmak üzere toplam altı atom modu bulunmasıdır. 3,6 THz ile 4,3 THz arasında değişen frekans bölgesinde üç optik fonon modu vardır. Birinci frekans bölgesi ile ikinci frekans bölgesi birbirlerinden 0,3 THz değerinde bir frekans ile ayrılmıştır. 4,4 THz ile 4,8 THz arasında değişen üçüncü frekans bölgesinde sadece bir adet optik fonon modu vardır. Bu optik fonon modu 0,1 THz değerinde küçük bir frekans değeri ile dördüncü fonon bölgesinden ayrılmıştır. 4,9 THz ile 5,7 THz arasında değişen dördüncü frekans bölgesinde dört adet optik fonon modu vardır. 6,5 THz ile 7,1 THz arasında değişen yüksek frekanslı fonon bölgesinde sadece bir adet optik fonon modu bulunmaktadır. CaPd₂As₂ malzemesi için hesaplanmış olan fonon durum yoğunluğu eğrisi Şekil 5.17.b.'de gösterilmektedir. Fonon durum yoğunluğunun 0 ile 2,0 THz arasında değişen frekans bölgesinde bulunan akustik ve optik fonon modlarına katkı Pd ve As atomları arasındaki güçlü hibritleşmeden kaynaklanmaktadır. Bu bölgede Ca atomunun katkısı ihmal edilebilecek kadar küçüktür. 2,0 ile 3,3 THz arasında değişen frekans bölgesinde fonon durum yoğunluğuna en fazla katkı Pd atomundan gelir. Bunun sebebi Pd atomunun diğer atomlardan daha ağır olmasıdır. Fonon durum yoğunluğu eğrisinin 3,6 THz ile 4,3 THz arasında değişen frekans bölgesinde en büyük katkı Ca atomlarından kaynaklanmaktadır. Bu bölgede diğer atomlardan gelen katkı çok azdır. 4,4 THz ile 4,8 THz arasında değişen frekans bölgesinde en fazla katkı As atomundan gelmektedir. Bu bölgede As atomundan sonra en büyük katkı Pd atomundan kaynaklanmaktadır. Yani Ca atomundan gelen katkı diğer atomlar ile kıyaslandığında daha küçüktür. 4,9 THz ile 5,7 THz arasında değişen frekans bölgesinde en fazla katkı As atomundan kaynaklanmaktadır. Bu frekans bölgesinde Ca ve Pd atomlarından gelen katkı As atomuna kıyasla küçüktür. 6,5 THz ile 7,1 THz arasında değişen frekans bölgesinde yine en büyük katkı As atomundan kaynaklanmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde Ca atomunun kütlesi Pd ve As atomlarının kütlesinden küçük olmasından dolayı yüksek frekans bölgesinde en büyük katkıyı Ca atomundan kaynaklanması bekleniyordu. Fakat As atomlarının katkısı Ca atomlarının katkısından daha fazla bulunmuştur. Bunun sebebi Ca atomları ile Pd atomlarının bağ yapmasıdır. Bu yüzden Ca atomlarının yüksek frekans bölgesinde yapacağı katkı azalmış olabilir. Dolayısıyla As

atomunun katkısı yüksek frekans bölgesinde daha fazla çıkmıştır. Şekil 5.17. detaylı olarak incelendiğinde Ca atomlarının katkısı daha çok orta frekans bölgesindedir.

5.4.4. CaPd₂As₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri

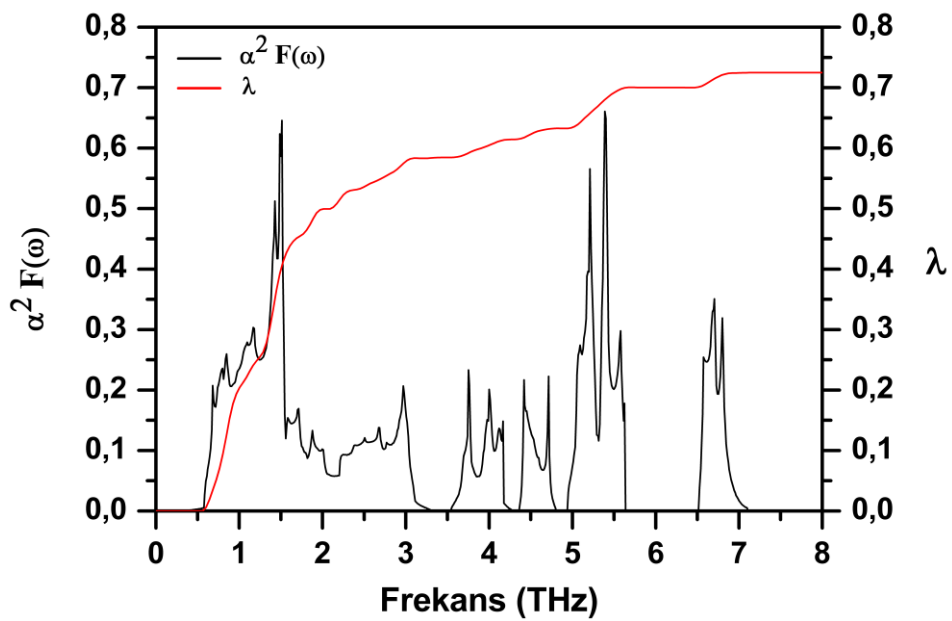
CaPd₂As₂ malzemesi için elde ettiğimiz elektron-fonon etkileşim parametresi değeri 0,72 olarak bulundu. Bu parametre orta güçlükte bir elektron-fonon etkileşimi olduğunu göstermektedir. Hesaplamalarımız sonucu elde edilen elektron-fonon etkileşim parametresi değeri, bu değeri 0,47 olarak bulan deneysel çalışma ile uyum halindedir. CaPd₂As₂ malzemesi için hesaplanan teorik $N(E_F)$, elektron-fonon etkileşim parametresi (λ), ortalama logaritmik frekansı (ω_{ln}), spesifik özgül ısı katsayısı (γ), süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değerleri Tablo 5.9.'da verilmiştir.

Tablo 5.9. CaPd₂As₂ malzemesi için elde edilmiş değerler; $N(E_F)$, Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T_c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ , spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	λ	ω_{ln} (K)	γ ($\frac{mJ}{mol.K^2}$)	T_c (K)
Bu Çalışma [153]	1,92	0,72	84,29	7,82	2,48
Deneysel [14]	1,87	0,47		6,52	1,27
GGA [44]	1,86			4,40	

Görüldüğü gibi hesaplamalarımızda bulduğumuz teorik T_c değeri ile deneysel T_c değerleri birbiriyle uyumludur. Ayrıca elektron-fonon etkileşim parametresi ve ortalama logaritmik frekans değerleri sırasıyla 0,72 ve 84,29 K olarak hesaplandı. Hesaplamalarımız sonucu elde ettiğimiz elektron-fonon etkileşim parametresi daha önce bu değeri 0,47 olarak bulan deneysel çalışma ile uyumludur. CaPd₂As₂ malzemesi için araştırmalarımıza göre ortalama logaritmik frekanslar yapmış olduğumuz çalışmalardan önce teorik veya deneysel olarak elde edilmemiştir.

Elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanmasından sonra Eliashberg spektral fonksiyonu kullandık ve elde ettiğimiz dağılımları Şekil 5.18.'de gösterdik. Şekil 5.18.'den yararlanılarak elektron-fonon etkileşim parametresine 3,3 THz değerinden küçük olan birinci frekans bölgesinde bulunan fonon modlarının katkısı yaklaşık olarak %80,6 olarak bulundu. Bu sebepten dolayı elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı düşük frekanslı modlardan gelir.



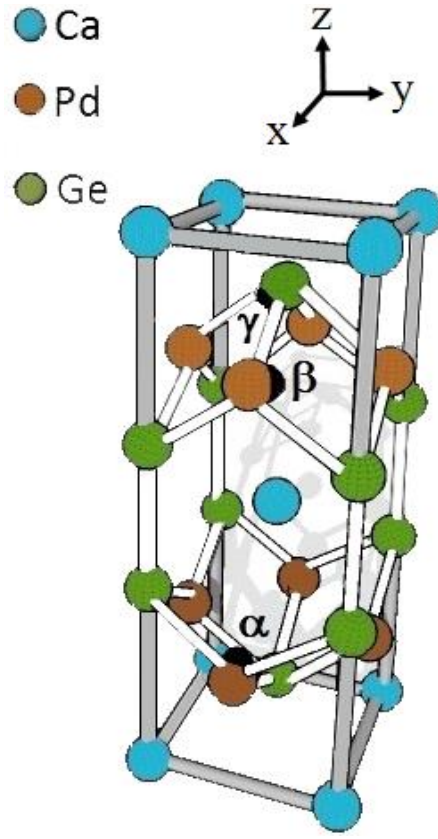
Şekil 5.18. CaPd₂As₂ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi

5.5. CaPd₂Ge₂ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

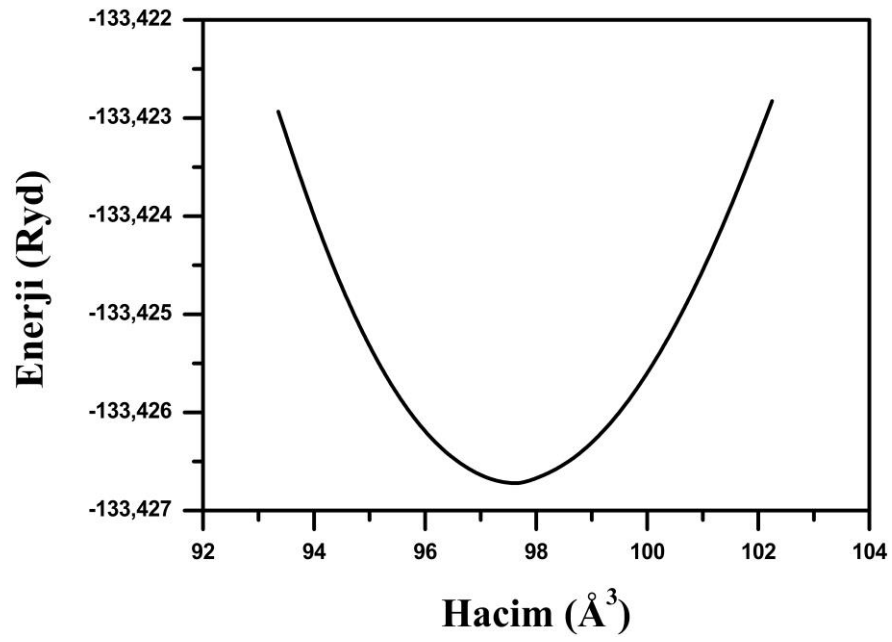
5.5.1. CaPd₂Ge₂ malzemesinin yapısal özellikleri

CaPd₂Ge₂ materyali için hesaplamalarımız sonucu elde ettiğimiz kristal yapı Şekil 5.19.a.'da ve Enerji-Hacim grafiği Şekil 5.19.b.'de görülmektedir. Bu malzemede SrPd₂Ge₂, SrPd₂As₂ ve CaPd₂As₂ malzemeleri gibi BCT yapıya sahip olan ThCr₂Si₂ kristal yapıya benzer olarak kristalleşmektedir. CaPd₂Ge₂ kristali BCT örgü üzerine kurulmuş ve uzay grubu I4/mmm olan bir yapıdır.

a-)



b-)



Şekil 5.19. CaPd_2Ge_2 malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği

Bu kristal yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları: Ca 2a(0, 0, 0), Pd 4d(0, 1/2, 1/4) ve Ge 4e(0, 0, z) olarak verilir. Enerji-Hacim grafiği çizilerek malzemenin DFT'ye göre en kararlı olduğu nokta belirlendi. Enerji-Hacim grafiği Murnaghan eşitliğine göre fit edilerek CaPd₂Ge₂ malzemesi için kristal yapı parametreleri, Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevleri de hesaplandı. Bu grafikten elde edilen örgü parametreleri CaPd₂Ge₂ malzemesi için $a = b = 4,377 \text{ \AA}$, $c = 10,182 \text{ \AA}$ ve iç parametre değeri kristal koordinatlar cinsinden $z = 0,375$ olarak hesaplandı. Bulunan bu değerler daha önceki deneysel sonuçlar olan $a = b = 4,321 \text{ \AA}$ ve $c = 9,968 \text{ \AA}$ [47] ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. CaPd₂Ge₂ için Bulk modülü (B) ve Bulk modülün basınca göre birinci türevi (B') değerleri sırasıyla 83,2 GPa ve 5,01 olarak hesaplandı. Tablo 5.10.'da CaPd₂Ge₂ malzemesinin hesaplanan teorik yapısal parametre değerleri ve onlara karşılık gelen önceki deneysel değerler verilmiştir. Bunlara ek olarak elektron-fonon etkileşimini farklı şekillerde etkilediğini düşündüğümüz bazı mesafeler ve açılar da hesaplanmıştır. Paladyum ve Germanyum atomları arasındaki mesafe $d_{\text{Pd-Ge}}$; geçiş metali Paladyumlar arasındaki mesafe $d_{\text{Pd-Pd}}$ ve bağ açıları " α, β, γ " değerleri de hesaplandı. Tablo 5.10.'dan görüldüğü gibi elde ettiğimiz a ve c değerlerinin daha önceki deneysel sonuçla uyumlu olduğu söylenebilir. Ayrıca iç parametre (z) değeri deneysel veriyle aynı değer çıkmıştır. Bu da yapmış olduğumuz yapısal hesaplamaların güvenilir olduğunun bir kanıtıdır.

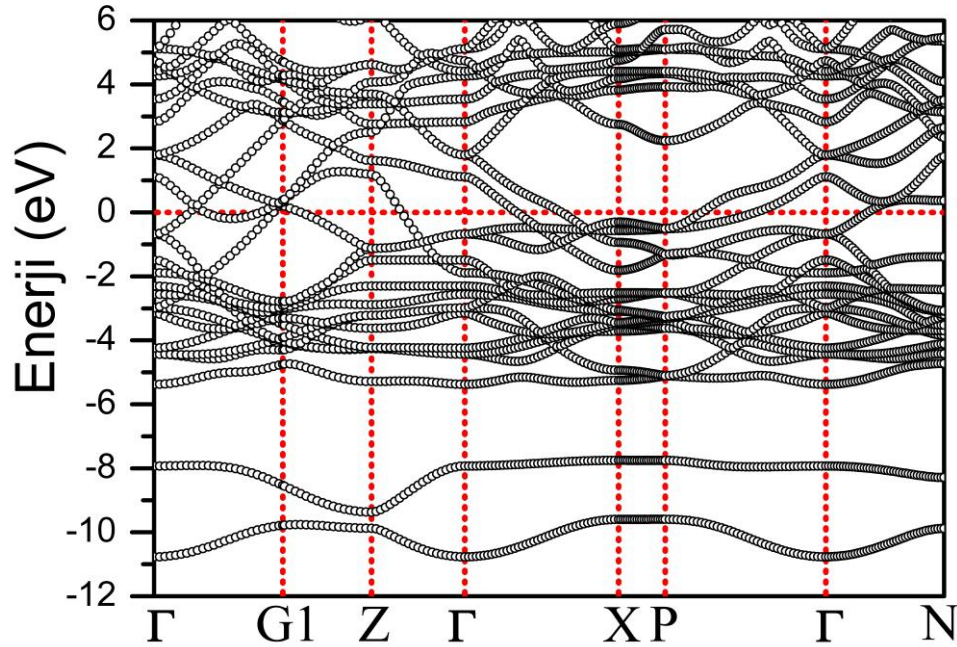
Tablo 5.10. CaPd₂Ge₂ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması.

	a (Å)	c (Å)	z	V (Å ³)	$d_{\text{Pd-Ge}}$ (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Bu Çalışma [154]	4,377	10,182	0,375	97,53	2,532	119,66	104,63	75,37
Deneysel [47]	4,321	9,968	0,375	93,08	2,494	120,05	104,45	75,55

5.5.2. CaPd₂Ge₂ malzemesinin elektronik özellikleri

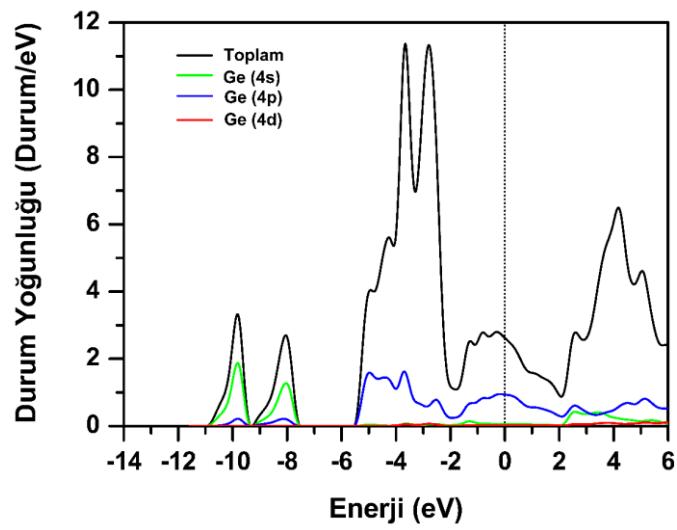
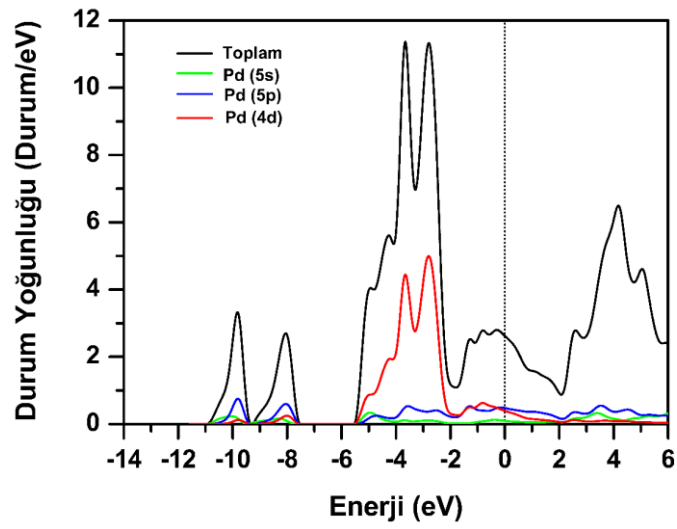
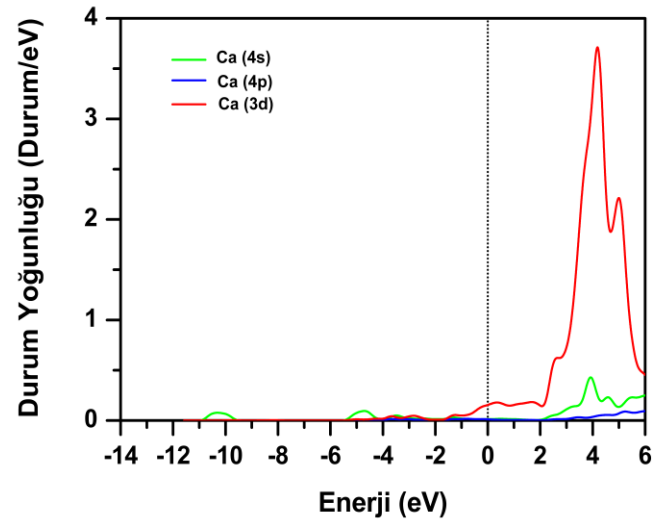
CaPd₂Ge₂ malzemesi için yüksek simetri yönünde elektronik enerji band yapısı Şekil 5.20.'de görüldüğü gibi elde edilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak seçilmiştir ve yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Şekil 5.20. incelendiğinde değerlik ve iletkenlik

bandlarının Fermi seviyesini kestiği açıkça görülmektedir. Bu da CaPd_2Ge_2 malzemesinin metalik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.20. CaPd_2Ge_2 malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

En düşük enerjiye sahip iki band, diğer valans bandlarından tamamen ayrılmıştır. Şekil 5.21.'de enerji durum yoğunluğu grafiklerinden görüldüğü gibi -10,90 eV ile -9,33 eV enerji aralığındaki banda en fazla katkı Ge 4s orbitalinden gelmiştir. -9,26 eV ile -7,53 eV enerji aralığında değişen banda da en fazla katkı yine Ge 4s orbitalinden gelmiştir. Bu band yüksek valans band bölgesinden 1,95 eV değerinde bir enerji değeri ile ayrılmıştır. Ge 4s orbitalinden kaynaklanan bu düşük iki band SrPd_2Ge_2 malzemesinin Ge 4s orbitali ile karşılaştırıldığında daha düşük enerjilidir. Bu yüzden CaPd_2Ge_2 malzemesi için Ge-Ge arası mesafe (2,55 Å) SrPd_2Ge_2 malzemesindeki Ge-Ge arasındaki mesafeden (2,62 Å) daha kısadır. SrPd_2As_2 ve CaPd_2As_2 malzemeleri ile karşılaştırıldığında ise daha yüksek enerjilidir. Ayrıca CaPd_2Ge_2 malzemesi için bu iki bandın yüksek valans bölgesindeki bandlardan ayıran boşluk SrPd_2Ge_2 malzemesi ile karşılaştırıldığında 0,55 eV daha azdır. SrPd_2As_2 ve CaPd_2As_2 malzemeleri ile karşılaştırıldığında sırası ile 1,25 eV ve 1,15 eV daha azdır.



Şekil 5.21. CaPd_2Ge_2 malzemesi için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

CaPd₂Ge₂ malzemesi için temel valans bölgesi Fermi seviyesinden -5,75 eV değerine kadar uzanmaktadır. Bu malzeme için temel valans bölgesi yine SrPd₂Ge₂ malzemesi ile karşılaştırıldığında daha geniştir. SrPd₂As₂ ve CaPd₂As₂ malzemeleri ile karşılaştırıldığında daha kısadır. -5,55 eV ile -1,98 eV enerji aralığında en yüksek katkı Pd 4d orbitalinden gelmektedir. Bu enerji bölgesinde Pd 4d orbitalinden sonra en yüksek katkı Ge 4p orbitalinden gelmektedir. Bu enerji seviyesindeki valans durumuna Ca atomundan gelen katkı çok düşüktür. Bunun sebebi Ca iki elektronunu vererek Ca⁺² iyon durumuna geçmiştir ve elektronik olarak kararlı durum gibi davranmıştır. -1,74 eV ile 0 eV enerji aralığındaki bölgede en fazla katkı Pd ve Ge atomlarının hibritleşmesinden kaynaklanmaktadır. Hesaplamalarımız sonucu Fermi enerji seviyesine en fazla katkıda bulunan orbitalin Ge 4p olduğu görülmüştür. Fermi enerji seviyesine Ge 4p orbitalinden sonra en büyük katkı Pd 5p ve Pd 4d orbitallerinden geldiği bulundu. Elektronik durum yoğunluklarına bakıldığında Fermi seviyesi civarındaki durum yoğunluğu 2,46 Durum/eV olarak hesaplandı. Elektronik durum yoğunluğuna katkılar % 45,78 ile Pd ($N(E_F^{Pd}) = 1,13$ Durum/eV) atomundan, % 46,83 ile Ge ($N(E_F^{Ge}) = 1,15$ Durum/eV) atomundan gelmektedir. Fermi seviyesi civarındaki en küçük katkı ise %7,39 ile Ca ($N(E_F^{Ca}) = 0,18$ Durum/eV) atomundan gelmektedir. Bu da Cooper çiftleri oluşumuna en fazla katkının Ge atomunun 4p orbitalinden ve Pd atomunun 5p ve 4d orbitallerinden geldiğini göstermektedir (Şekil 5.21.). CaPd₂Ge₂ malzemesinin $N(E_F)$ değerine bütün atomlardan katkı geldiğinden dolayı bu malzemenin elektronik olarak üç boyutlu karakter gösterdiği söylenebilir. CaPd₂Ge₂ malzemesi için bulunan $N(E_F)$ değeri SrPd₂Ge₂ ($N(E_F) = 2,70$ Durum/eV) ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. $N(E_F)$ değeri SrPd₂As₂ (1,98 Durum/eV) ve CaPd₂As₂ (1,92 Durum/eV) malzemeleri ile karşılaştırıldığında ise daha büyüktür.

5.5.3. CaPd₂Ge₂ malzemesinin titreşim özellikleri

CaPd₂Ge₂ malzemesinin BCS teorisine göre süperiletken özelliklerinin daha detaylı araştırılabilmesi için fonon özelliklerinin incelenmesi gerekir. Titreşim özellikleri elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanabilmesi için ölçülmesi gereken en önemli özellikler arasındadır. Bu sebepten dolayı; bu malzeme için fonon yapısı, fonon

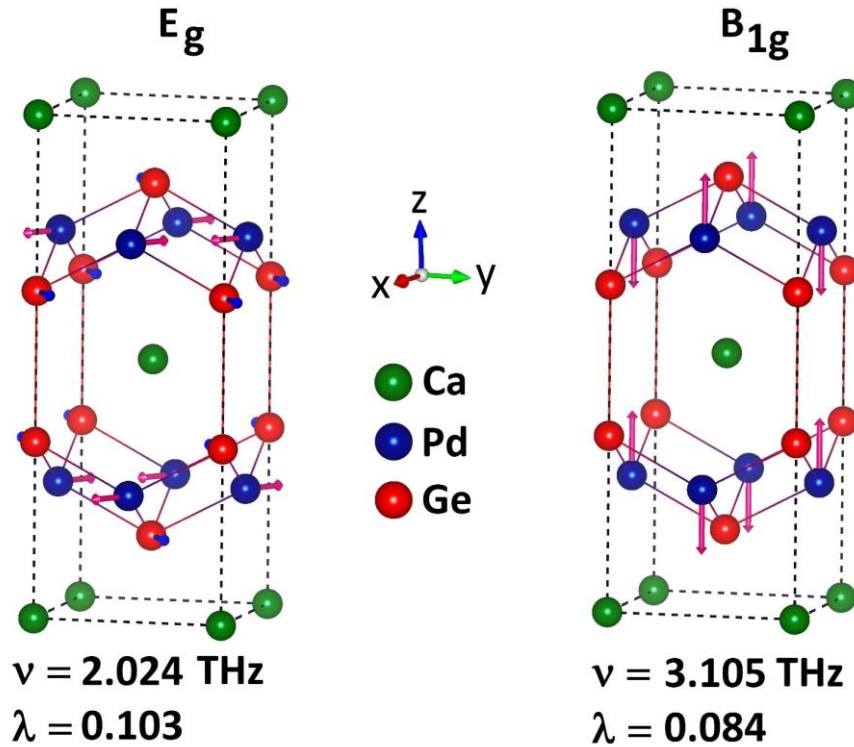
durum yoğunluğu, Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresi incelendi. CaPd_2Ge_2 malzemesi için merkezi-fonon modları SrPd_2Ge_2 malzemesine benzer olarak D_{4h} ($4/mmm$) nokta grubu ile tanımlanır. CaPd_2Ge_2 malzemesi için grup teoriye göre optik fonon modları simetrisi Denklem 5.1'de verilmiş olan eşitlikle tanımlanır. Tablo 5.11.'de Brillouin merkezi optik fonon modlarının frekans değerleri ve elektron-fonon etkileşim parametre değerleri verilmiştir.

Tablo 5.11. CaPd_2Ge_2 malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.

Malzeme	E_g	E_u	B_{1g}	A_{2u}	A_{2u}	E_u	E_g	A_{1g}
$\text{CaPd}_2\text{Ge}_2(\nu)$	2,024	4,100	3,105	4,621	5,258	5,856	5,869	6,452
$\text{CaPd}_2\text{Ge}_2(\lambda)$	0,103	0,007	0,084	0,006	0,006	0,005	0,025	0,079

Tablo 5.11.'den görüldüğü gibi elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkı yapan modun düşük frekanslı E_g modu ve daha sonra en yüksek katkı yapan modun B_{1g} modu olduğu bulundu. Bu durum CaPd_2As_2 malzemesi ile uyum halindedir. SrPd_2Ge_2 ve SrPd_2As_2 malzemeleri için ise elektron-fonon etkileşimine en yüksek katkı yapan mod CaPd_2Ge_2 malzemesine benzer olarak E_g modudur fakat daha sonra en yüksek katkı yapan mod CaPd_2Ge_2 malzemesinden farklı olarak A_{1g} modu olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.22.'de elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı yapan E_g ve B_{1g} modlarının titreşimleri verilmiştir. E_g modunun titreşimleri incelendiğinde Pd ve Ge atomları titreşirken Ca atomu titreşmemektedir. Bu beklenen bir durumdur, çünkü; CaPd_2Ge_2 malzemesinde $N(E_F)$ değerine en büyük katkılar Pd ve Ge atomlarından gelmektedir. E_g modunda Pd ve Ge atomlarının titreşmesi tetrahedral yapıda bulunan bağ açısının değişmesine sebep olur. Bu durum Pd ve Ge atomlarının elektronik durumlarında üst üste binmelere sebep olur. Bu sebepten dolayı E_g modunun elektron-fonon etkileşim parametresi diğer optik fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametresinden daha büyük olmasına yol açar. Bu durum SrPd_2Ge_2 , SrPd_2As_2 ve CaPd_2As_2 malzemeleri ile uyumludur. CaPd_2Ge_2 malzemesi için E_g modunun elektron-fonon etkileşim parametresi 0,103 olarak bulundu. Bu değer

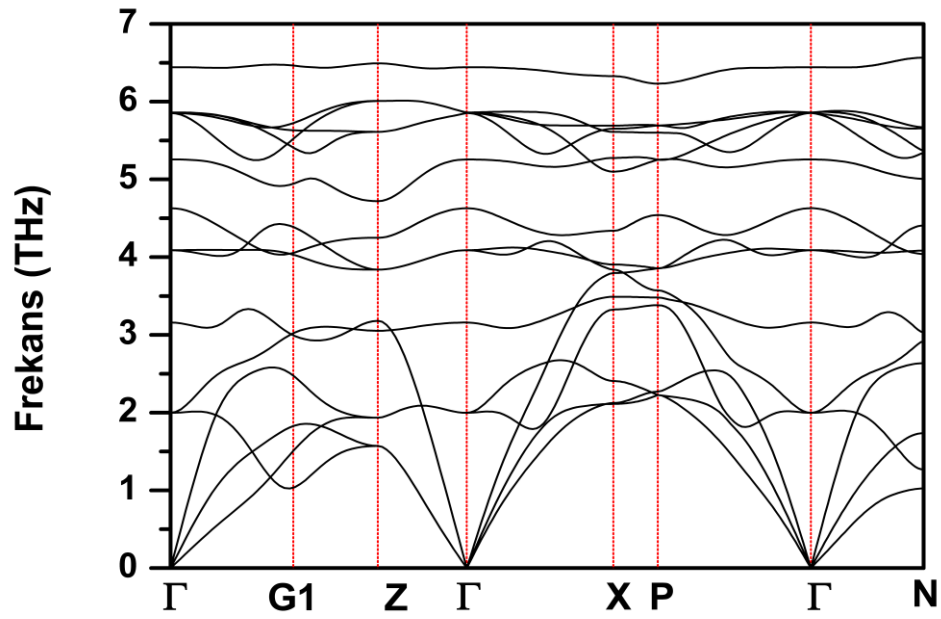
SrPd₂Ge₂, SrPd₂As₂ ve CaPd₂As₂ malzemeleri için sırasıyla 0,154, 0,621 ve 0,734 olarak bulundu. CaPd₂Ge₂ malzemesi için $N(E_F)$ değeri 2,46 Durum/eV olarak hesaplandı. SrPd₂Ge₂, SrPd₂As₂ ve CaPd₂As₂ malzemeleri için $N(E_F)$ değeri sırasıyla 2,70 Durum/eV, 1,98 Durum/eV ve 1,92 Durum/eV olarak hesaplandı.



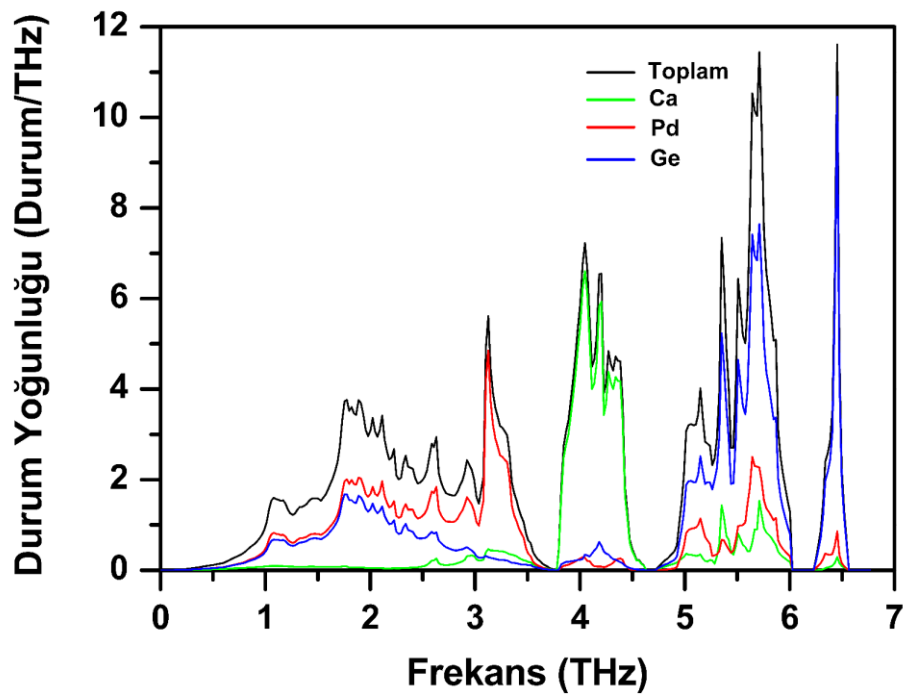
Şekil 5.22. CaPd₂Ge₂ malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E_g ve B_{1g} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.

SrPd₂Ge₂ malzemesi için $N(E_F)$ değeri CaPd₂Ge₂ malzemesi ile karşılaştırıldığında büyüktür ve E_g modunun elektron-fonon etkileşim parametreside daha büyük hesaplanmıştır. Fakat CaPd₂Ge₂ malzemesinin $N(E_F)$ değeri SrPd₂As₂ ve CaPd₂As₂ malzemeleri ile karşılaştırıldığında büyük olmasına karşın E_g modunun elektron-fonon etkileşim parametresi daha küçüktür. Bunun sebebi McMillan-Hopfield eşitliğine göre CaPd₂Ge₂ malzemesinin $\frac{N(E_F)}{\langle \omega^2 \rangle}$ oranının diğer malzemeler ile karşılaştırıldığında daha küçük olmasıdır.

a-)



b-)



Şekil 5.23. CaPd₂Ge₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğuna atomların katkısına göre gösterimi

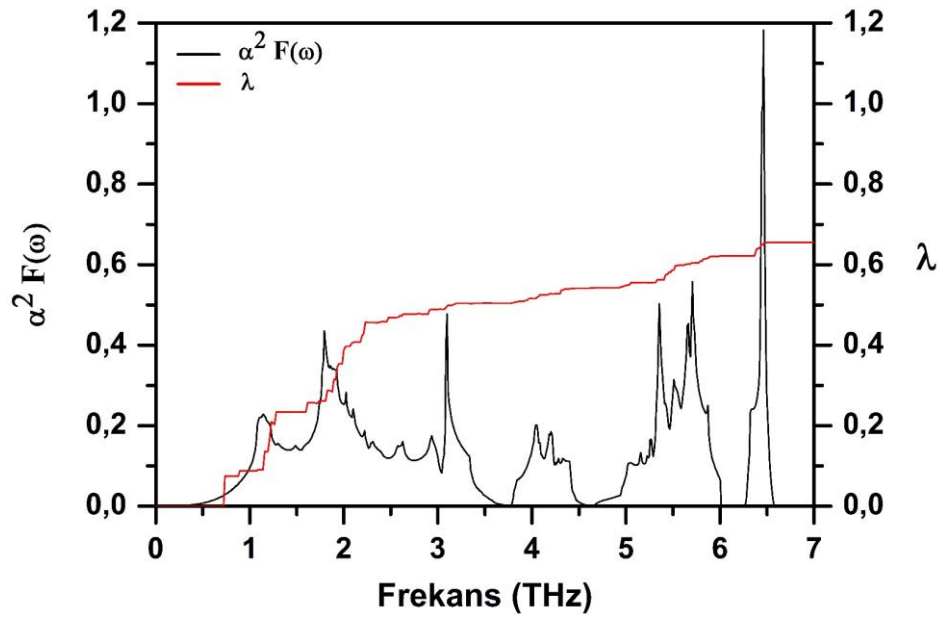
Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönünde hesapladığımız fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunluğu eğrisi Şekil 5.23.'te birlikte verilmiştir. Tüm fonon modları pozitif frekanslara sahip olduğundan bu malzeme de BCT yapıda dinamik olarak kararlı haldedir. CaPd_2Ge_2 malzemesi her bir birim hücrede beş atom içerdiğinden toplamda on beş adet fonon modu vardır. Bunlardan üçü akustik diğer on iki tanesi ise optik moddur. Fonon dağılım eğrisi üç bölgeye ayrılmıştır. Fonon dağılım eğrisi incelendiğinde en yüksek 6,6 THz değerine kadar uzanmaktadır. Bu değer SrPd_2Ge_2 (5,9 THz) değerinden büyüktür. SrPd_2As_2 (6,6 THz) ile aynı değere sahiptir. CaPd_2As_2 (7,1 THz) değerinden küçüktür. CaPd_2Ge_2 malzemesi için 4,6 THz değerinden küçük olan düşük frekans bölgesinde üç akustik ve altı optik mod olmak üzere toplam dokuz atom modu bulunmaktadır. 4,7 THz ile 6,0 THz bölgesinde beş optik fonon modu vardır. Bu iki bölge birbirlerinden 0,1 THz değerinde bir frekans ile ayrılmıştır. 6,2 THz ile 6,6 THz arasında değişen frekans bölgesinde sadece bir adet optik fonon modu vardır. Bu optik fonon modu 0,2 THz değerinde küçük bir frekans ile ikinci fonon bölgesinden ayrılmıştır. Fonon durum yoğunluğu eğrisi Şekil 5.23.b.'de gösterilmektedir. Fonon durum yoğunluğuna 0 ile 3,0 THz bölgesinde bulunan akustik ve optik fonon modlarına katkı Pd ve Ge atomları arasındaki güçlü hibritleşmeden kaynaklanmaktadır. Bu bölgede Ca atomunun katkısı ihmal edilecek kadar küçüktür. 3,0 ile 3,7 THz arasında kalan bölgede fonon durum yoğunluğuna en fazla katkı Pd atomundan gelir. Bunun sebebi Pd atomunun diğer atomlardan daha ağır olmasıdır. Fonon durum yoğunluğu eğrisinin 3,7 THz ile 4,6 THz arasında değişen bölgede en büyük katkı Ca atomlarından kaynaklanmaktadır. Bu bölgede diğer atomlardan gelen katkı çok azdır. 4,7 THz ile 6,0 THz arasında değişen bölgede en fazla katkı Ge atomundan gelmektedir. Bu bölgede Ge atomundan sonra en büyük katkı Pd atomundan kaynaklanmaktadır. Bu bölgede Ca atomundan gelen katkı diğer atomlar ile kıyaslandığında daha küçüktür. 6,2 THz ile 6,6 THz arasında değişen bölgede en fazla katkı Ge atomundan kaynaklanmaktadır. Diğer atomlardan gelen katkı Ge atomuna kıyasla küçüktür. Yüksek frekans bölgesinde Ca atomlarının daha küçük kütleyle sahip olmasından dolayı en büyük katkı Ca atomlarından kaynaklanması bekleniyordu. Fakat Ge atomlarının katkısı Ca atomlarının katkısından daha fazla bulunmuştur. Bunun sebebi Ca atomları ile Pd atomlarının bağ yapmasıdır.

5.5.4. CaPd₂Ge₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri

CaPd₂Ge₂ malzemesi için elde ettiğimiz elektron-fonon etkileşim parametresi değeri 0,64 olarak bulundu. Bu parametre orta güçlükte bir elektron-fonon etkileşimi olduğunu göstermektedir. CaPd₂Ge₂ malzemesi için hesaplanan teorik $N(E_F)$, elektron-fonon etkileşim parametresi (λ), ortalama logaritmik frekansı (ω_{ln}), spesifik özgül ısı katsayısı (γ), süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değerleri Tablo 5.12.'de verilmiştir.

Tablo 5.12. CaPd₂Ge₂ malzemesi için elde edilmiş değerler; $N(E_F)$, Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T_c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ , spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	λ	ω_{ln} (K)	γ ($\frac{mJ}{mol.K^2}$)	T_c (K)
Bu Çalışma [154]	2,46	0,64	116,4	9,49	2,29
DeneySEL [47]	2,47	0,51		8,78	1,69



Şekil 5.24. CaPd₂Ge₂ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi

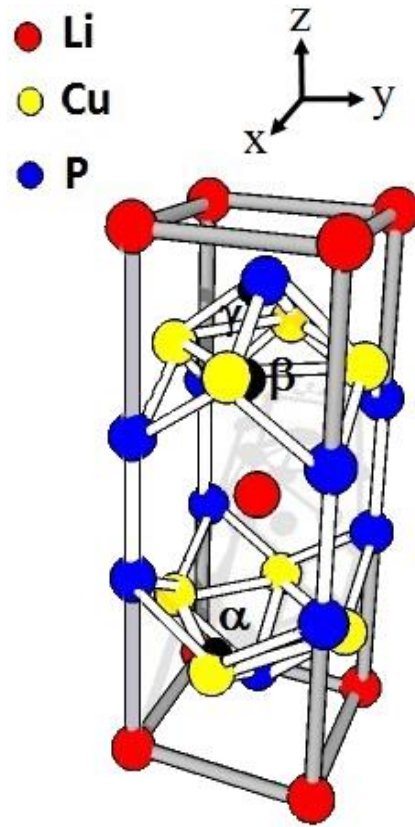
Tablo 5.12.'den görüldüğü gibi hesaplamalarımız sonucu bulduğumuz teorik T_c değeri ile deneysel T_c değeri birbiriyle uyumludur. Tablo 5.12.'de hesaplarımız sonucu elde etmiş olduğumuz diğer değerlerde deneysel veriyle çok iyi bir şekilde uyumludur. Elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanmasından sonra Eliashberg spektral fonksiyonunu kullandık ve elde ettiğimiz dağılımları Şekil 5.24.'te gösterdik. Şekil 5.24.'ten yararlanılarak elektron-fonon etkileşim parametresine 4,6 THz değerinden küçük olan birinci frekans bölgesinde bulunan fonon modlarının katkısı yaklaşık olarak %84,4 olduğu hesaplandı. Buradan anlaşıldığı gibi elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı düşük frekanslı modlardan gelir.

5.6. LiCu_2P_2 Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

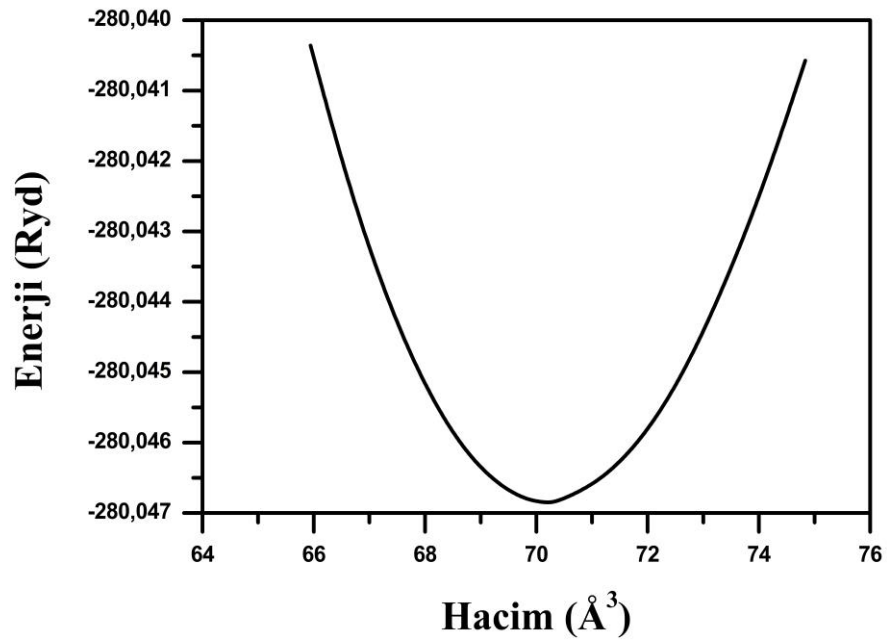
5.6.1. LiCu_2P_2 malzemesinin yapısal özellikleri

LiCu_2P_2 materyali için hesaplamalarımız sonucu elde edilmiş olan kristal yapı Şekil 5.25.a.'da ve Enerji-Hacim grafiği Şekil 5.25.b.'de verilmiştir. Bu malzeme BCT yapıya sahip olan ThCr_2Si_2 kristal yapıya benzer yapıda kristalleştiği bulunmuştur. LiCu_2P_2 kristali BCT örgü üzerine kurulmuş ve uzay grubu $I4/mmm$ olan bir yapıdır. Bu kristal yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları: Li $2a(0, 0, 0)$, Cu $4d(0, 1/2, 1/4)$ ve P $4e(0, 0, z)$ olarak verilir. Burada z iç parametre olarak isimlendirilir. Bu yüzden bu yapı iki kristal parametresi (a ve c) ve bir iç parametre (z) ile belirlenir. Enerji-Hacim grafiği çizilerek malzemenin DFT'ye göre en kararlı olduğu nokta hesaplanmış ve bu noktada malzemenin örgü parametreleri, Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevi de hesaplanmıştır. Bu grafikten elde edilen örgü parametreleri LiCu_2P_2 malzemesi için $a = b = 3,846 \text{ \AA}$, $c = 9,491 \text{ \AA}$ ve iç parametre değeri kristal koordinatlar cinsinden $z = 0,387$ olarak hesaplandı. Bulunan bu değerler daha önceki deneysel sonuçlar olan $a = b = 3,888 \text{ \AA}$ ve $c = 9,563 \text{ \AA}$ [45] değerleri ile çok iyi uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Şekil 5.25.'ten görüldüğü gibi Li tabakası $(\text{CuP})_4$ tabakası ile 1:1 oranı ile bağlanmıştır.

a-)



b-)



Şekil 5.25. LiCu₂P₂ malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği

Şekil 5.25.'ten açıkça görüldüğü gibi kare düzlemsel yapıya sahip olan dört bakır atomu, dört fosfor atomunun oluşturulmuş olduğu katman ile bakır atomları ile tetrahedral bağ yapmış olan bir fosfor atomu arasına sandiviçlenmiştir. Bu yapı CuP_4 tabakasını oluşturmaktadır. LiCu_2P_2 malzemesi için elde edilen Bulk modülü (B) ve Bulk modülün basınca göre birinci türevi (B') değerleri sırasıyla 99,3 GPa ve 4,20 olarak hesaplandı. Tablo 5.13.'te malzemenin hesaplanan teorik yapısal parametre değerleri ve onlara karşılık gelen önceki deneysel ve teorik değerler verilmiştir. Bunlara ek olarak elektron-fonon etkileşimini farklı şekillerde etkilediğini düşündüğümüz bazı mesafeler ve açılar da hesaplanmıştır. Bakır atomları arasındaki mesafe $d_{\text{Cu-Cu}}$; geçiş metalleri ile fosfor atomları arasındaki mesafe $d_{\text{Cu-P}}$; fosfor atomları arasındaki mesafe $d_{\text{P-P}}$ ve bağ açıları " α, β, γ " değerleri de hesaplandı.

Tablo 5.13. LiCu_2P_2 malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması.

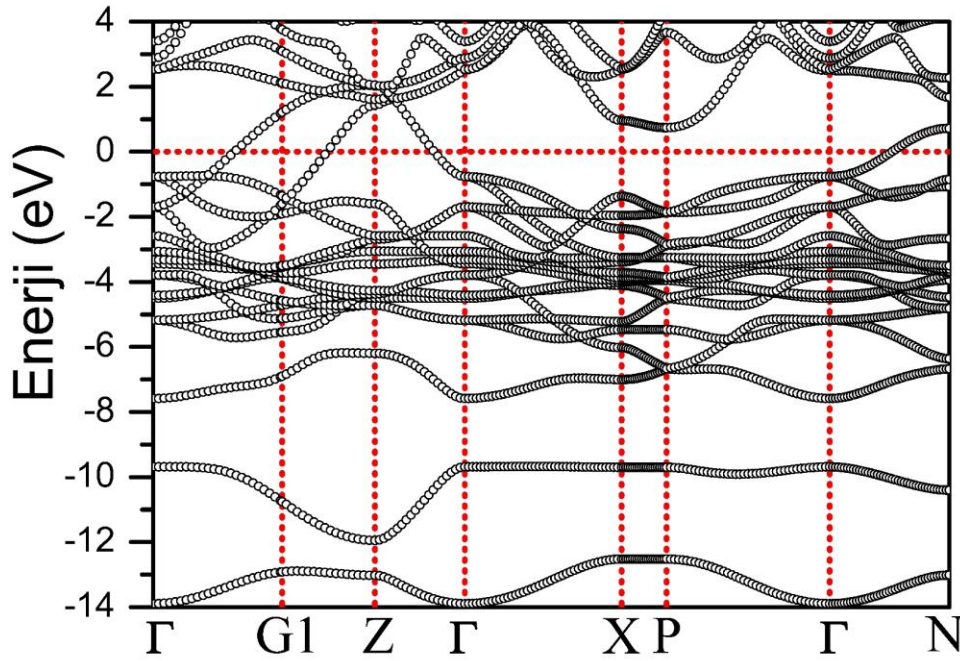
	a (Å)	c (Å)	z	$d_{\text{Cu-Cu}}$ (Å)	$d_{\text{Cu-P}}$ (Å)	$d_{\text{P-P}}$ (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Bu Çalışma	3,846	9,491	0,387	2,72	2,32	2,14	111,8	108,3	71,8
Deneysel [45]	3,888	9,563			2,35		111,7	108,4	71,6
Deneysel [46]	3,891	9,561							
LAPW [39]	3,909	9,585	0,387	2,76	2,36	2,17	112,2	108,1	71,9

Tablo 5.13.'ten görüleceği gibi elde ettiğimiz a ve c değerlerinin daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. İç parametre (z) değerinin de teorik veri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu da yapmış olduğumuz yapısal hesaplamaların güvenilir olduğunun bir kanıtıdır.

5.6.2. LiCu_2P_2 malzemesinin elektronik özellikleri

LiCu_2P_2 malzemesi için elektronik enerji band yapısı Şekil 5.26.'da görüldüğü gibi elde edilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak seçilmiştir ve yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Elde edilen bulgular daha önce hesaplanmış teorik çalışma ile oldukça

uyumludur [39]. Şekil 5.26. detaylı olarak incelendiğinde değerlik ve iletkenlik bandlarının Fermi seviyesini kestiği açık bir şekilde görülür. Bu durum LiCu_2P_2 malzemesinin metalik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. P-P atomları arası mesafenin küçük olması ($2,14 \text{ \AA}$) güçlü kovalent bağın varlığını göstermektedir. Cu-Cu atomları arası mesafe $2,72 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı ve bu mesafe bakır metalindeki Cu-Cu atomları arası mesafeden ($2,55 \text{ \AA}$) daha büyüktür. Bu yüzden LiCu_2P_2 malzemesindeki Cu-Cu atomları arasındaki metalik bağ bakır metalindeki metalik bağdan daha zayıftır. Bu yapı negatif yüklü $(\text{CuP})_4$ ve pozitif yüklü Li tabakasını içerir. Bu yüzden Li atomu ile Cu-P tabakası arasında iyonik bağ oluşmaktadır. Cu-P atomları arasında çok az metalik karakter göstermekle birlikte kovalent bağ bulunmaktadır. Bu sebepten dolayı hesaplamalarımız sonucu LiCu_2P_2 malzemesinin iyonik, kovalent ve metalik bağların üçünü de içerdiğini söyleyebiliriz.



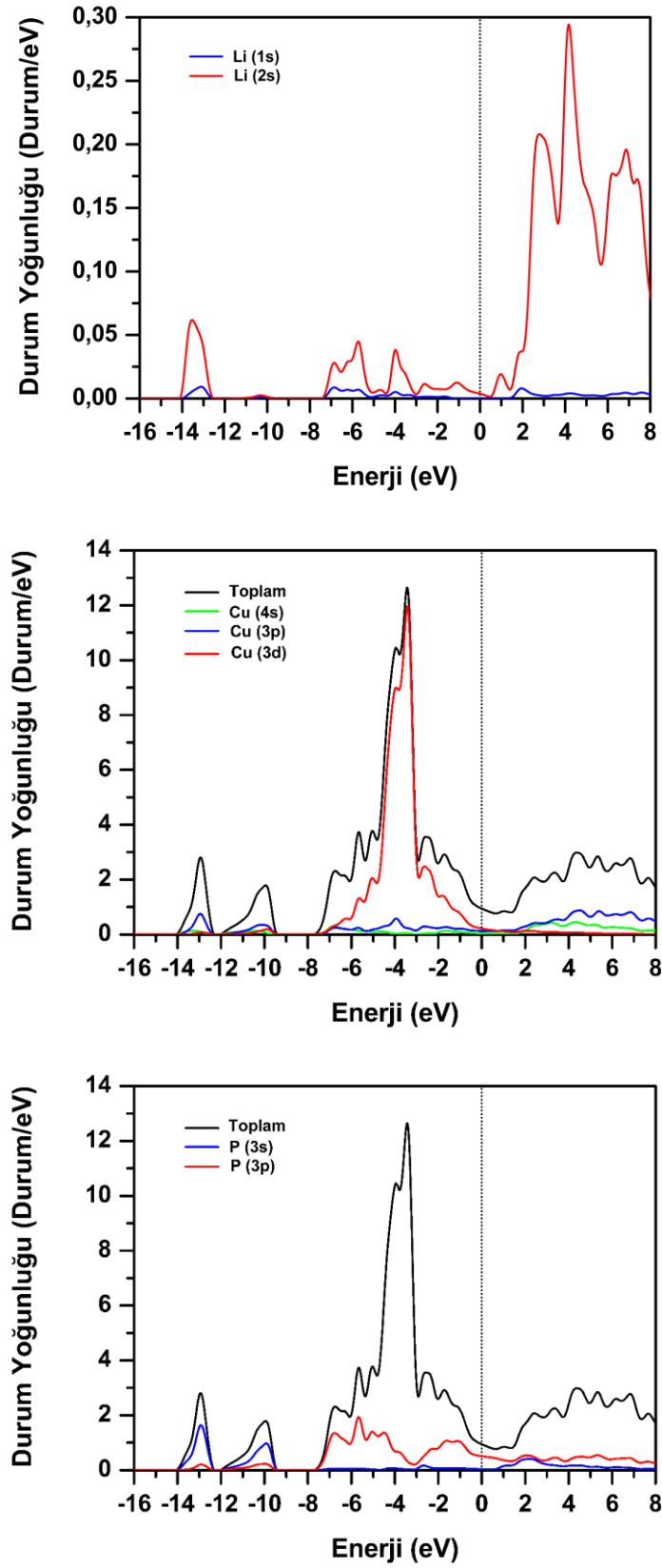
Şekil 5.26. LiCu_2P_2 malzemesi için yüksek simetri noktaları boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

ThCr_2Si_2 tipinde kristalleşen malzemelerde yapılan deneysel [11,30,35] ve teorik çalışmalar [30,155,156] süperiletkenliğin z yönünde bulunan P-P arasındaki mesafeye bağlı olarak değişebileceğini buldu. ARh_2P_2 malzemelerinde yapılan deneysel ve

teorik çalışmalar bu malzemeleri iki grupta sınıflandırmıştır. LaRu_2P_2 , BaRh_2P_2 ve BaIr_2P_2 malzemelerinde P-P arası mesafe $d_{\text{P-P}} \geq 2,7 \text{ \AA}$ olarak bulundu. CaRh_2P_2 malzemesinde ise $d_{\text{P-P}} \approx 2,3 \text{ \AA}$ olarak bulundu. LaRu_2P_2 , BaRh_2P_2 ve BaIr_2P_2 malzemelerinde süperiletkenlik keşfedilmesine karşın CaRh_2P_2 malzemesinde süperiletkenlik olayı ile karşılaşılmamıştır. LiCu_2P_2 malzemesi için birbirine yakın olan z yönünde ki P-P arası mesafe $2,14 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı. Bu sebepten dolayı biz LiCu_2P_2 malzemesinde süperiletkenliğin kaybolduğunu düşünebiliriz [11,30,35,155,156].

Şekil 5.26.'dan görüldüğü gibi en düşük enerjiye sahip olan iki band, diğer valans bandlarından tamamen ayrılmıştır. Şekil 5.27.'de LiCu_2P_2 malzemesi için hesaplamamız sonucu elde ettiğimiz enerji durum yoğunluğu ve atomik bazda durum yoğunluğu grafiği verilmiştir. Enerji durum yoğunluğu sonuçları önceki teorik verilerle çok iyi uyumludur. Şekil 5.27.'den görüldüğü gibi $-14,0 \text{ eV}$ ile $-9,4 \text{ eV}$ enerji aralığındaki iki banda en fazla katkı P 3s orbitalinden gelmiştir. Bu enerji bölgesinde Cu 3p orbitalinden de katkı gelmektedir. Fakat bu katkı çok küçüktür. Bu düşük valans bandları $1,4 \text{ eV}$ değerinde bir enerji ile yüksek valans bölgesinden ayrılmıştır. Yüksek valans bölgesi $-8,0 \text{ eV}$ değerinden Fermi enerji seviyesine kadar uzanmaktadır. $-8,0 \text{ eV}$ ile $-5,0 \text{ eV}$ enerji aralığında Cu d orbitali ile P p orbitalleri güçlü bir hibritleşme göstermektedir. Bu durum Cu ile P atomları arasında kovalent bağ olduğunu vurgulamaktadır. $-3,3 \text{ eV}$ enerji değerinde yoğun bir pik bulunmaktadır. Bu pike en büyük katkı Cu 3d orbitalinden kaynaklanmaktadır. Bu pike Cu ve P atomlarının p orbitallerinden de katkı gelmektedir fakat bu katkı çok küçüktür. $-3,0 \text{ eV}$ ile Fermi enerji seviyesine kadar olan bölgede Cu d orbitalleri ile P p orbitalleri arasında güçlü bir hibritleşme vardır.

Süperiletkenlik özelliklerini daha detaylı inceleyebilmek için Fermi enerjisi durum yoğunluğu hesaplanmalıdır. Çünkü BCS teorisine göre Cooper çiftleri oluşumu Fermi enerji seviyesine yakın olan elektronlardan kaynaklanmaktadır. Fermi enerji seviyesine en fazla katkıda bulunan orbital ise P 3p olduğu bulundu. Daha sonra en büyük katkı Cu 3d orbitalinden kaynaklandığı bulundu.

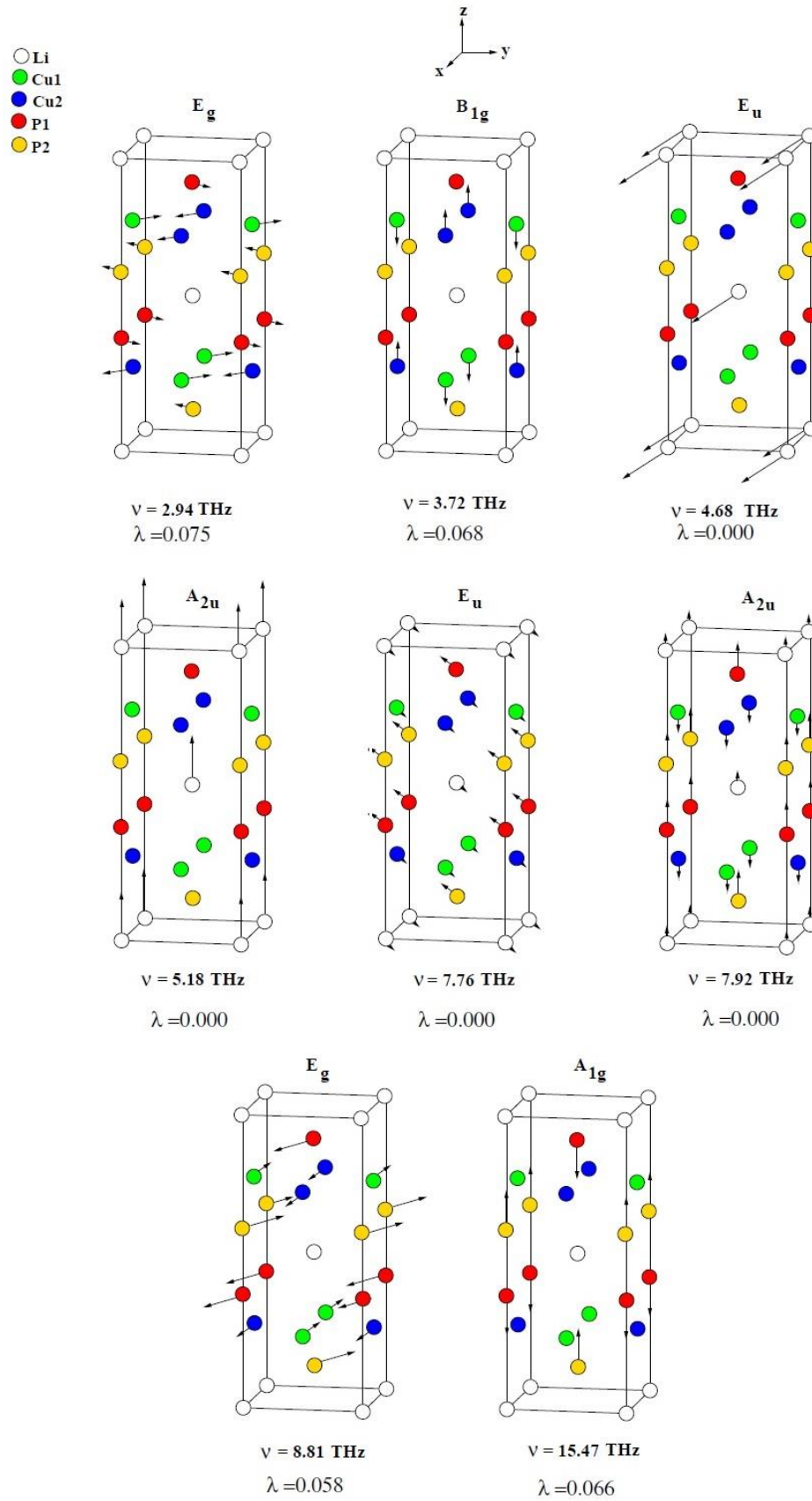


Şekil 5.27. LiCu_2P_2 malzemesi için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

LiCu₂P₂ malzemesinin elektronik durum yoğunluğuna bakıldığında $N(E_F)$ 0,95 Durum/eV olarak bulundu. $N(E_F)$ değerine P ve Cu atomlarından gelen katkı sırasıyla %58,6 ve %41,0 olarak bulundu. Li atomundan ($N^{Li}(E_F) = 0,004$ Durum/eV (%0,4)) gelen katkı ise ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Bu gözlem Shein ve Ivanovskii [39] tarafından yapılan teorik çalışma ile uyumludur. Fermi enerjisi durum yoğunluğuna en büyük katkının P p orbitalinden kaynaklandığı (%54) ve daha sonra en büyük katkının Cu d orbitalinden kaynaklandığı (%22) bulundu. LiCu₂P₂ malzemesi için hesaplamalarımız sonucu elde edilen elektronik durum yoğunluğu $N(E_F)$ (0,95 Durum/eV) değeri süperiletkenlik özellik gösteren ve elektronik durum yoğunluğunu 4,18 Durum/eV olarak bulunan BaRh₂P₂ malzemesinden neredeyse dört kat daha küçüktür. $N(E_F)$ değerinin bu kadar küçük çıkması LiCu₂P₂ malzemesinde süperiletkenlik bulunmamasının ikinci göstergesi olabilir. Çünkü elektron-fonon etkileşim parametresi (λ) direk olarak elektronik durum yoğunluğu ($N(E_F)$) ile ilişkilidir. ($N(E_F)$) değerinin küçük olması elektron-fonon etkileşiminin de zayıf olduğu anlamına gelmektedir.

5.6.3. LiCu₂P₂ malzemesinin titreşim özellikleri

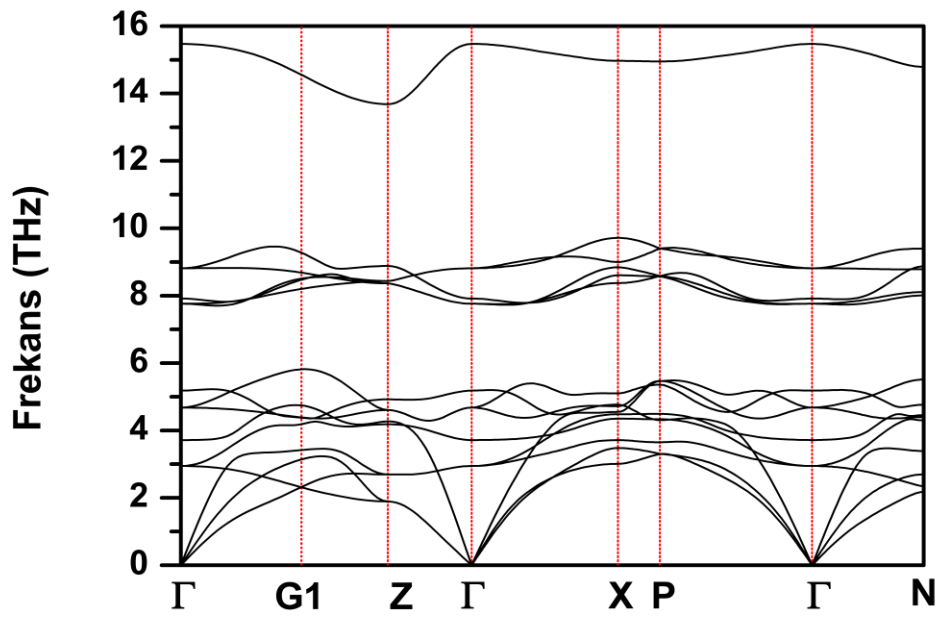
LiCu₂P₂ malzemesinin BCS teorisine göre süperiletkenlik özelliklerinin incelenmesi için fonon özelliklerinin incelenmesi gerekir. Titreşim özellikleri tam bir elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanabilmesi için ölçülmesi gereken en önemli özelliklerden birisidir. Bu sebepten LiCu₂P₂ malzemesi için teorik olarak fonon yapısı, fonon durum yoğunluğu, Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresi incelenmiştir. Brillouin merkezi-fonon modlarını teorik olarak incelemek malzemelerin kristal dinamiği çalışmaları için çok önemli bilgiler verir. Çünkü bu özellikler farklı deneysel tekniklerle ölçülebilir. Şekil 5.28.'den hesaplamalarımız sonucu elde edilen Brillouin merkezi-fonon modlarının titreşimleri ve fonon modlarına karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametre değerleri ile birlikte verilmiştir.



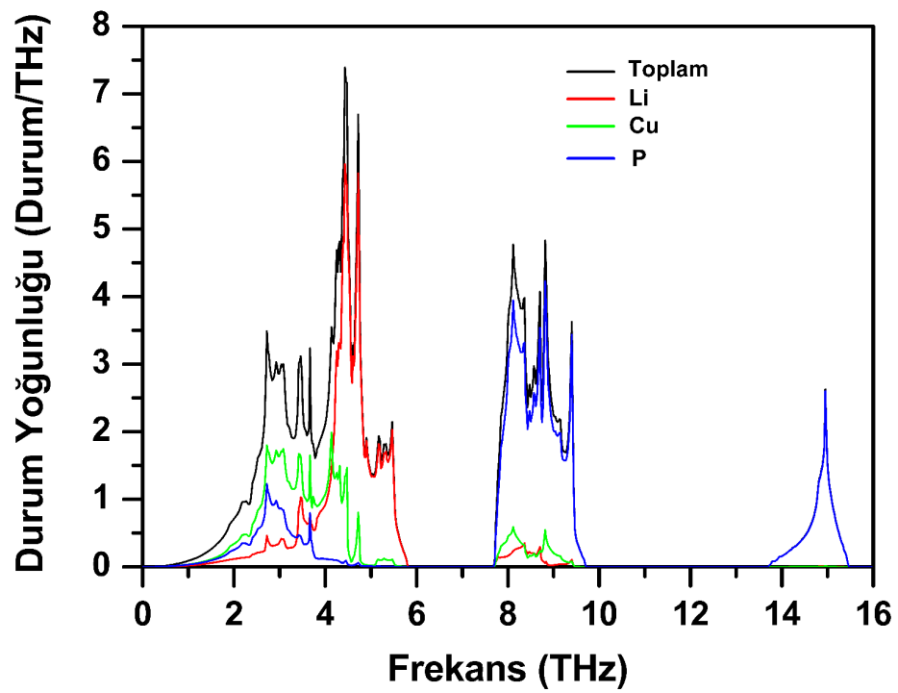
Şekil 5.28. LiCu_2P_2 malzemesinin optik modlara ait özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.

LiCu₂P₂ malzemesi için merkezi-fonon modları D_{4h} (4/mmm) nokta grubu ile tanımlanır. Grup teoriye göre optik fonon modlarının simetrisi Denklem 5.1'de verilmiş olan eşitlikle tanımlanır. Şekil 5.28.'den görüldüğü gibi dejenere olmuş E modlarında atomların titreşimleri x-y düzleminindedir. A ve B modlarındaki titreşimler ise z eksenine yönelmiştir. Elektron-fonon etkileşim hesaplamalarımıza göre elektron-fonon etkileşim parametresi tüm Brillouin merkezi-fonon modlarında çok küçük değere sahiptir. Bu da LiCu₂P₂ malzemesinde zayıf elektron-fonon etkileşiminin olduğunu bir göstergesidir. Özellikle de Li atomları ile ilişkili E_u ve A_{2u} modlarında elektron-fonon etkileşim parametresi sıfırdır. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü Li atomları Fermi seviyesinde elektronik durum yoğunluğuna katkı yapmamaktadır. Diğer fonon modlarında elektron-fonon etkileşim parametresi sıfırdan farklıdır. Çünkü bu modlara gelen katkıların büyük çoğunluğu Cu ve P atomlarından kaynaklanmaktadır. Brillouin bölgesi içerisinde hesapladığımız fonon dağılım eğrisi ve fonon durum yoğunluğu grafikleri Şekil 5.29.'da verilmiştir. Şekil 5.29.a.'dan görüldüğü gibi tüm fonon modları pozitif frekanslara sahip olduklarından LiCu₂P₂ malzemesi BCT yapıda dinamik olarak kararlı haldedir. LiCu₂P₂ malzemesi her bir birim hücrede beş atom içerdiğinden toplamda on beş adet fonon modu vardır. Bunlardan üçü akustik diğer on iki tanesi ise optik moddur. Fonon dağılım eğrisi grafiği incelendiğinde üç ana bölgeye ayrıldığı açıkça görülmektedir. Bu üç bölge 0 ile 5,9 THz arasındaki frekanslarda değişen düşük frekans bölgesi (Low Frequency Region-LFR), 7,7 ile 9,8 THz arasındaki frekanslarda değişen orta frekans bölgesi (Medium Frequency Region-IFR) ve 13,8 ile 15,5 THz arasındaki frekanslarda değişen yüksek frekans bölgesidir (High Frequency Region-HFR). LFR bölgesinde üç akustik altı optik mod olmak üzere dokuz atom modu bulunmaktadır. IFR bölgesinde beş optik fonon modu bulunmaktadır. LFR bölgesi IFR bölgesinden 1,8 THz'lik bir frekans değeri ile birbirlerinden ayrılmıştır. HFR bölgesinde ise tek bir tane optik fonon modu bulunmaktadır. HFR bölgesi IFR bölgesinden 4,0 THz değerinde bir frekans ile birbirlerinden ayrılmıştır. LFR bölgesi incelendiğinde bu bölgedeki akustik modlar ile optik modların önemli ölçüde birbirleriyle üst üste bindiği gözükmektedir. Bu üst üste birliğin sebebi düşük frekanslardaki optik fonon modların akustik fonon modlara ısı taşıması ile birlikte saçılmasına sebep olmuş olabilir. Bu yüzden LiCu₂P₂ malzemesinde fononların termal iletkenliğe katkısı azalmış olabilir.

a-)



b-)



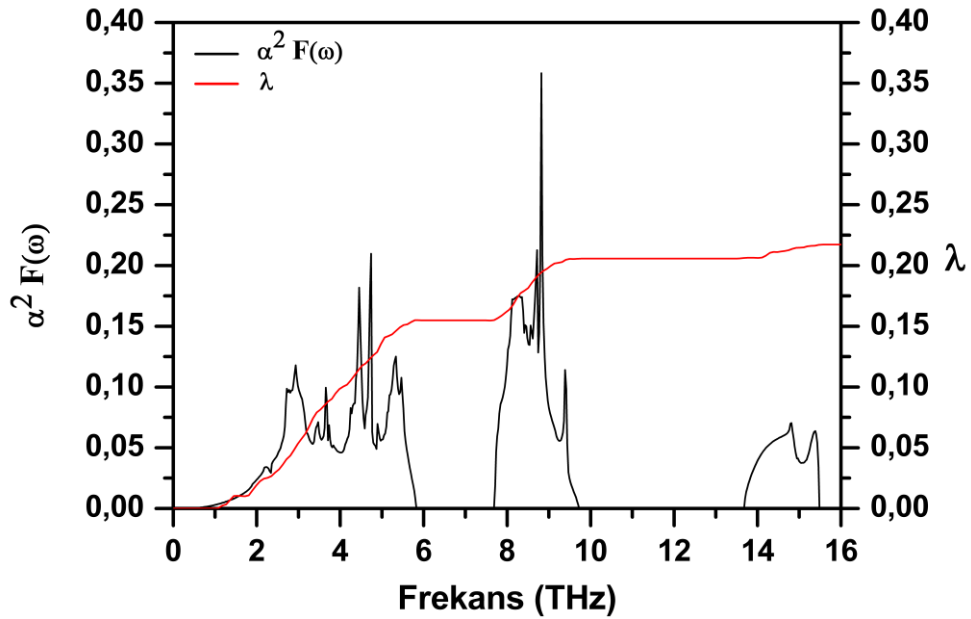
Şekil 5.29. LiCu₂P₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğuna atomların katkısına göre gösterimi

Fonon dağılım eğrisini daha iyi anlayabilmek için fonon durum yoğunluğu özelliklerini inceledik. Fonon durum yoğunluğu eğrisi Şekil 5.29.b.'de gösterilmektedir. Fonon durum yoğunluğuna 0 ile 3,8 THz arasında değişen frekans bölgesinde en büyük katkı Cu atomlarından kaynaklanmaktadır. Bunun sebebi bakır atomlarının kütlesi diğer atomların kütlesinden fazla olmasındandır. Li ve P atomlarının da bu bölgede önemli katkısı bulunmaktadır. 3,8 ile 5,9 THz arasında kalan bölgede fonon durum yoğunluğuna en fazla katkı Li atomundan kaynaklanmaktadır. Cu ve P atomlarının katkısı bu bölgede küçüktür. Düşük frekans bölgelerinde Li titreşimleri gösteriyor ki Li ile CuP₄ arasındaki iyonik bağ zayıftır. IFR bölgesinde ana katkı P atomlarından kaynaklanmaktadır. Diğer atomların bu bölgede katkısı çok düşüktür. Bu yüzden bu frekans bölgesindeki titreşimler CuP₄ tetrahedral yapısından kaynaklanmaktadır. 15,0 THz frekans değerindeki pik P atomundan kaynaklanmaktadır. Bu sebepten dolayı bu frekans bölgesindeki P-P arasında güçlü bir bağ oluşmuştur ve bu titreşimler bu bağdan kaynaklanmaktadır.

5.6.4. LiCu₂P₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri

LiCu₂P₂ malzemesi için yapmış olduğumuz hesaplamaların temel amacı LiCu₂P₂ malzemesinde süperiletkenliğin neden kaybolduğunu araştırmaktır. Bu amacımıza ulaşabilmek için son olarak Eliashberg spektral fonksiyonunu ($\alpha^2F(\omega)$) ve toplam elektron-fonon etkileşim parametresini (λ_{acc}) hesapladık. LiCu₂P₂ malzemesi için $\lambda = 0,22$ olarak bulundu. Bu değer çok küçük çıkması LiCu₂P₂ malzemesinde elektron-fonon etkileşiminin çok zayıf olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca bu değer çok küçük çıkması LiCu₂P₂ malzemesinde süperiletkenliğin kaybolduğunun üçüncü göstergesidir. Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi Şekil 5.30.'da verilmiştir. Eliashberg spektral fonksiyonu hesaplamalarımıza göre λ_{acc} değerine katkı LFR, IFR ve HFR bölgelerinden gelen katkılar sırasıyla %75, %23 ve %2 olarak hesaplandı. Bu sebepten dolayı elektron-fonon etkileşimine ana katkı LFR bölgesindeki fononlar tarafından kaynaklanmaktadır. Ayrıca ortalama logaritmik frekans (ω_{ln}) değerini 224,50 K olarak hesapladık. Son olarak süperiletkenlik geçiş sıcaklığı T_c değerini Allen-Dynes

formülünü kullanarak $T_c = 0$ K olarak bulduk. Bizim bu sonucumuz Han ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu deneysel çalışma ile uyum halindedir [46]. Çünkü Han ve arkadaşları LiCu_2P_2 malzemesinde süperiletkenlik olmadığını söylemiştir.



Şekil 5.30. LiCu_2P_2 malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi

5.7. BaNi_2P_2 Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

5.7.1. BaNi_2P_2 malzemesinin yapısal özellikleri

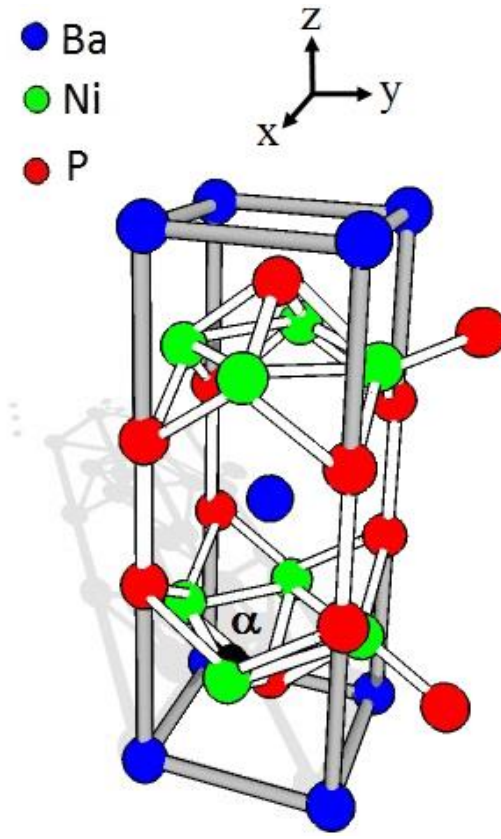
Yapısal hesaplamalarımız sonucu BaNi_2P_2 malzemesinin de BCT yapıya sahip olan ThCr_2Si_2 kristal yapıya benzer yapıda kristalleştiği bulundu. BaNi_2P_2 kristali BCT örgü üzerine kurulmuş ve uzay grubu $I4/mmm$ olan bir yapıdır. BaNi_2P_2 kristalinin yapısında bulunan atomların Wyckoff pozisyonları: Ba $2a(0, 0, 0)$, Ni $4d(0, 1/2, 1/4)$ ve P $4e(0, 0, z)$ olarak verilir. Burada z iç parametre olarak tanımlanır ve birim hücredeki P atomlarının konumuna göre bu değer belirlenir. Bu sebepten dolayı BaNi_2P_2 malzemesinin kristal yapısı a , c ve iç parametre (z) ile karakterize edilir. BaNi_2P_2 materyali için elde edilmiş kristal yapı Şekil 5.31.a.'da ve Enerji-Hacim

grafiği Şekil 5.31.b.'de görülmektedir. Bu yapı negatif yüklü tetrahedral yapı NiP_4 ile pozitif yüklü Ba tabakalarının sırasıyla z yönünde dizilmesiyle oluşmuştur. NiP_4 tabakası Ni ve P atomları arasında güçlü kovalent bağ ve zayıf Ni-Ni etkileşimi içermektedir. Ba atomu ve NiP_4 tabakası arasında iyonik bağ söz konusudur. Bu yüzden $BaNi_2P_2$ malzemesinde tek başına kovalent, iyonik veya metalik bağlardan biri yoktur aksine üç bağ türünü de içermektedir. *Ab initio* hesaplamalarımızın ilk aşamasında Enerji-Hacim grafiği çizilerek $BaNi_2P_2$ malzemesinin DFT'ye göre en kararlı olduğu nokta hesaplandı ve Enerji-Hacim grafiği Murnaghan eşitliğine göre fit edilerek malzemenin örgü parametreleri, Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevi de hesaplandı. Yapmış olduğumuz fit sonucunda elde edilen örgü parametreleri $BaNi_2P_2$ malzemesi için $a = b = 3,983 \text{ \AA}$, $c = 12,079 \text{ \AA}$ olarak bulundu ve iç parametre değeri kristal koordinatlar cinsinden $z = 0,3407$ olarak bulundu. Hesaplamalarımız sonucunda elde ettiğimiz bu değerler daha önceki deneysel sonuçlar olan $a = b = 3,947 \text{ \AA}$ ve $c = 11,820 \text{ \AA}$ [32] değerleri ile uyum içerisindedir. Hesaplamalarımız sonucunda $BaNi_2P_2$ malzemesi için elde ettiğimiz Bulk modülü (B) ve Bulk modülün basınca göre birinci türevi (B') değerleri sırasıyla 75,8 GPa ve 5,06 olarak bulundu. Tablo 5.14.'te $BaNi_2P_2$ malzemesi için hesaplanan teorik yapısal parametre değerleri ve onlara karşılık gelen önceki deneysel ve teorik değerler verilmiştir. Bunlara ek olarak elektron-fonon etkileşimini farklı şekillerde etkilediğini düşündüğümüz bazı mesafeler ve açılar da hesaplanmıştır. Nikel ve Fosfor atomları arasındaki mesafe d_{Ni-P} ; geçiş metali Nikel atomları arasındaki mesafe d_{Ni-Ni} , Fosfor atomları arasındaki mesafe d_{P-P} ve bağ açıları " α, β, γ " değerleri de hesaplandı.

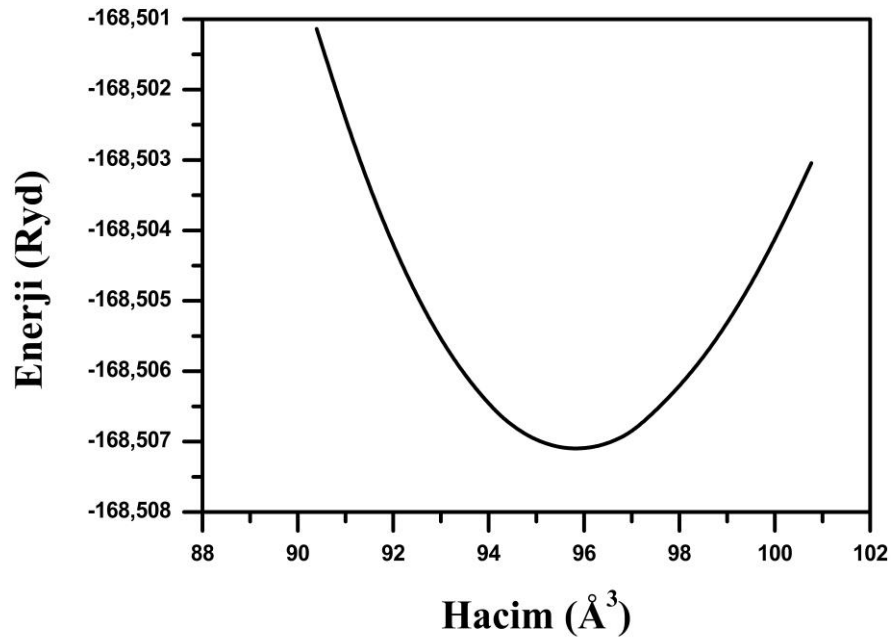
Tablo 5.14. $BaNi_2P_2$ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması.

	a (Å)	c (Å)	z	V (Å ³)	d_{Ni-Ni} (Å)	d_{Ni-P} (Å)	d_{P-P} (Å)	α (°)
Bu Çalışma [157]	3,983	12,079	0,3407	95,81	2,816	2,273	3,848	122,34
Deneysel [32]	3,947	11,820	0,3431	92,07	2,791	2,260	3,709	121,71
GGA [26]	3,956	11,995		93,86				
LDA [158]	3,945	11,814		91,93				118,42

a-)



b-)



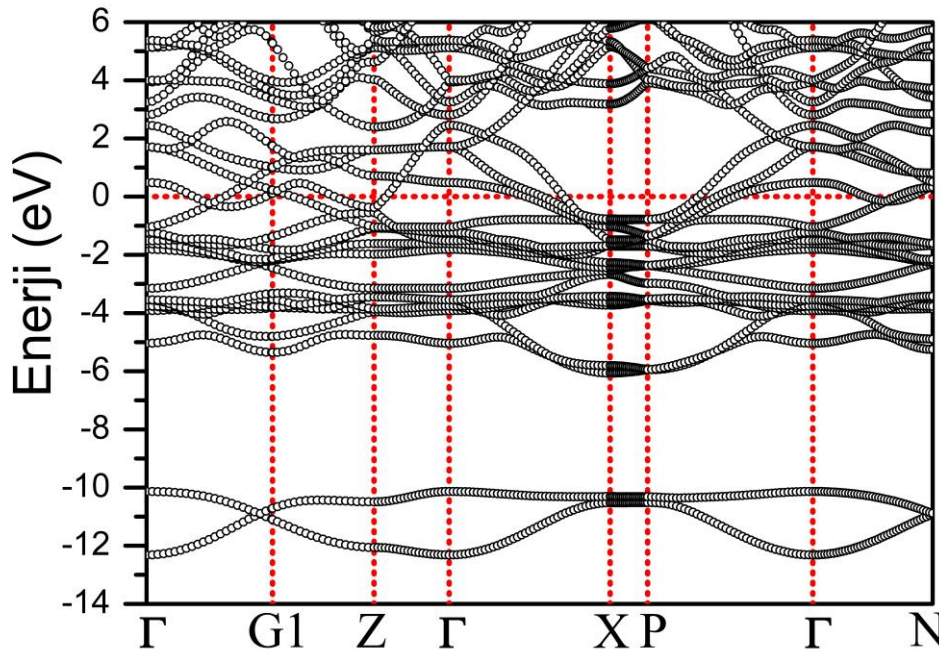
Şekil 5.31. BaNi₂P₂ malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği

Tablo 5.14.'ten görüldüğü gibi hesaplamış olduğumuz a ve c değerlerinin daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca iç parametre (z) değeri deneysel veriyle neredeyse aynı bulunmuştur. Özellikle de yapısal parametreler için en büyük hata yaklaşık olarak %2,0 civarındadır. İç parametre için hata ise yaklaşık olarak %0,7'dir. Bu da yapmış olduğumuz yapısal hesaplamaların güvenilir olduğunun bir kanıtıdır. En yakın Ni-P atomları arası mesafe Tablo 5.14.'ten görüldüğü gibi 2,273 Å olarak hesaplandı. Bu mesafe Ni ($R^{Ni} = 1,24$ Å) ve P ($R^P = 1,07$ Å) atomlarının toplam kovalent yarıçapından daha küçüktür. Bu sonuç NiP₄ tabakasında bulunan Ni atomları ile P atomları arasındaki bağın güçlü olduğunun bir göstergesidir. BaNi₂P₂ malzemesi için en yakın Ni-Ni atomları arasındaki mesafe 2,816 Å olarak bulundu. BaNi₂P₂ malzemesi için bu değer yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdaki Ni metalinin değerinden (2,490 Å) daha büyüktür. Bu sebepten dolayı NiP₄ tabakasında Ni-Ni arasındaki bağ daha zayıftır. BaNi₂P₂ malzemesi için tabakalar arası mesafe $d_{P-P} = 3,848$ Å olarak bulundu. BaNi₂P₂ malzemesi için α açısı 122,34° olarak bulundu.

5.7.2. BaNi₂P₂ malzemesinin elektronik özellikleri

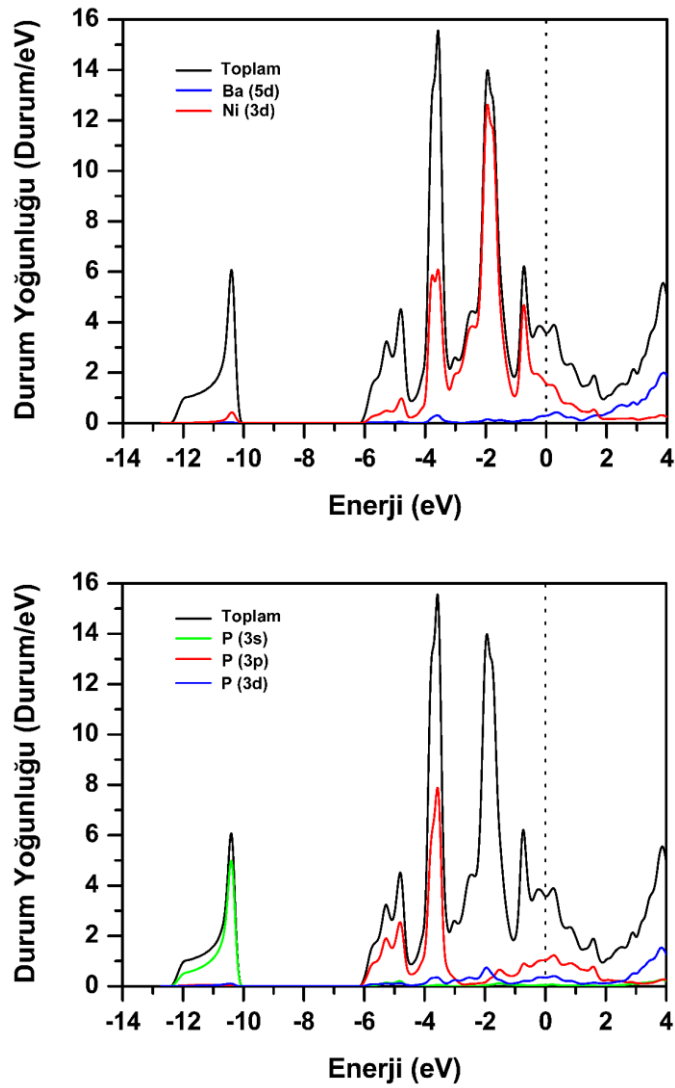
BaNi₂P₂ malzemesi için hesaplamalarımız sonucu elde edilen yüksek simetri yönündeki elektronik enerji band yapısı Şekil 5.32.'de görüldüğü gibi elde edilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak seçilmiştir ve yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Fermi seviyesi yakınlarında bulunan elektronlar süperiletkenlik olayında etkin rol oynarlar. Bu sebepten Fermi seviyesine yakın bölgede band yapısını incelemek önem arz etmektedir. Şekil 5.32. Fermi seviyesi civarında incelendiğinde herhangi bir boşluk olmadığı görülmektedir. Yani değerlik ve iletkenlik bandlarının Fermi seviyesini kestiği açıkça görülmektedir. Bu da BaNi₂P₂ malzemesinin metalik bir yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir. Elde edilen bulgular daha önce hesaplanmış teorik çalışmalar ile oldukça uyumludur [26,158]. BaNi₂P₂ malzemesi için [100] yönünde (Γ -G1-Z) Fermi seviyesini kesen 2 band bulunmaktadır. Γ -X yönünde Fermi seviyesini kesen üç band bulunmaktadır. P- Γ yönünde de Fermi seviyesini kesen üç adet band bulunmaktadır. Bu malzeme için Γ -N yönünde Fermi seviyesini kesen iki

band bulunmaktadır. Ayrıca BaNi_2P_2 malzemesi için Γ -Z simetri yönünde yaklaşık olarak -1,2 eV değerindeki enerji bölgesinde düz bir band bulunmaktadır. Elektron-fonon etkileşim parametresi (λ) Denklem 5.2'de verilen eşitlikle hesaplanabilir. Bu eşitlik $N(E_F)$ 'in artışı ile elektron-fonon etkileşiminin artacağını açıkça göstermektedir. Elektronik özelliklerin daha iyi anlaşılabilmesi için enerji durum yoğunlukları incelenmelidir. Şekil 5.33.'te hesaplamalarımız sonucunda elde edilen toplam ve kısmi enerji durum yoğunluğu grafiği verilmiştir.



Şekil 5.32. BaNi_2P_2 malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

BaNi_2P_2 malzemesinin DOS özellikleri daha önceki teorik çalışmalarla uyum halindedir. BaNi_2P_2 malzemesi için valans bölgesi birbirlerinden yaklaşık 4,0 eV değerinde bir enerji ile ayrılmış iki ana bölgeden oluşmaktadır. BaNi_2P_2 malzemesi için elde edilen bu iki bölge; -12,4 eV ile -10,1 eV enerji aralığında değişen ilk bölge ile -6,1 eV ile Fermi enerjisine kadar uzanan ikinci bölgedir (ana valans bölgesi). Birinci valans bölgesinde yaklaşık -10,1 eV civarında bulunan yalnızca bir pik vardır. Bu pike ana katkı P 3s orbitalinden gelmektedir. Bu bölgede Ni 3d orbitali ihmal edilebilecek kadar küçük katkıda bulunmaktadır.



Şekil 5.33. BaNi₂P₂ malzemesi için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

-6,1 eV değeri ile -4,5 eV arasında değişen ana valans bölgesine katkı P 3p orbitalinden gelmektedir. Bu bölgede Ni 3d orbitali çok küçük katkıda bulunmaktadır. -3,6 eV değerindeki pik Ni 3d orbitali ile P 3p orbitalinin hibritleşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durumdan dolayı Ni ve P atomları arasında güçlü kovalent bağ olduğu çıkarılabilir. -3,1 eV ile -1,0 eV arasında değişen enerji aralığında ve -1,0 eV ile -0,4 eV arasında değişen enerji aralığında iki tane pik bulunmaktadır. Bu iki pike en büyük katkıyı Ni 3d orbitali yapmaktadır. Bu piklere P atomunun orbitallerinden küçük katkılar gelmektedir. BaNi₂P₂ malzemesi için valans bölgesine katkı NiP₄ tabakasından gelmektedir. Bu bölgede Ba atomu neredeyse katkı yapmamaktadır. Bu

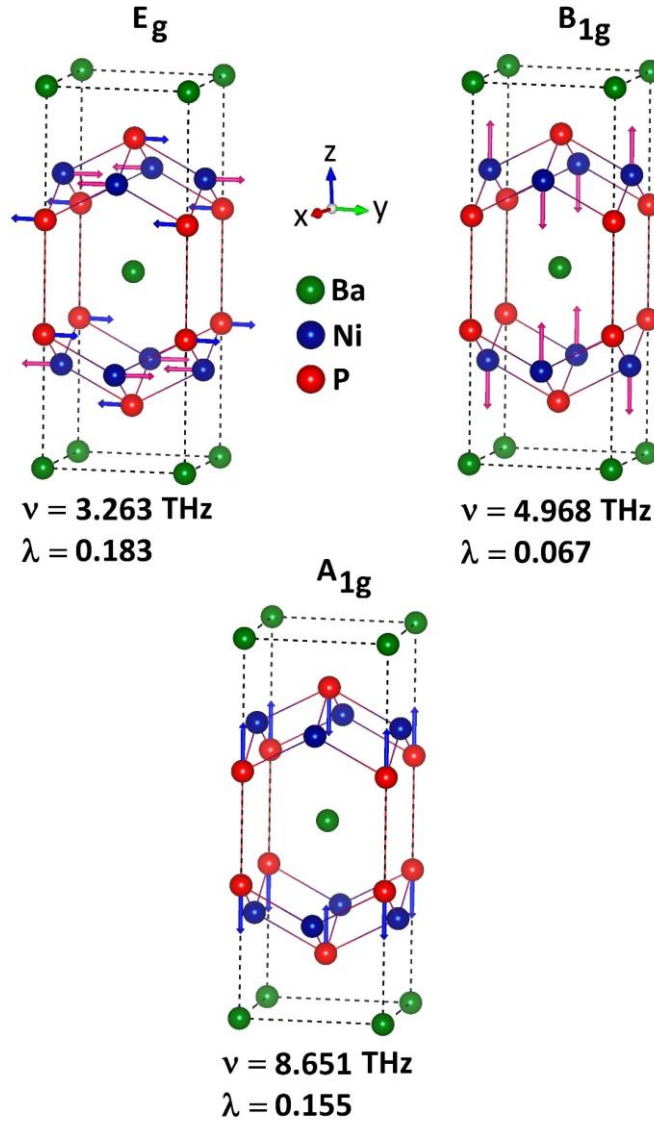
beklenen bir durumdur, çünkü Ba atomu bağ yaparak Ba^{+2} iyonu gibi davranmaktadır. Bu yüzden elektronik özelliklere Ba atomunun katkısı çok küçük çıkmıştır. $BaNi_2P_2$ malzemesinin DOS analizlerinden yola çıkarak bu malzemenin bağ yapısı için iyonik, kovalent ve metalik bağları içerdiğini söyleyebiliriz. $BaNi_2P_2$ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için Fermi seviyesi durum yoğunluğu araştırılmalıdır. Çünkü BCS teorisine göre süperiletkenlik özellikler Fermi seviyesine yakın elektronlar tarafından belirlenir. Bu malzeme için Fermi enerji seviyesine Ni 3d, P 3p, P 3d ve Ba 5d orbitalleri katkıda bulunmaktadır. Bu yüzden süperiletkenlik olayı bu orbitallerden kaynaklandığını düşünebiliriz. Hesaplamalarımız sonucu $N(E_F)$ $BaNi_2P_2$ malzemesi için 3,64 Durum/eV olarak bulundu. Bu değer Fermi enerji seviyesini 3,82 Durum/eV olarak bulan teorik çalışmadan çok az küçüktür [159]. $BaNi_2P_2$ malzemesi için elektronik durum yoğunluğuna Ba atomu elektronik durumu %12, Ni atomunun elektronik durumu %47 ve P atomunun elektronik durumu % 41 katkıda bulunmaktadır. $N(E_F)$ değerine en fazla katkı %44 ile Ni 3d orbitali ve %30 ile P 3p orbitalinden gelmektedir. $BaNi_2P_2$ malzemesi için McMillan-Hopfield eşitliğine göre süperiletkenlik özellikler Ni d ve P p orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca $BaNi_2P_2$ malzemesinde $N(E_F)$ değerine bütün atomlardan katkı gelmektedir. Bu yüzden bu malzeme elektronik olarak üç boyutlu karakter göstermektedir.

5.7.3. $BaNi_2P_2$ malzemesinin titreşim özellikleri

$BaNi_2P_2$ malzemesinin BCS teorisine göre süperiletken özelliklerinin detaylı olarak incelenebilmesi için fonon özelliklerinin incelenmesi gerekir. Titreşim özellikleri elektron-fonon etkileşim parametresinin tam olarak hesaplanabilmesi için ölçülmesi gereken en önemli özelliklerden birisidir. Bu sebepten dolayı; $BaNi_2P_2$ malzemesi için fonon yapısı, fonon durum yoğunluğu, Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresi incelenmiştir. Brillouin merkezi-fonon modlarını incelemek malzemelerin kristal dinamiği çalışmaları için çok önemli bilgiler verir. $BaNi_2P_2$ malzemesi için merkezi-fonon modları D_{4h} ($4/mmm$) nokta grubu ile tanımlanır. $BaNi_2P_2$ malzemesi için grup teoriye göre optik fonon modları simetrisi

Tablo 5.15. BaNi₂P₂ malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.

Malzeme	E_u	E_g	A_{2u}	B_{1g}	A_{2u}	A_{1g}	E_g	E_u
BaNi ₂ P ₂ (ν)	3,002	3,263	3,738	4,968	8,351	8,651	9,436	9,461
BaNi ₂ P ₂ (λ)	0,030	0,183	0,009	0,067	0,012	0,155	0,026	0,002

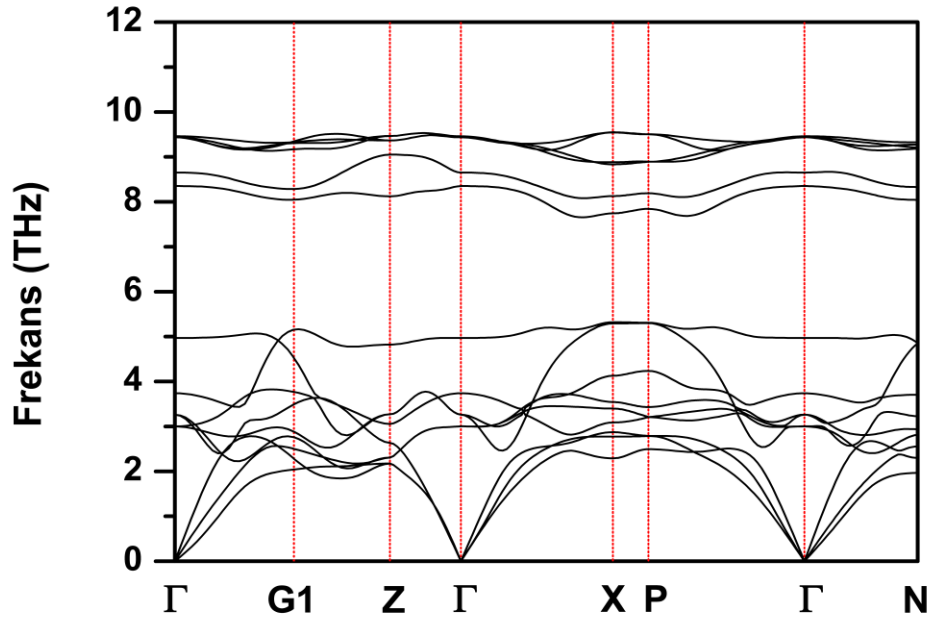


Şekil 5.34. BaNi₂P₂ malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E_g , B_{1g} ve A_{1g} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerinin gösterimi.

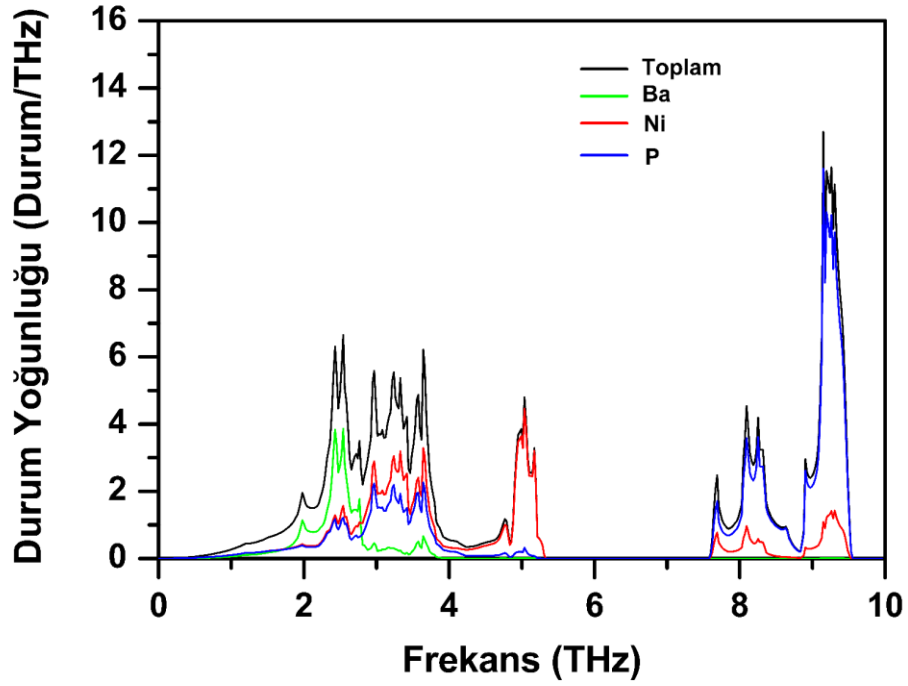
Denklem 5.1’de verilmiş olan eşitlikle tanımlanır. Tablo 5.15.’te Brillouin merkezi-fonon modlarının frekans değerleri ve elektron-fonon etkileşim parametre değerleri

verilmiştir. Tablo 5.15.'ten görüldüğü gibi elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkı yapan modun düşük frekanslı E_g modu ve daha sonra en yüksek katkı yapan modun A_{1g} modu olduğu bulundu. Şekil 5.34.'te elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı yapan E_g , A_{1g} ve B_{1g} modlarının titreşimleri verilmiştir. Bu modların titreşimleri incelendiğinde Ni ve P atomları titreşirken Ba atomu titreşmemektedir. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü; $BaNi_2P_2$ malzemesinde $N(E_F)$ değerine en büyük katkılar Ni ve P atomlarından gelmektedir. Şekil 5.34.'te E_g modunun titreşimi incelenirse; Ni ve P atomlarının $[010]$ yönünde hareket ettikleri açıkça görülmektedir. A_{1g} modunun titreşimleri incelenirse sadece P atomları $[001]$ yönünde titreşmektedir. B_{1g} modunun titreşimleri ise sadece Ni atomlarından kaynaklanmaktadır ve Ni atomları $[001]$ yönünde titreşmektedir. Bu fonon modlarında Ni ve P atomlarının titreşmesi tetrahedral yapıda bulunan bağ açısının değişmesine sebep olur. Bu durum Ni ve P atomlarının elektronik durumlarında üst üste binmelere sebep olur. Bu sebepten dolayı E_g , A_{1g} ve B_{1g} modlarının elektron-fonon etkileşim parametresi diğer optik fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametrelerinden daha büyük olmasına yol açar. Fonon dağılım grafikleri ve fonon durum yoğunluğu grafikleri Şekil 5.35.'te birlikte verilmiştir. Tüm fonon modları pozitif frekanslara sahip olduğundan bu malzemede BCT yapıda dinamik olarak kararlı haldedir. $BaNi_2P_2$ malzemesi her bir birim hücrede beş atom içerdiğinden toplamda on beş adet fonon modu vardır. Bunlardan üçü akustik diğer on iki tanesi ise optik moddur. Şekil 5.35.a.'da görüldüğü gibi fonon dağılım eğrisi iki açık bölgeye ayrılmıştır. Bu iki bölge 0-5,3 THz frekans aralığında değişen düşük frekans bölgesi (LFR) ile 7,6-9,6 THz frekans aralığında değişen yüksek frekans (HFR) bölgesidir. LFR bölgesinde üç akustik fonon modu ile altı optik fonon modu olmak üzere toplam dokuz fonon modu bulunmaktadır. HFR bölgesinde ise geriye kalan altı optik fonon modu bulunmaktadır. Bu iki bölge 2,3 THz değerinde bir frekans ile birbirlerinden ayrılmıştır. LFR bölgesinde akustik ve optik fonon modları çok değişken karakter göstermektedir. Bu yüzden bu bölgede akustik ve optik fonon modlarının birbirleriyle çakışmasına yol açmıştır. Bu çakışmalar sebebiyle akustik modlar optik modlara ısı taşımış olabilir. Bu yüzden $BaNi_2P_2$ malzemesinde termal iletkenliğe fonon katkısı azalmış olabilir. Fonon dağılım eğrisinin özelliklerini daha iyi anlayabilmek için toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrisi detaylı olarak incelenmelidir (Şekil 5.35.b.).

a-)



b-)



Şekil 5.35. BaNi₂P₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğuna atomların katkısına göre gösterimi

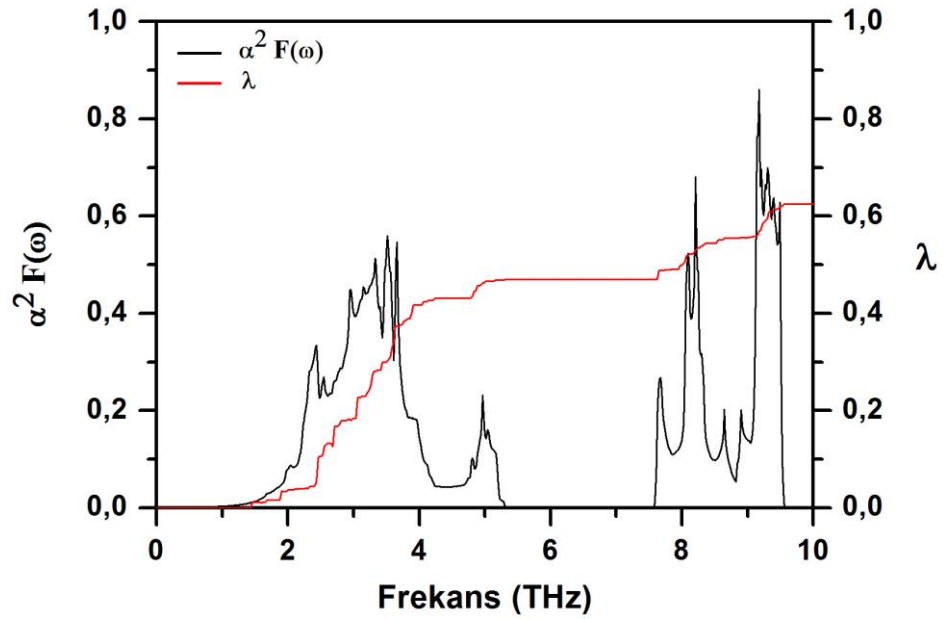
Fonon durum yoğunluğu eğrisi incelendiğinde 4,0 THz'lik frekansın altındaki bölgede üç atomun da titreşimleri görülmektedir. 2,8 THz değerinin altındaki frekanslarda Ba atomundan gelen katkı en fazladır. 4,0 THz değerinin üstündeki frekanslarda Ba atomları neredeyse titreşmemektedir. Çünkü Ba atomunun kütlesi diğer iki atomun (Ni, P) kütesinden büyüktür. Bu yüzden düşük frekanslarda titreşim göstermiştir. Ni ve P atomlarından kaynaklanan fonon yoğunlukları tüm frekanslarda katkı sağlamıştır. 2,8 THz ile 4,0 THz arasında değişen frekanslarda Ni ve P atomları arasında güçlü bir hibritleşme bulunmaktadır. 4,0 THz ile 5,3 THz arasındaki frekans bölgesinde en büyük katkı Ni atomlarından gelmektedir. P atomlarının bu bölgedeki katkısı küçüktür. 7,6 THz değerinden yüksek olan frekans bölgesinde ana katkı P atomları tarafından gelir. Çünkü; P atomunun kütlesi diğer atomlardan küçüktür. Bu bölgede Ni atomu P atomu ile karşılaştırıldığında küçük katkı da bulunmaktadır.

5.7.4. BaNi₂P₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri

BaNi₂P₂ malzemesi için elde ettiğimiz elektron-fonon etkileşim parametre değeri 0,61 olarak bulundu. Bu parametre orta güçlükte bir elektron-fonon etkileşimi olduğunu göstermektedir. LFR ve HFR bölgesindeki fonon modlarının elektron-fonon etkileşimine katkıları sırasıyla 0,46 (%75) ve 0,15 (%25) olarak bulundu. Bu yüzden elektron-fonon etkileşimine en büyük katkı LFR bölgesindeki fononlardan kaynaklanmaktadır. HFR bölgesinden de önemli katkı gelmektedir. Bunun sebebi düşük kütleli P atomlarının yüksek frekans bölgesinde olmasıdır. Çünkü P atomları elektronik durum yoğunluğuna Fermi enerjisi civarında önemli katkıda bulunmaktadır. BaNi₂P₂ malzemesi için hesaplanan teorik $N(E_F)$, elektron-fonon etkileşim parametresi (λ), ortalama logaritmik frekansı (ω_{ln}), spesifik özgül ısı katsayısı (γ), süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değerleri Tablo 5.16.'da görülmektedir. Elektron-fonon etkileşim parametresi ve ortalama logaritmik frekans sırasıyla 0,61 ve 163,1 olarak hesaplandı. Hesaplamalarımıza göre elde etmiş olduğumuz elektron-fonon etkileşim parametresi ve ortalama logaritmik frekans değerleri araştırmalarımıza göre daha önce hesaplanmamıştır.

Tablo 5.16. BaNi₂P₂ malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E_F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T_c, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ , spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.

	N(E _F) (Durum/eV)	λ	ω_{ln} (K)	γ ($\frac{mJ}{mol.K^2}$)	T _c (K)
Bu Çalışma [157]	3,64	0,61	163,10	13,80	2,80
Deneysel [31]					3,00
Deneysel [24]				14,00	
Teorik (GGA) [26]	3,97			9,35	
Teorik (LDA) [160]	3,73			8,78	
Teorik (GGA) [159]	3,82				



Şekil 5.36. BaNi₂P₂ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi

Tablo 5.16.'dan görüldüğü gibi hesaplamalarımızda bulduğumuz teorik T_c değeri ile deneysel T_c değeri birbiriyle uyumludur. Ayrıca hesaplamalarımız sonucu elde edilen

spesifik ısı kapasitesi değeri deneysel ve teorik verilerle oldukça uyumludur. Elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanmasından sonra Eliashberg spektral fonksiyonu kullandık ve elde ettiğimiz dağılımları Şekil 5.36.'da gösterdik. Şekil 5.36. detaylı olarak incelendiğinde elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı düşük frekanslı modlardan gelmekte olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

5.8. BaRh₂P₂ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

5.8.1. BaRh₂P₂ malzemesinin yapısal özellikleri

Yapısal hesaplamalarımız sonucu BaRh₂P₂ malzemesinin BaNi₂P₂ malzemesi gibi BCT yapıya sahip olan ThCr₂Si₂ kristal yapıya benzer yapıda kristalleştiği bulundu. BaRh₂P₂ kristali BCT örgü üzerine kurulmuş ve uzay grubu I4/mmm olan bir yapıdır. Bu kristal yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları: Ba 2a(0, 0, 0), Rh 4d(0, 1/2, 1/4) ve P 4e(0, 0, z) olarak verilir. Burada z iç parametre olarak tanımlanır ve birim hücredeki P atomlarının konumuna göre bu değer belirlenir. Bu sebepten dolayı BaRh₂P₂ malzemesinin kristal yapısı a, c ve iç parametre (z) ile karakterize edilir. BaRh₂P₂ malzemesi için yapısal hesaplamalarımız sonucu elde edilmiş olan kristal yapı Şekil 5.37.a.'da ve Enerji-Hacim grafiği Şekil 5.37.b.'de görülmektedir. Bu yapı negatif yüklü tetrahedral yapı RhP₄ ile pozitif yüklü Ba tabakalarının sırasıyla z yönünde dizilmesiyle oluşmuştur. RhP₄ tabakası Rh ve P atomları arasındaki güçlü kovalent bağ ve zayıf Rh-Rh etkileşimi içermektedir. Ba atomu ve RhP₄ tabakası arasında iyonik bağ söz konusudur. BaRh₂P₂ malzemesi için de BaNi₂P₂ malzemesi gibi kovalent, iyonik ve metalik bağ olmak üzere üç bağ türü de bulunmaktadır. *Ab initio* hesaplamalarımızın ilk aşamasında Enerji-Hacim grafiği çizilerek malzemenin DFT'ye göre en kararlı olduğu nokta hesaplandı ve Enerji-Hacim grafiği Murnaghan eşitliğine göre fit edilerek malzemenin örgü parametreleri, Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türev değerleri de hesaplandı. Fit sonucunda elde edilen örgü parametre değerleri BaRh₂P₂ malzemesi için $a = b = 3,974 \text{ \AA}$, $c = 12,858 \text{ \AA}$ ve iç parametre değeri kristal koordinatlar cinsinden $z = 0,3504$ olarak hesaplandı. Yapısal hesaplamalar sonucu elde etmiş olduğumuz örgü parametre

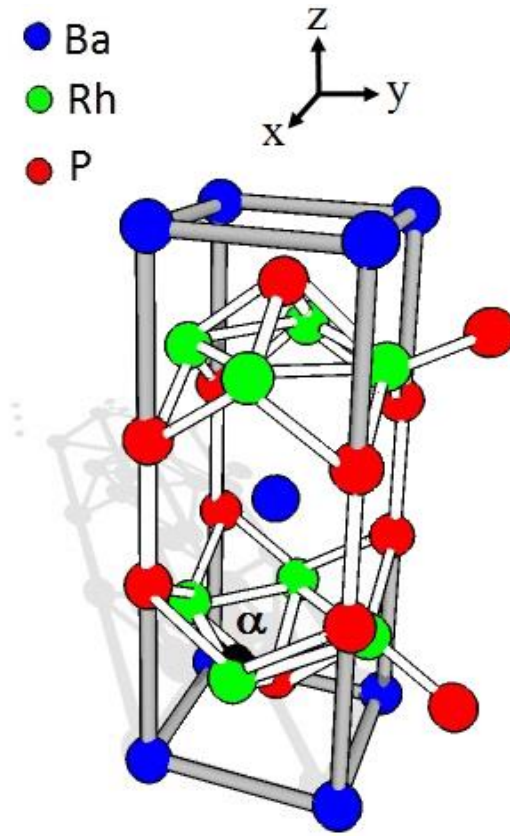
değerleri bu değerleri daha önce hesaplamış olan deneysel sonuçlar olan $a = b = 3,939 \text{ \AA}$ ve $c = 12,576 \text{ \AA}$ [33] değerleri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bu değerlerden yola çıkarak yapmış olduğumuz yapısal hesaplamalar sonucu örgü parametreleri için iyi değerler elde edildiği söylenebilir. BaRh₂P₂ malzemesi için Bulk modülü (B) ve Bulk modülün basınca göre birinci türevi (B') değerleri sırasıyla 88,6 GPa ve 5,33 olarak hesaplandı. Tablo 5.17.'de BaRh₂P₂ malzemesi için hesaplanan teorik yapısal parametre değerleri ve onlara karşılık gelen önceki deneysel ve teorik değerler verilmiştir. Bunlara ek olarak elektron-fonon etkileşimini farklı şekillerde etkilediğini düşündüğümüz bazı mesafeler ve açılar da hesaplanmıştır. Fosfor ve Rodyum atomları arasındaki mesafe $d_{\text{Rh-P}}$; fosfor atomları arasındaki mesafe $d_{\text{P-P}}$ ve bağ açıları " α, β, γ " değerleri de hesaplandı.

Tablo 5.17. BaRh₂P₂ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması.

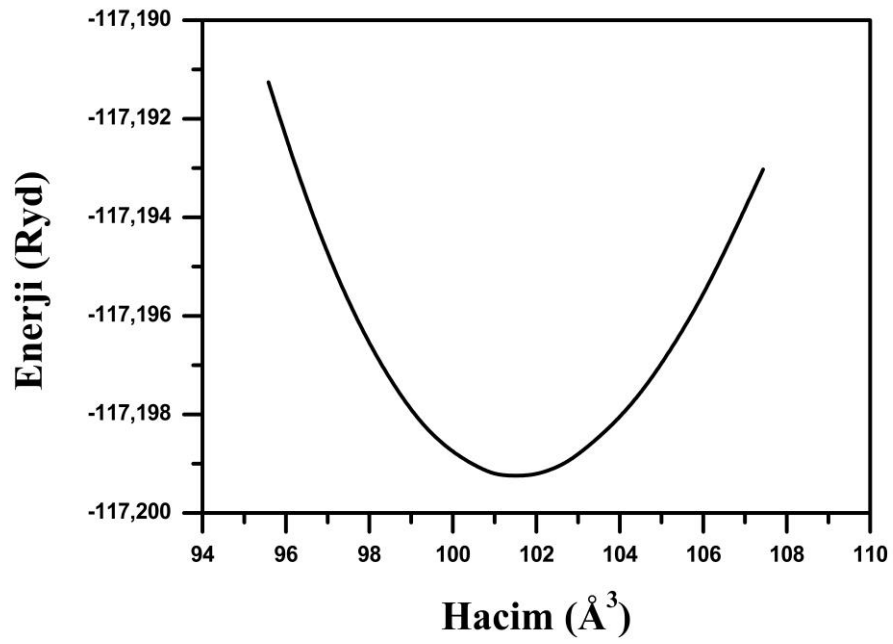
	a (Å)	c (Å)	z	V (Å ³)	$d_{\text{Rh-Rh}}$ (Å)	$d_{\text{Rh-P}}$ (Å)	$d_{\text{P-P}}$ (Å)	α (°)
Bu Çalışma [157]	3,974	12,858	0,3504	101,53	2,810	2,370	3,845	113,94
Deneysel [11]	3,931	12,574		97,15				
Deneysel [13]	3,939	12,576		97,56				
Deneysel [33]	3,939	12,576	0,3514	97,56	2,785	2,346	3,737	114,15
GGA [156]	3,981	12,780	0,3510	101,27	2,815	2,371	3,814	114,17

Tablo 5.17.'den görülebileceği gibi hesaplamış olduğumuz a ve c değerlerinin daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca Tablo 5.17.'den görüldüğü gibi iç parametre (z) değeri de teorik ve deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir. Özellikle de yapısal parametreler için en büyük hata yaklaşık olarak %2,2 civarındadır. İç parametre için hata payı ise yaklaşık olarak %0,3'tür. Deneysel ve teorik verilerle bizim sonuçlar arasındaki bu uyum yapmış olduğumuz yapısal hesaplamaların güvenilir olduğunun bir kanıtıdır. En yakın Rh-P atomları arası mesafe Tablo 5.17.'den görüldüğü gibi 2,370 Å olarak bulundu. Bu mesafe Rh ($R^{\text{Rh}} = 1,42 \text{ \AA}$) ve P ($R^{\text{P}} = 1,07 \text{ \AA}$) atomlarının toplam kovalent yarıçapından daha küçüktür.

a-)



b-)



Şekil 5.37. BaRh₂P₂ malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği

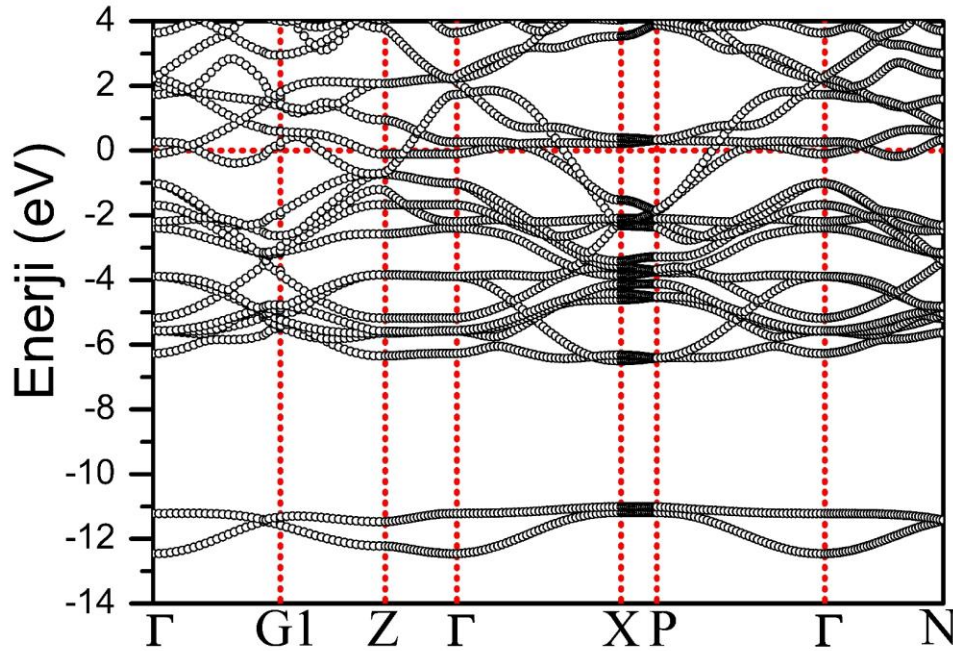
Hesaplamış olduğumuz Rh-P atomları arası mesafenin küçük çıkması RhP₄ tabakasında Rh atomları ile P atomları arasındaki bağı güçlü olduğunun bir göstergesidir. Bu sonuç BaNi₂P₂ malzemesi için bulunan sonuç ile uyum halindedir. BaRh₂P₂ malzemesi için en yakın Rh-Rh atomları arasındaki mesafe 2,810 Å olarak bulundu. BaRh₂P₂ malzemesi için bu değer yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdaki Rh metalinin değerinden (2,690 Å) daha büyüktür. Bu sebepten dolayı RhP₄ tabakasında Rh-Rh atomları arasındaki bağ daha zayıftır. BaRh₂P₂ malzemesi için tabakalar arası mesafe d_{p-p} 3,845 Å olarak bulundu. Bulunan bu değer BaNi₂P₂ malzemesi için bulunan tabakalar arası mesafe d_{p-p} (3,848 Å) ile karşılaştırıldığında çok fazla değişmemektedir. Bu gözlem daha önceki teorik çalışma ile uyum halindedir [156]. Bu durum tabakalar arası mesafe d_{p-p}'nin Ni veya Rh atomlarının boyutlarından ziyade Ba atomlarının boyutuna bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca BaRh₂P₂ malzemesi için α açısı 113,94° olarak bulundu. Bu değer BaNi₂P₂ malzemesi için bulunan $\alpha = 122,34^\circ$ değerinden daha küçüktür. Yani BaRh₂P₂ malzemesinde bulunan açı tetrahedral yapının ideal açısı olan 109,5°'ye daha yakındır. Bunun sebebi BaRh₂P₂ malzemesinde bulunan Rh atomunun BaNi₂P₂ malzemesinde bulunan Ni atomundan daha büyük olmasıdır.

5.8.2. BaRh₂P₂ malzemesinin elektronik özellikleri

BaRh₂P₂ malzemesi için yüksek simetri yönünde elektronik enerji band yapısı Şekil 5.38.'de görüldüğü gibi elde edildi. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak seçilmiştir ve yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Fermi seviyesi yakınlarında bulunan elektronlar süperiletkenlik olayında etkin rol oynarlar. Bu sebepten dolayı Fermi seviyesine yakın bölgede band yapısını incelemek önem arz etmektedir. Şekil 5.38. Fermi seviyesi bölgesinde incelendiğinde herhangi bir boşluk yoktur. Yani değerlik ve iletkenlik bandlarının Fermi seviyesini kestiği açıkça görülmektedir. Bu da BaRh₂P₂ malzemesinin metalik yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir. BaRh₂P₂ malzemesinin elektronik enerji band yapısının genel davranışı BaNi₂P₂ malzemesiyle benzerlik gösteriyor. Elde edilen bulgular daha önce hesaplanmış teorik çalışma ile oldukça uyumludur [156]. BaRh₂P₂ malzemesi için [100] yönünde (Γ -G1-Z) Fermi

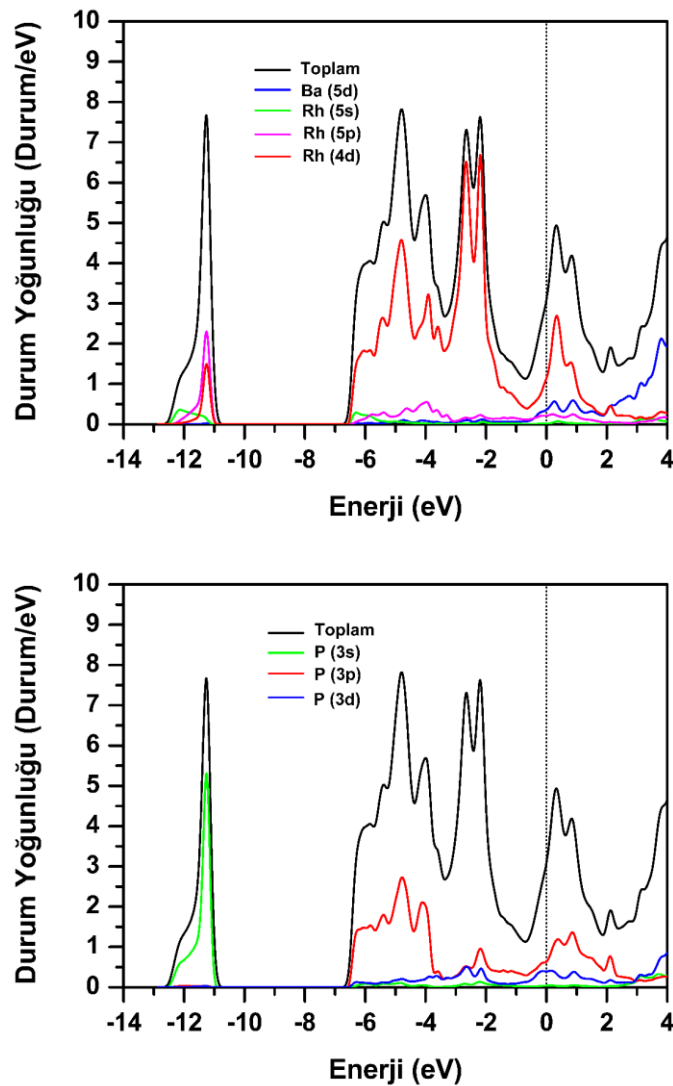
seviyesini kesen 2 band bulunmaktadır. Bu durum BaNi_2P_2 malzemesiyle benzerlik göstermektedir. Γ -X yönünde Fermi seviyesini kesen üç band bulunmaktadır. Bu durum da BaNi_2P_2 malzemesiyle benzerlik göstermektedir. P- Γ yönünde Fermi seviyesini kesen iki adet band bulunmaktadır. BaNi_2P_2 malzemesi için bu yönde Fermi seviyesini kesen üç adet band bulunmaktadır. Bu malzeme için Γ -N yönünde Fermi seviyesini kesen iki band bulunmaktadır. Bu durum yine BaNi_2P_2 malzemesiyle benzerlik göstermektedir. Ayrıca BaRh_2P_2 malzemesi için Γ -Z simetri yönünde yaklaşık olarak -0,1 eV değerindeki enerji bölgesinde düz bir band bulunmaktadır. Bu sonuç BaNi_2P_2 malzemesinde -1,2 eV olarak bulundu. BaRh_2P_2 malzemesindeki düz band değeri BaNi_2P_2 malzemesi ile karşılaştırıldığında daha yüksek enerji bölgesinde bulundu ve Fermi seviyesine yaklaştığı gözlemlendi. Elektronik özelliklerin daha iyi anlaşılabilmesi için enerji durum yoğunlukları incelenmelidir. Şekil 5.39.'da toplam ve kısmi enerji durum yoğunluğu grafiği gösterilmektedir. BaRh_2P_2 malzemesinin DOS özellikleri daha önceki teorik çalışmalarla uyum halindedir. BaRh_2P_2 malzemesi için valans bölgesi birbirlerinden yaklaşık 3,6 eV ile ayrılmış iki ana bölgeden oluşmaktadır. İlk bölge -12,8 eV ile -10,5 eV arasında değişen ilk bölge ve -6,9 eV ile Fermi enerjisine kadar ulaşan ikinci (ana valans) band bölgesidir. Birinci valans bölgesinde -11,1 eV yakınlarında bir pik bulunmaktadır. BaNi_2P_2 malzemesi için bu değer -10,1 eV olarak belirlenmişti. Bu pik BaRh_2P_2 malzemesi için yaklaşık olarak 1,0 eV daha aşağıdadır. Bu pike ana katkı P 3s orbitalinden gelmektedir. Bu bölgede Rh 5p ve 4d orbitalleri de küçük katkılarda bulunmaktadırlar. Bölüm 5.7.1'de BaNi_2P_2 malzemesi için en düşük pike Ni atomundan neredeyse hiç katkı gelmediği bulunmuştu. Bu olay BaRh_2P_2 malzemesinde Rh ile P atomları arasındaki etkileşmenin güçlü hale geldiğini göstermektedir. Ayrıca bu iki valans bölgesini ayıran boşluk BaRh_2P_2 (3,6 eV) malzemesi, BaNi_2P_2 (4,0 eV) malzemesi ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 0,4 eV daha azdır. BaRh_2P_2 malzemesi için ana valans band bölgesi -6,9 eV değerine kadar uzanmaktadır. Bu değer BaNi_2P_2 malzemesi için -6,1 eV olarak bulunmuştu. Ana valans band bölgesinin -6,9 eV değeri ile -3,4 eV arasında değişen bölgede en fazla katkı Rh 4d orbitalinden gelmektedir. Bu bölgede Rh 4d orbitalinden sonra en fazla katkı P 3p orbitalinden kaynaklanmaktadır. Bu da bu bölgede Rh 4d orbitali ile P 3p orbitalinin hibritleştiğini işaret etmektedir. Bu durum Rh ve P atomları arasında güçlü kovalent bağlı etkileşim olduğunun bir göstergesidir. -3,4 eV ile Fermi

seviyesine kadar değişen bölgede en fazla katkı yine Rh 4d orbitalinden kaynaklanmaktadır. Bu bölgede P 3p orbitali de katkı yapmaktadır. Fakat katkı oranı çok azdır. BaRh₂P₂ malzemesinde, BaNi₂P₂ malzemesine benzer olarak ana valans band bölgesine katkı RhP₄ tabakasından gelmektedir. Bu bölgede Ba atomu neredeyse hiç katkı yapmamaktadır. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü Ba atomu bağ yaparak Ba⁺² iyonu gibi davranmaktadır. DOS analizlerinden yola çıkarak BaRh₂P₂ malzemesinin bağ yapısı için iyonik, kovalent ve metalik bağları içerdiğini söyleyebiliriz. Ayrıca BaNi₂P₂ malzemesinde -3,0 eV seviyesinin altındaki bölgede hibritleşme gözükürken BaRh₂P₂ malzemesi için bu değer -3,4 eV olarak bulundu. Bu yüzden BaRh₂P₂ malzemesi için Rh d orbitali ve P p orbitallerinin kısmi elektronik durum yoğunluğu BaNi₂P₂ malzemesinin kısmi elektronik durum yoğunluğu ile karşılaştırıldığında daha büyük enerjiye yayılmıştır. Bu yüzden BaRh₂P₂ malzemesi için Rh 4d ve P 3p orbitallerinin fermi seviyesi elektronik durum yoğunluğuna katkısının BaNi₂P₂ malzemesinin Ni 3d ve P 3p orbitalleri ile karşılaştırıldığında azalacağını bekleyebiliriz.



Şekil 5.38. BaRh₂P₂ malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

BaRh₂P₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için Fermi seviyesi durum yoğunluğu araştırılmalıdır. Çünkü BCS teorisine göre süperiletkenlik özellikleri Fermi seviyesine yakın elektronlar tarafından belirlenir. Bu malzeme için Fermi enerji seviyesine Rh 4d, Rh 5p, P 3p, P 3d ve Ba 5d orbitalleri katkıda bulunmaktadır. Bu yüzden süperiletkenlik olayı bu orbitallerden kaynaklandığı söylenebilir. Hesaplamalarımız sonucu $N(E_F)$ 3,05 Durum/eV olarak bulundu. BaNi₂P₂ malzemesi için 3,64 Durum/eV olarak bulunmuştu.



Şekil 5.39. BaRh₂P₂ malzemesi için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

Beklenildiği gibi BaRh₂P₂ malzemesinin Fermi enerjisi seviyesindeki durum yoğunluğu BaNi₂P₂ malzemesinden daha düşük çıkmıştır. BaRh₂P₂ malzemesi için elektronik durum yoğunluğuna Ba atomu elektronik durumu %19, Rh atomunun elektronik durumu %46 ve P atomunun elektronik durumu % 35 katkıda bulunmaktadır. N(E_F) değerine en fazla katkı %36 ile Rh 4d orbitali ve %29 ile P 3p orbitalinden gelmektedir. Ayrıca BaRh₂P₂ malzemesi BaNi₂P₂ malzemesine benzer olarak elektronik olarak üç boyutlu karakter göstermektedir. BaRh₂P₂ malzemesi için McMillan-Hopfield eşitliğine göre süperiletkenlik özellikler Rh d ve P p orbitallerinden kaynaklanmaktadır.

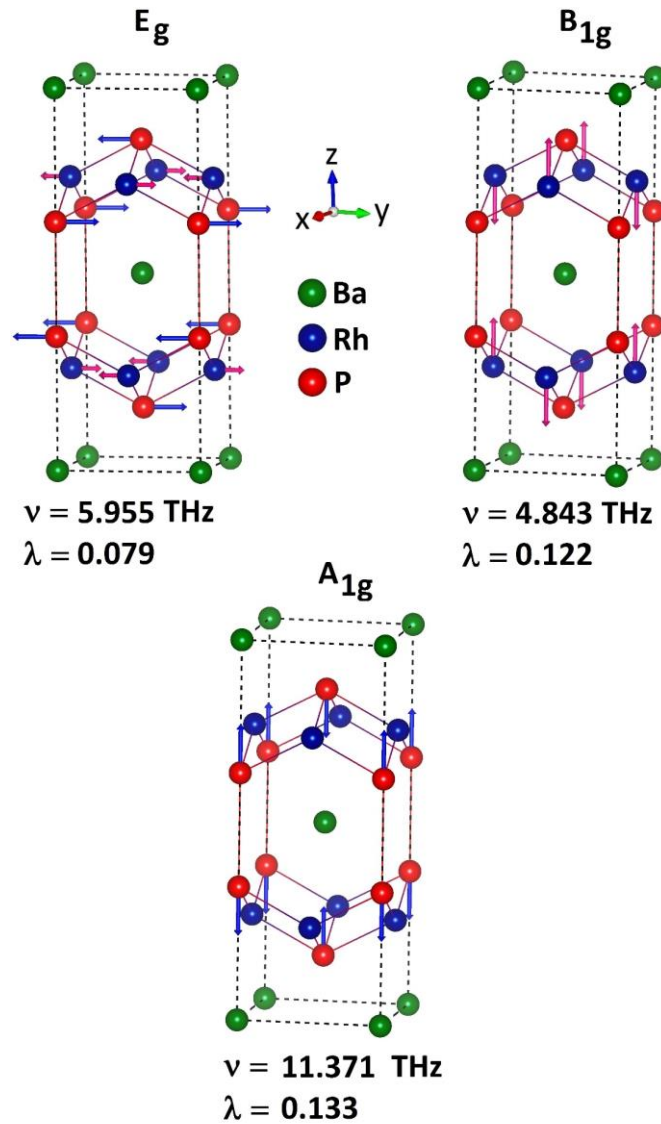
5.8.3. BaRh₂P₂ malzemesinin titreşim özellikleri

BaRh₂P₂ malzemesinin BCS teorisine göre süperiletken özelliklerinin anlaşılabilmesi için fonon özellikleri detaylı olarak incelendi. Titreşim özellikleri tam bir elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanabilmesi için ölçülmesi gereken en önemli özelliklerden birisidir. Bu sebepten dolayı; bu malzeme için fonon yapısı, fonon durum yoğunluğu, Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresi incelenmiştir. Brillouin merkezi-fonon modlarını incelemek malzemelerin kristal dinamiği çalışmaları için çok önemli bilgiler verir. BaRh₂P₂ malzemesi için merkezi-fonon modları D_{4h} (4/mmm) nokta grubu ile tanımlanır. BaRh₂P₂ malzemesi için grup teoriye göre optik fonon modları simetrisi Denklem 5.1'de verilmiş olan eşitlikle tanımlanır.

Tablo 5.18. BaRh₂P₂ malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.

Malzeme	E_u	E_g	A_{2u}	B_{1g}	A_{2u}	A_{1g}	E_g	E_u
BaRh ₂ P ₂ (v)	2,620	5,955	3,429	4,843	8,805	11,371	9,095	8,983
BaRh ₂ P ₂ (λ)	0,004	0,079	0,03	0,122	0,009	0,133	0,015	0,002

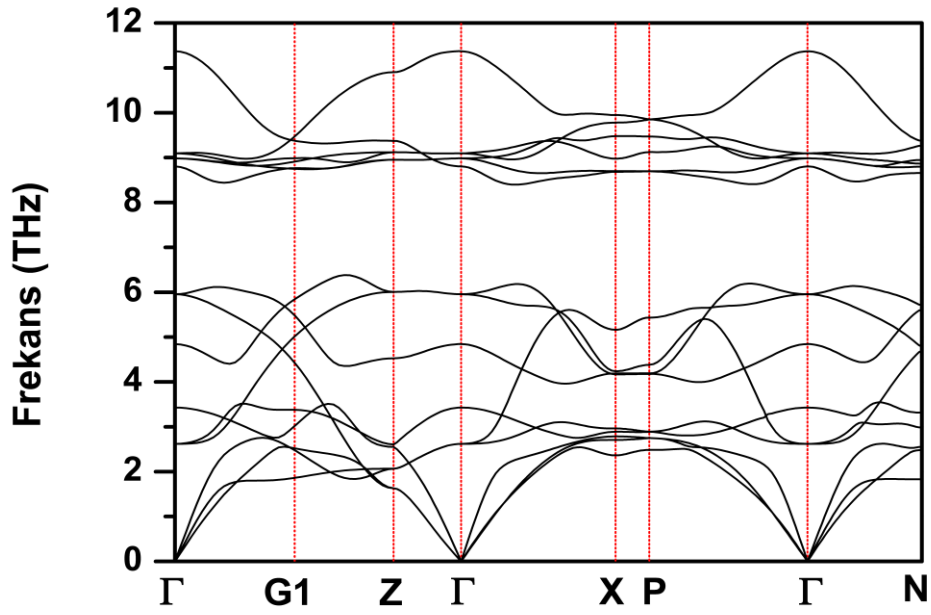
Tablo 5.18.'de Brillouin merkezi-fonon modlarının frekans değerleri ve elektron-fonon etkileşim parametre değerleri verilmiştir. Tablo 5.18.'den görüldüğü gibi elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkı yapan modun düşük frekanslı A_{1g} modu olduğu hesaplandı. Daha sonra en yüksek katkıyı B_{1g} modu yapmaktadır. Bu modlardan sonra en yüksek katkı düşük frekanslı E_g modundan kaynaklanmaktadır. Bu durum $BaNi_2P_2$ malzemesi ile karşılaştırıldığında farklılık göstermektedir. Çünkü $BaNi_2P_2$ malzemesinde en büyük katkı düşük frekanslı E_g modundan kaynaklandığı bulunmuştur.



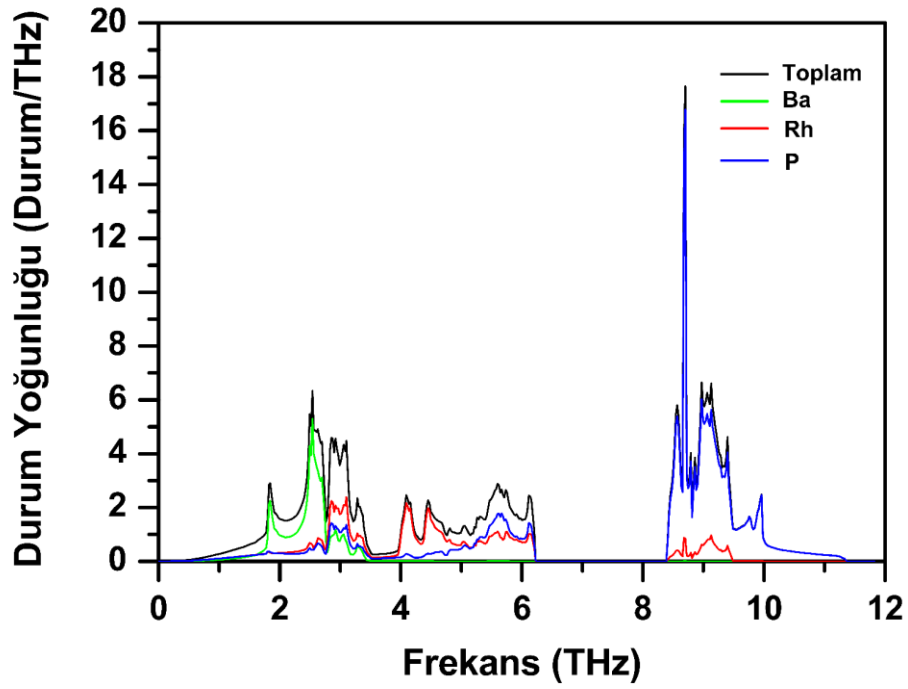
Şekil 5.40. $BaRh_2P_2$ malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E_g , B_{1g} ve A_{1g} modlarının özvektörleri ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.

Şekil 5.40.'ta elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı yapan A_{1g} , B_{1g} ve E_g modlarının titreşimleri verilmiştir. Bu modların titreşimleri incelendiğinde Rh ve P atomları titreşirken Ba atomu titreşmemektedir. Bu beklenen bir durumdur, çünkü $BaRh_2P_2$ malzemesinde $N(E_F)$ değerine en büyük katkılar Rh ve P atomlarından gelmektedir. Şekil 5.40.'ta E_g modunun titreşimi incelenirse Rh ve P atomlarının [010] yönünde hareket ettikleri açıkça gözükmemektedir. A_{1g} modunun titreşimleri incelenirse sadece P atomları [001] yönünde titreşmektedir. B_{1g} modunun titreşimleri ise sadece Rh atomlarından kaynaklanmaktadır ve Rh atomları [001] yönünde titreşmektedir. Bu durum $BaNi_2P_2$ malzemesi ile benzerlik göstermektedir. Bu fonon modlarında Rh ve P atomlarının titreşmesi tetrahedral yapıda bulunan bağ açısının değişmesine sebep olur. Bu durum Rh ve P atomlarının elektronik durumlarında üst üste binmelere sebep olur. Bu sebepten dolayı A_{1g} , B_{1g} ve E_g modlarının elektron-fonon etkileşim parametresi diğer optik fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametresinden daha büyük olmasına yol açar. $BaRh_2P_2$ malzemesi için Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönünde hesapladığımız fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunluğu eğrisi Şekil 5.41.'de birlikte verilmiştir. Tüm fonon modları pozitif frekanslara sahip olduğundan bu malzemede BCT yapıda dinamik olarak kararlı haldedir. $BaRh_2P_2$ malzemesi her bir birim hücrede beş atom içerdiğinden toplamda on beş adet fonon modu vardır. Bunlardan üçü akustik diğer on iki tanesi ise optik moddur. Şekil 5.41.a.'da görüldüğü gibi fonon dağılım eğrisi iki açık bölgeye ayrılmıştır. Bu iki bölge 0-6,4 THz frekans aralığında değişen düşük frekans (LFR) ile 8,6-11,4 THz arasında değişen yüksek frekans (HFR) bölgeleridir. LFR bölgesinde üç akustik fonon modu ile altı optik fonon modu olmak üzere toplam dokuz fonon modu bulunmaktadır. HFR bölgesinde ise geriye kalan altı optik fonon modu bulunmaktadır. Bu iki bölge 2,2 THz değerinde bir frekans ile birbirlerinden ayrılmıştır. LFR bölgesinde akustik ve optik fonon modları çok değişken karakter göstermektedir. Bu yüzden bu bölgede akustik ve optik fonon modlarının birbirleriyle çakışmasına yol açmıştır. Bu çakışmalar sebebiyle akustik modlar optik modlara ısı taşımış olabilir. Bu yüzden $BaRh_2P_2$ malzemesinde termal iletkenliğe fonon katkısı azalmış olabilir. Fonon dağılım eğrisinin özelliklerini daha iyi anlayabilmek için toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrisi detaylı olarak incelenmelidir (Şekil 5.41.b.).

a-)



b-)



Şekil 5.41. BaRh₂P₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğuna atomların katkısına göre gösterimi

Fonon durum yoğunluğu eğrisi incelendiğinde 2,8 THz değerinin altındaki frekanslarda Ba atomundan gelen katkı en fazladır. Bu bölgede diğer atomlardan gelen katkı düşüktür. Yani 2,8 THz değerinin altındaki akustik ve optik fonon modları ağırlığı diğer iki atomdan fazla olan Ba atomunun titreşiminden kaynaklanmaktadır. Diğer atomlardan gelen katkı bu bölgede daha azdır. 2,8 THz ile 4,0 THz arasındaki bölgede üç atomdan da katkı gelmektedir. 4,0 THz ile 5,0 THz arasındaki bölgede en fazla katkı Rh atomundan gelmektedir. 5,0 THz ile 6,2 THz arasındaki bölgede en fazla katkı Rh ile P atomları arasındaki hibritleşmeden kaynaklanmaktadır. HFR bölgesinde en büyük katkı P atomundan kaynaklanmaktadır. Çünkü P atomunun kütlesi diğer atomlardan küçüktür. Bu bölgede Rh atomundan da katkı gelmektedir. Fakat Rh atomunun yapmış olduğu katkı çok küçüktür.

5.8.4. BaRh₂P₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri

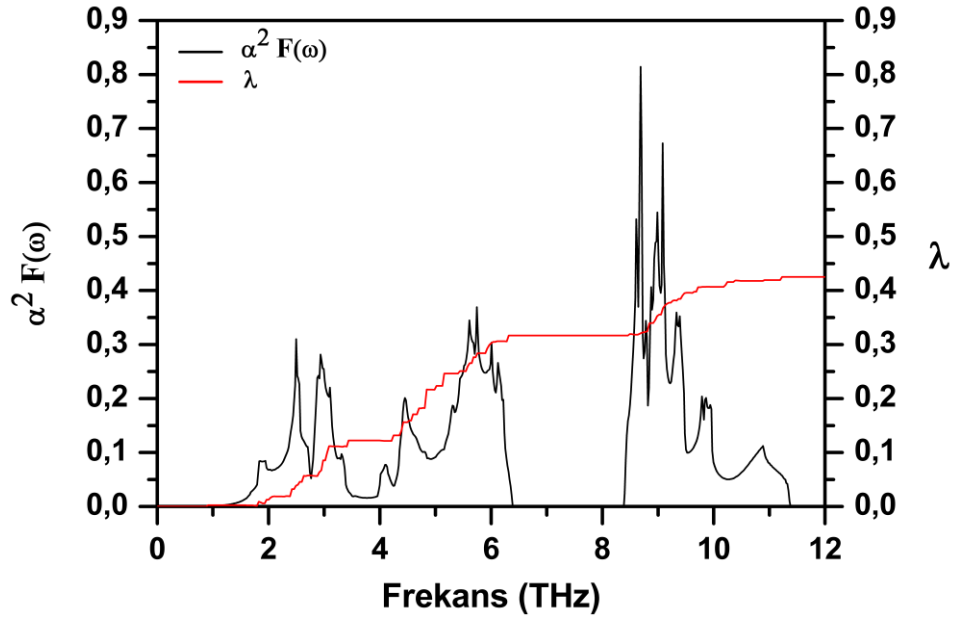
BaRh₂P₂ malzemesi için elde ettiğimiz elektron-fonon etkileşim parametresi değeri 0,43 olarak bulundu. Bu parametre zayıf elektron-fonon etkileşimi olduğunu göstermektedir. Bu değer beklendiği gibi BaNi₂P₂ malzemesinden küçük çıkmıştır. BaRh₂P₂ malzemesinin BaNi₂P₂ malzemesine benzer olarak LFR ve HFR bölgesinden elektron-fonon etkileşimine katkı gelmektedir. HFR bölgesinde de önemli katkı gelmesinin temel sebebi yine P atomunun küçük kütlesinden dolayı yüksek frekanslarda titreşmesidir. BaRh₂P₂ malzemesi için hesaplanan teorik $N(E_F)$, elektron-fonon etkileşim parametresi (λ), ortalama logiritmik frekansı (ω_{ln}), spesifik özgül ısı katsayısı (γ), süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değerleri Tablo 5.19.'da görülmektedir.

Tablo 5.19.'dan görüldüğü gibi hesaplamalarımızda bulduğumuz teorik T_c değeri ile deneysel T_c değerleri birbiriyle uyumludur. Elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanmasından sonra Eliashberg spektral fonksiyonu kullandık ve elde ettiğimiz dağılımları Şekil 5.42.'de gösterdik. Şekil 5.42.'den faydalanılarak elektron-fonon etkileşim parametresine LFR bölgesinin katkısı %74,4 olarak bulundu. Dolayısıyla

elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı düşük frekanslı modlardan gelmektedir.

Tablo 5.19. BaRh₂P₂ malzemesi için elde edilmiş değerler; $N(E_F)$, Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T_c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ , spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	λ	ω_{ln} (K)	γ ($\frac{mJ}{mol.K^2}$)	T_c (K)
Bu Çalışma [157]	3,05	0,43	224,43	10,26	0,71
Deneysel [11]				9,20	1,00
Deneysel [13]				9,75	1,00
Teorik (GGA) [156]	4,18			9,85	



Şekil 5.42. BaRh₂P₂ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi

5.9. BaIr₂P₂ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

5.9.1. BaIr₂P₂ malzemesinin yapısal özellikleri

Yapısal hesaplamalarımız sonucu BaIr₂P₂ malzemesinin de tıpkı BaNi₂P₂ ve BaRh₂P₂ malzemeleri gibi BCT yapıya sahip olan ThCr₂Si₂ kristal yapıya benzer yapıda kristalleştiği bulundu. ThCr₂Si₂ kristali BCT örgü üzerine kurulmuş ve uzay grubu I4/mmm olan bir yapıdır. Bu kristal yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları: Ba 2a(0, 0, 0), Ir 4d(0, 1/2, 1/4) ve P 4e(0, 0, z) olarak verilir. Burada z iç parametre olarak tanımlanır ve birim hücredeki P atomlarının konumuna göre bu değer belirlenir. Bu sebepten dolayı BaIr₂P₂ malzemesinin kristal yapısı *a*, *c* ve iç parametre (*z*) ile karakterize edilir. BaIr₂P₂ materyali için elde edilmiş kristal yapı Şekil 5.43.a.'da ve Enerji-Hacim grafiği Şekil 5.43.b.'de görülmektedir. Bu yapı negatif yüklü tetrahedral yapı IrP₄ ile pozitif yüklü Ba tabakalarının sırasıyla *z* yönünde dizilmesiyle oluşmuştur. IrP₄ tabakası Ir ve P arasındaki güçlü kovalent bağ ve zayıf Ir-Ir etkileşimi içermektedir. Ba ve IrP₄ arasında iyonik bağ söz konusudur. BaIr₂P₂ malzemesi için de BaNi₂P₂ ve BaRh₂P₂ malzemeleri gibi kovalent, iyonik ve metalik bağ olmak üzere üç bağ türü de bulunmaktadır. *Ab initio* hesaplamalarımızın ilk aşamasında Enerji-Hacim grafiği çizilerek BaIr₂P₂ malzemesinin DFT'ye göre en kararlı olduğu nokta hesaplandı ve Enerji-Hacim grafiği Murnaghan eşitliğine göre fit edilerek malzemenin örgü parametreleri ile Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevleri de hesaplandı. Bu grafikten elde edilen örgü parametreleri BaIr₂P₂ malzemesi için *a* = *b* = 4,001 Å, *c* = 12,865 Å ve iç parametre değeri kristal koordinatlar cinsinden *z* = 0,3511 olarak hesaplandı. Bulunan bu değerler daha önceki deneysel sonuçlar olan *a* = *b* = 3,946 Å ve *c* = 12,572 Å [34] ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. BaIr₂P₂ malzemesi için Bulk modülü (*B*) ve Bulk modülün basınca göre birinci türevi (*B'*) değerleri sırasıyla 94,8 GPa ve 5,11 olarak hesaplandı.

Tablo 5.20.'de BaIr₂P₂ malzemesinin hesaplanan teorik yapısal parametre değerleri ve onlara karşılık gelen önceki deneysel ve teorik değerler verilmiştir. Bunlara ek olarak elektron-fonon etkileşimini farklı şekillerde etkilediğini düşündüğümüz bazı mesafeler

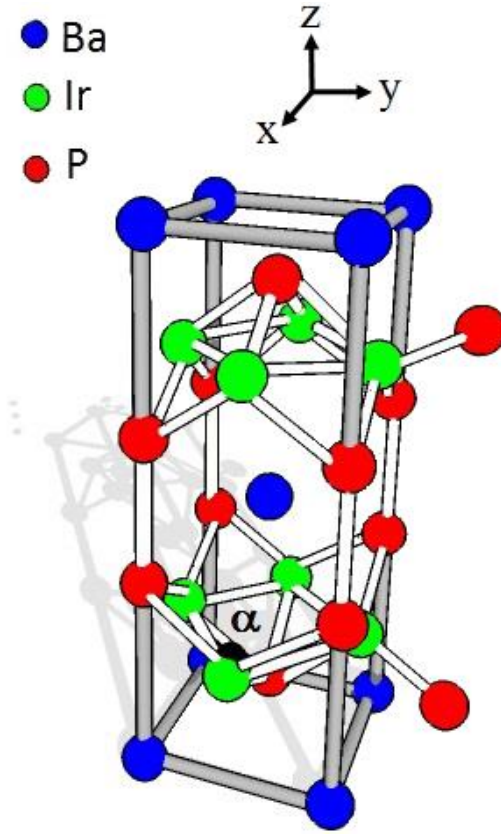
ve açılar da hesaplanmıştır. Fosfor ve İridyum atomları arasındaki mesafe $d_{\text{Ir-P}}$; Fosfor atomları arasındaki mesafe $d_{\text{P-P}}$ ve bağ açıları “ α, β, γ ” değerleri de hesaplandı.

Tablo 5.20. BaIr_2P_2 malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması.

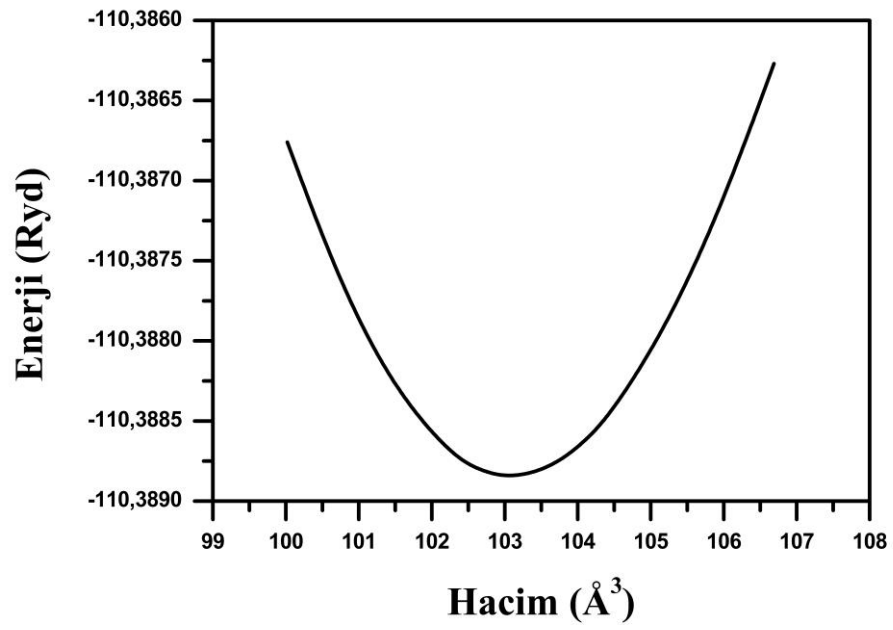
	a (Å)	c (Å)	z	V (Å ³)	$d_{\text{Ir-Ir}}$ (Å)	$d_{\text{Ir-P}}$ (Å)	$d_{\text{P-P}}$ (Å)	α (°)
Bu Çalışma [157]	4,001	12,865	0,3511	102,97	2,829	2,387	3,830	113,93
Deneysel [34]	3,946	12,572	0,3523	97,88	2,790	2,355	3,714	113,80
Deneysel [11]	3,947	12,559		97,82				
Deneysel [13]	3,946	12,572		97,88				
GGA [156]	3,992	12,724	0,3520	101,39	2,823	2,383	3,759	113,78

Tablo 5.20.’den görülebileceği gibi hesaplamış olduğumuz a ve c değerlerinin daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu gözükmektedir. İç parametre (z) değeri de teorik ve deneysel verilerle uyumludur. Özellikle de yapısal parametreler için en büyük hata yaklaşık olarak %2,4 civarındadır. İç parametre için hata payı ise yaklaşık olarak %0,3’tür. Bu da yapmış olduğumuz yapısal hesaplamaların güvenilir olduğunun bir kanıtıdır. En yakın Ir-P atomları arası mesafe Tablo 5.20.’den görüldüğü gibi 2,387 Å olarak bulundu. Bu mesafe Ir ($R^{\text{Ir}} = 1,41$ Å) ve P ($R^{\text{P}} = 1,07$ Å) atomlarının toplam kovalent yarıçapından (2,48 Å) daha küçüktür. Bu sonuç IrP_4 tabakasında Ir atomları ile P atomları arasındaki bağın güçlü olduğunun bir göstergesidir. Bu sonuç BaNi_2P_2 ve BaRh_2P_2 malzemelerinde bulunan sonuçlar ile uyumludur. BaIr_2P_2 malzemesi için en yakın Ir-Ir atomları arasındaki mesafe 2,829 Å olarak bulundu. BaIr_2P_2 malzemesi için bu değer yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdaki Ir metalinin değerinden (2,727 Å) daha büyüktür. Bu sebepten dolayı IrP_4 tabakasında Ir-Ir atomları arasındaki bağ daha zayıftır.

a-)



b-)



Şekil 5.43. BaIr_2P_2 malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği

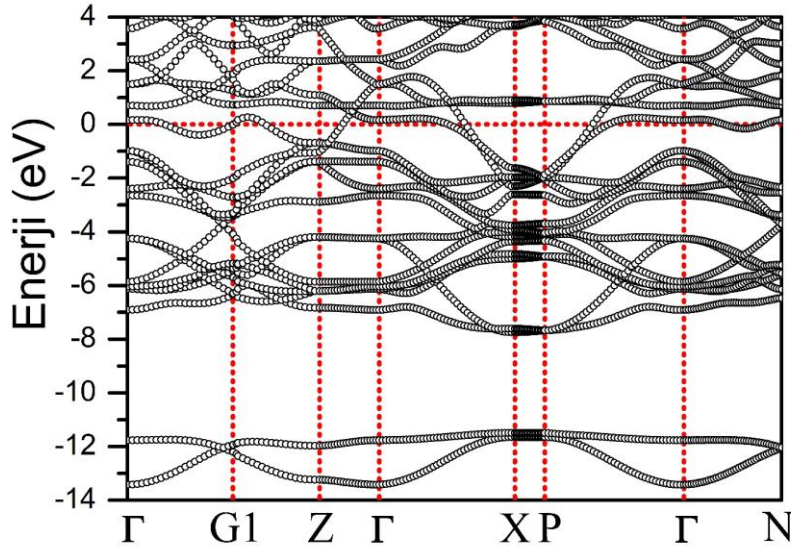
BaIr₂P₂ malzemesi için tabakalar arası mesafe d_{p-p} 3,830 Å olarak bulundu. Bulunan bu değer BaNi₂P₂ malzemesi için bulunan tabakalar arası mesafe d_{p-p} (3,848 Å) ile karşılaştırıldığında çok fazla değişmemektedir. Bu gözlem daha önceki teorik çalışma ile uyum halindedir [156]. Bu durum tabakalar arası mesafe d_{p-p} 'nin Ni veya Ir atomlarının boyutlarından ziyade Ba atomlarının boyutuna bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca BaIr₂P₂ malzemesi için α açısı 113,93° olarak bulundu. Bu değer BaNi₂P₂ malzemesi için bulunun $\alpha = 122,34^\circ$ değerinden daha küçüktür. Yani BaIr₂P₂ malzemesinde bulunan açı tetrahedral yapının ideal açısı olan 109,5°'ye daha yakındır. Bunun sebebi BaIr₂P₂ malzemesinde bulunan Ir atomunun BaNi₂P₂ malzemesinde bulunan Ni atomundan daha büyük olmasıdır.

5.9.2. BaIr₂P₂ malzemesinin elektronik özellikleri

BaIr₂P₂ malzemesi için yüksek simetri yönünde elektronik enerji band yapısı Şekil 5.44.'de verildiği gibi elde edilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak seçilmiştir ve yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Fermi seviyesi yakınlarında bulunan elektronlar süperiletkenlik olayında etkin rol oynarlar. Bu sebepten dolayı Fermi seviyesine yakın bölgede band yapısını incelemek önem arz etmektedir. Şekil 5.44. Fermi seviyesi bölgesinde incelendiğinde herhangi bir boşluk yoktur. Yani değerlik ve iletkenlik bandlarının Fermi seviyesini kestiği açıkça görülmektedir. Bu da BaIr₂P₂ malzemesinin metalik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. BaIr₂P₂ malzemesinin elektronik enerji band yapısı için genel davranış BaNi₂P₂ ve BaRh₂P₂ malzemeleriyle benzerlik göstermektedir. Elde edilen bulgular daha önce hesaplanmış teorik çalışma ile oldukça uyumludur [156]. BaIr₂P₂ malzemesi için [100] yönünde (Γ -G1-Z) Fermi seviyesini kesen bir tane band bulunmaktadır. Fakat BaNi₂P₂ ve BaRh₂P₂ malzemeleri için [100] yönünde (Γ -G1-Z) iki band bulunmuştu. Γ -X yönünde Fermi seviyesini kesen iki band bulunmaktadır. BaNi₂P₂ ve BaRh₂P₂ malzemelerinde bu yönde Fermi seviyesini kesen üç band bulundu. P - Γ yönünde Fermi seviyesini kesen iki adet band bulunmaktadır. Bu durum BaRh₂P₂ malzemesi ile benzerlik gösterirken BaNi₂P₂ malzemesi için bu yönde Fermi seviyesini kesen üç band bulunmaktadır. BaIr₂P₂ malzemesi için Γ -N yönünde Fermi seviyesini kesen

sadece bir band bulunmaktadır. BaNi_2P_2 ve BaRh_2P_2 malzemelerinde ise bu yönde Fermi seviyesini kesen iki band bulunmaktadır. BaIr_2P_2 malzemesi için Γ -Z simetri yönünde yaklaşık olarak 1,1 eV değerindeki enerji bölgesinde düz bir band bulunmaktadır. Bu sonuç BaNi_2P_2 malzemesinde -1,2 eV olarak bulundu. BaRh_2P_2 malzemesi için -0,1 eV olarak bulundu. Bu değer BaNi_2P_2 ve BaRh_2P_2 malzemeleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek enerji bölgesinde bulundu. Bu üç malzemede değişen tek bir atom vardır. BaNi_2P_2 malzemesinde bulunan Ni atomu yerine BaIr_2P_2 malzemesinde Ir atomu BaRh_2P_2 malzemesinde ise Rh atomu vardır. Bu malzemelerde Γ -Z yönünde bulunan düz band değişkenlik gösteren atomların kütlelerinin artmasıyla birlikte daha yüksek enerji seviyesine kaymıştır. Bu farklılıktan dolayı bu malzemelerin süperiletkenlik özellikleri etkilenmiş olabilir. Elektronik özelliklerin daha iyi anlaşılabilmesi için enerji durum yoğunlukları incelenmelidir. Şekil 5.45.'te toplam ve kısmi enerji durum yoğunluğu grafiği gösterilmektedir. BaIr_2P_2 malzemesinin DOS özellikleri daha önceki teorik çalışma ile genel olarak uyum göstermektedir. BaIr_2P_2 malzemesi için valans bölgesi birbirlerinden yaklaşık 3,2 eV değerinde bir enerji ile ayrılmış iki ana bölgeden oluşmaktadır. Bu iki bölge -13,7 eV ile -11,2 eV arasında değişen ilk bölge ve -8,0 eV ile Fermi enerjisine kadar ulaşan ikinci (ana valans) bölgedir. Birinci valans bölgesinde -11,5 eV yakınlarında bir pik bulunmaktadır. BaNi_2P_2 malzemesi için bu değer -10,1 eV olarak belirlendi. BaRh_2P_2 malzemesi için ise bu değer -11,1 eV olarak belirlendi. Bu pik BaNi_2P_2 malzemesinden yaklaşık olarak 1,4 eV ve BaRh_2P_2 malzemesinden 0,4 eV daha aşağıdadır. Bu pike ana katkı P 3s orbitalinden gelmektedir. Bu bölgede Ir 6p ve 5d orbitalleri de katkılarda bulunmaktadır. BaNi_2P_2 malzemesinde en düşük pike Ni atomundan neredeyse hiç katkı yoktu. Bunun anlamı BaIr_2P_2 malzemesinde Ir atomu ile P atomu arasında etkileşme güçlü hale gelmiştir. Bu durum BaRh_2P_2 malzemesi ile benzerlik göstermektedir. Ayrıca bu iki valans bölgesini ayıran boşluk BaIr_2P_2 malzemesi için 3,2 eV olarak bulundu. Bu boşluk BaNi_2P_2 malzemesi için 4,0 eV ve BaRh_2P_2 malzemesi için 3,6 eV olarak bulundu. BaIr_2P_2 malzemesi için iki valans bölgesini birbirinden ayıran boşluk BaNi_2P_2 malzemesi ile karşılaştırıldığında 0,8 eV, BaRh_2P_2 ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 0,4 eV daha azdır. BaIr_2P_2 malzemesi için ana valans bölgesi -8,0 eV değerine uzanmaktadır. Bu değer BaNi_2P_2 malzemesi için -6,1 eV olarak bulunmuştu. BaRh_2P_2 malzemesi için -6,9 eV olarak bulunmuştu. Bu

değerlerden anlaşıldığı gibi BaNi_2P_2 malzemesinde Ni 3d yerine BaRh_2P_2 malzemesinde Rh 4d kullanıldığı için ana valans bölgesi daha düşük enerji seviyelerine ulaşmış. BaIr_2P_2 malzemesinde ise Ir 5d atomu kullanılmış ve enerji seviyesi biraz daha aşağıda çıkmıştır. Ana valans bölgesinin -8,0 eV değeri ile -3,7 eV arasında değişen bölgede en fazla katkı Ir 5d orbitalinden gelmektedir. Bu bölgede Ir 5d orbitalinden sonra en fazla katkı P 3p orbitalinden kaynaklanmaktadır. Bu bölgede Ir 5d orbitali ile P 3p orbitalinin hibritleştiğini söyleyebiliriz. Bu da Ir ve P atomları arasında güçlü kovalent bağlı etkileşim olduğunu göstermektedir. -3,7 eV ile Fermi seviyesine kadar değişen bölgede en fazla katkı yine Ir 5d orbitalinden kaynaklanmaktadır. Bu bölgede P 3p orbitalide katkı yapmaktadır. Fakat katkı oranı çok azdır. BaIr_2P_2 malzemesi BaNi_2P_2 ve BaRh_2P_2 malzemelerine benzer olarak valans bölgesine katkı IrP_4 tabakasından gelmektedir.



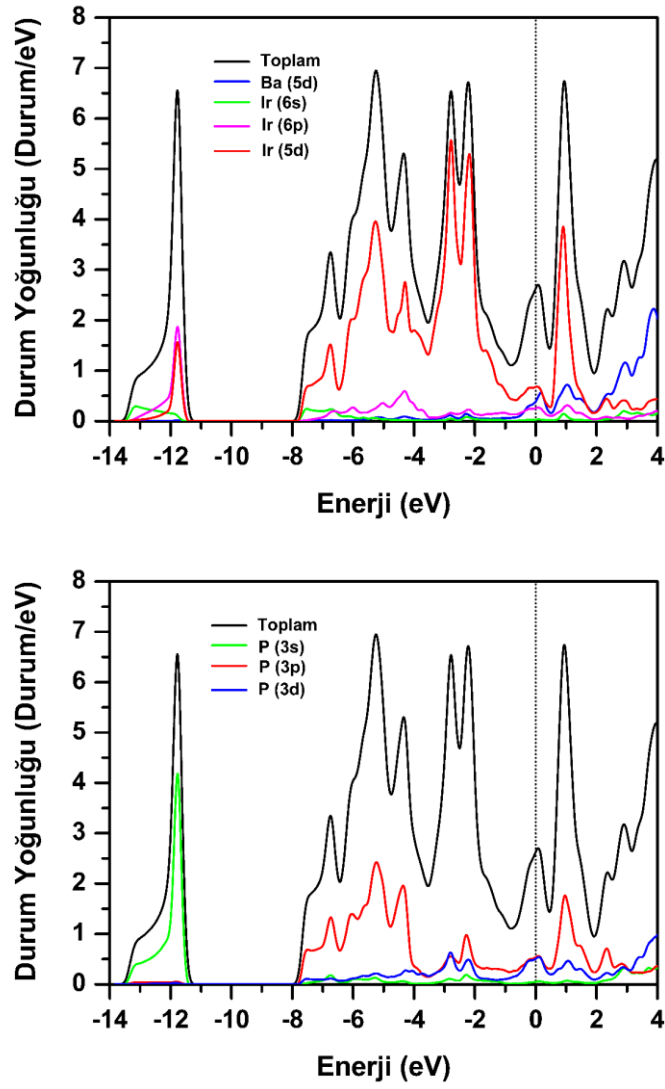
Şekil 5.44. BaIr_2P_2 malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

Ana valans bölgesinde Ba atomu neredeyse katkı yapmamaktadır. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü Ba atomu bağ yaparak Ba^{+2} iyonu gibi davranmaktadır. DOS analizlerinden yola çıkarak BaIr_2P_2 malzemesinin bağ yapısı için iyonik, kovalent ve

metalik bağları içerdiğini söyleyebiliriz. Ayrıca BaNi_2P_2 malzemesinde $-3,0$ eV seviyesinin altındaki bölgede hibritleşme gözükürken BaIr_2P_2 malzemesi için bu değer $-3,8$ eV olarak bulundu. Bu yüzden BaIr_2P_2 malzemesi için Ir d orbitali ve P p orbitallerinin kısmi elektronik durum yoğunluğu BaNi_2P_2 malzemesinin kısmi elektronik durum yoğunluğu ile karşılaştırıldığında daha büyük enerjiye yayılmıştır. Bu yüzden BaIr_2P_2 malzemesi için Ir 5d ve P 3p orbitallerinin toplam elektronik durum yoğunluğuna katkısının BaNi_2P_2 malzemesinin Ni 3d ve P 3p orbitalleri ile karşılaştırıldığında azalacağını bekleyebiliriz. BaRh_2P_2 malzemesinde $-3,4$ eV seviyesinin altındaki bölgede hibritleşme gözüküğü bulundu. Benzer şekilde BaIr_2P_2 malzemesi için Ir 5d ve P 3p orbitallerinin toplam elektronik durum yoğunluğuna katkısının BaRh_2P_2 malzemesinin Rh 4d ve P 3p orbitalleri ile karşılaştırıldığında azalacağını bekleyebiliriz.

BaIr_2P_2 malzemesinin süperiletkenlik özellikleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için Fermi seviyesi durum yoğunluğu araştırılmalıdır. Çünkü BCS teorisine göre süperiletkenlik özellikleri Fermi seviyesine yakın elektronlar tarafından belirlenir. Bu malzeme için Fermi enerji seviyesine Ir 5d, Ir 6p, P 3p, P 3d ve Ba 5d orbitalleri katkıda bulunmaktadır. Bu yüzden süperiletkenlik bu orbitallerden kaynaklanmaktadır.

Hesaplamalarımız sonucu BaIr_2P_2 malzemesi için $N(E_F)$ değeri $2,65$ Durum/eV olarak bulundu. BaNi_2P_2 ve BaRh_2P_2 malzemeleri için sırasıyla $3,64$ Durum/eV ve $3,05$ Durum/eV olarak bulunmuştu. Beklenildiği gibi BaIr_2P_2 malzemesinin Fermi enerjisi seviyesindeki durum yoğunluğu BaNi_2P_2 ve BaRh_2P_2 malzemelerinin DOS değerinden daha düşük çıkmıştır. BaIr_2P_2 malzemesi için elektronik durum yoğunluğuna, Ba atomu elektronik durumu %20, Ir atomunun elektronik durumu %39 ve P atomunun elektronik durumu %41 oranında katkıda bulunmaktadır. $N(E_F)$ değerine en fazla katkı %26 ile Ir 4d orbitali, %20 ile P 3p ve %19 ile P 3d orbitalinden gelmektedir. Diğer malzemeler gibi BaIr_2P_2 malzemesinin elektronik özelliklerinin üç boyutlu karakter gösterdiği söylenebilir. BaIr_2P_2 malzemesi için McMillan-Hopfield eşitliğine göre süperiletkenlik özellikler Ir d, P p ve P d orbitallerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.45. BaIr_2P_2 malzemesi için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

5.9.3. BaIr_2P_2 malzemesinin titreşim özellikleri

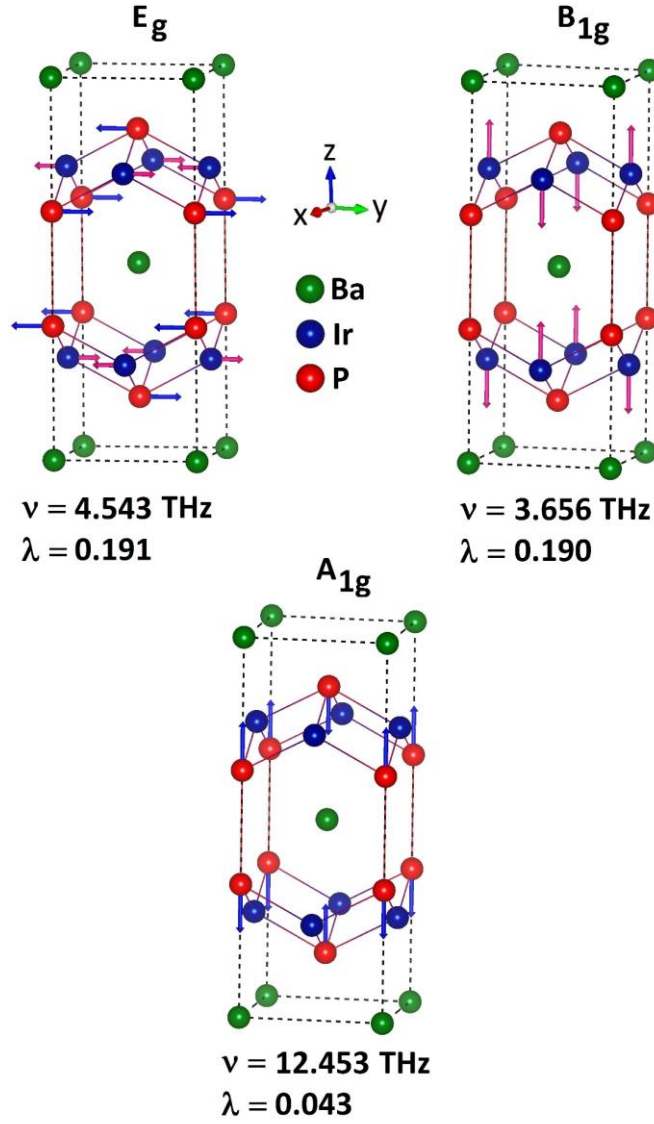
BaIr_2P_2 malzemesinin BCS teorisine göre süperiletken özelliklerinin incelenmesi için fonon özelliklerinin incelenmesi gerekir. Titreşim özellikleri tam bir elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanabilmesi için ölçülmesi gereken en önemli özelliklerden birisidir. Bu sebepten dolayı bu malzeme için fonon yapısı, fonon durum yoğunluğu, Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresi incelenmiştir. Brillouin merkezi-fonon modlarını incelemek malzemelerin kristal dinamiği çalışmaları için çok önemli bilgiler verir. BaIr_2P_2 malzemesi için merkezi-

fonon modları D_{4h} ($4/mmm$) nokta grubu ile tanımlanır. $BaIr_2P_2$ malzemesi için grup teoriye göre optik fonon modlarının simetrisi Denklem 5.1’de verilmiş olan eşitlikle tanımlanır. Tablo 5.21.’de Brillouin merkezi-fonon modlarının frekans değerleri ve elektron-fonon etkileşim parametre değerleri verilmiştir.

Tablo 5.21. $BaIr_2P_2$ malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.

Malzeme	E_u	E_g	A_{2u}	B_{1g}	A_{2u}	A_{1g}	E_g	E_u
$BaIr_2P_2$ (ν)	2,349	4,543	3,110	3,656	9,622	12,453	8,710	8,865
$BaIr_2P_2$ (λ)	0,003	0,191	0,004	0,190	0,003	0,043	0,043	0,002

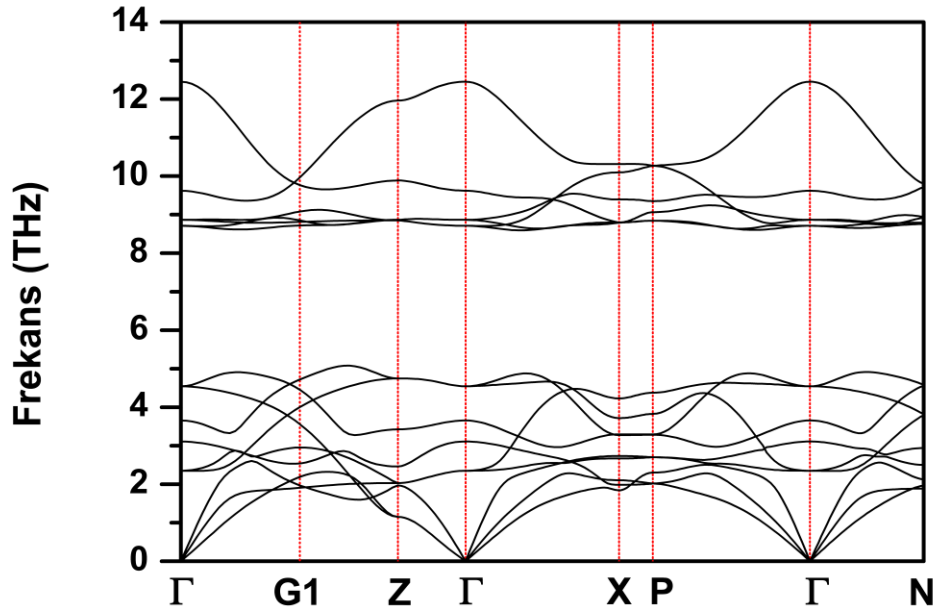
Tablo 5.21.’den görüldüğü gibi elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkı yapan modun düşük frekanslı E_g modu olduğu hesaplandı. Daha sonra en yüksek katkı elektron-fonon etkileşim parametresi neredeyse E_g moduna eşit olan B_{1g} modundan kaynaklanmaktadır. Şekil 5.46.’da elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı yapan E_g , B_{1g} ve A_{1g} modlarının titreşimleri verilmiştir. Bu modların titreşimleri incelendiğinde Ir ve P atomları titreşirken Ba atomunun titreşmediği gözükmektedir. Bu beklenen bir durumdur, çünkü $BaIr_2P_2$ malzemesinde $N(E_F)$ değerine en büyük katkılar Ir ve P atomlarından gelmektedir. Şekil 5.46.’da E_g modunun titreşimi incelenirse; Ir ve P atomlarının $[010]$ yönünde hareket ettikleri görülmektedir. A_{1g} modunun titreşimleri incelenirse sadece P atomları $[001]$ yönünde titreşmektedir. B_{1g} modunun titreşimleri ise sadece Ir atomlarından kaynaklanmaktadır ve Ir atomları $[001]$ yönünde titreşmektedir. Bu durum $BaNi_2P_2$ ve $BaRh_2P_2$ malzemeleri ile benzerlik göstermektedir. Bu fonon modlarında Ir ve P atomlarının titreşmesi tetrahedral yapıda bulunan bağ açısının değişmesine sebep olur. Bu durum Ir ve P atomlarının elektronik durumlarında üst üste binmelere sebep olur. Bu sebepten E_g , B_{1g} ve A_{1g} modlarının elektron-fonon etkileşim parametresi diğer optik fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametresinden daha büyük olmasına yol açmıştır. Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönünde hesapladığımız fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunluğu eğrisi Şekil 5.47.’de birlikte verilmiştir.



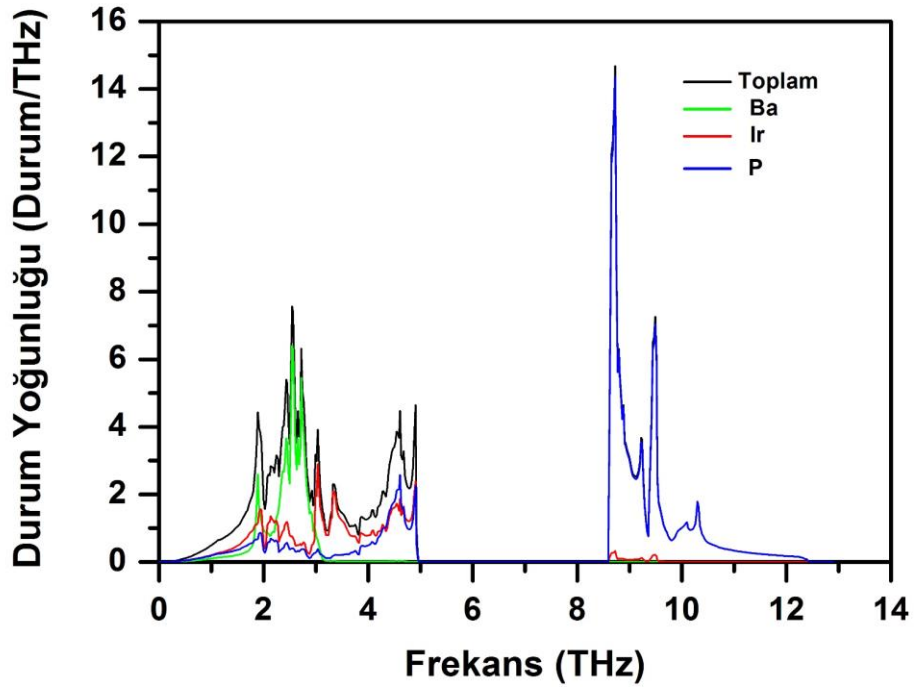
Şekil 5.46. BaIr₂P₂ malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E_g, B_{1g} ve A_{1g} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.

Tüm fonon modları pozitif frekanslara sahip olduğundan bu malzemede BCT yapıda dinamik olarak kararlı haldedir. BaIr₂P₂ malzemesi her bir birim hücreinde beş atom içerdiğinden toplamda on beş adet fonon modu vardır. Bunlardan üçü akustik diğer on iki tanesi ise optik moddur.

a-)



b-)



Şekil 5.47. BaIr₂P₂ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi

Şekil 5.47.a.'da görüldüğü gibi fonon dağılım eğrisi iki açık bölgeye ayrılmıştır. Bu iki bölge 0-4,9 THz frekans aralığında değişen düşük frekans (LFR) ile 8,6-12,5 THz arasında değişen yüksek frekans (HFR) bölgeleridir. LFR bölgesinde üç akustik fonon modu ile altı optik fonon modu olmak üzere toplam dokuz fonon modu bulunmaktadır. HFR bölgesinde ise geriye kalan altı optik fonon modu bulunmaktadır. Bu iki bölge 3,7 THz değerinde bir frekans ile birbirlerinden ayrılmıştır. LFR bölgesinde akustik ve optik fonon modları birbirleriyle BaNi_2P_2 ve BaRh_2P_2 malzemelerinin aksine çok fazla çakışma göstermemektedir. Fonon dağılım eğrisinin özelliklerini daha iyi anlayabilmek için toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrisi detaylı olarak incelenmelidir (Şekil 5.47.b.).

Fonon durum yoğunluğu eğrisi incelendiğinde 2,9 THz değerinin altındaki frekanslarda Ba atomundan gelen katkı en fazladır. Bu bölgede diğer atomlardan gelen katkı düşüktür. Yani 2,9 THz değerinin altındaki akustik ve optik fonon modları ağırlığı diğer iki atomdan fazla olan Ba atomunun titreşiminden kaynaklanmaktadır. Diğer atomlardan gelen katkı bu bölgede daha azdır. Ba atomunun titreşimleri 3,0 THz bölgesinde neredeyse kaybolmaktadır. BaIr_2P_2 malzemesi için Ba atomlarının titreşimi BaNi_2P_2 ve BaRh_2P_2 malzemeleri ile karşılaştırıldığında daha düşük frekans bölgesine sınırlanmıştır.

2,9 THz ile 3,8 THz arasında değişen bölgede Ir atomlarının katkısı P atomlarının katkısından daha büyüktür. 3,8 THz ile 4,9 THz arasında değişen frekans bölgesinde Ir atomu ile P atomunun hibritleşmesi vardır. Bu frekans bölgesindeki katkı bu hibritleşmeden kaynaklanmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde titreşimlere katkı P atomlarından gelmektedir. Bu bölgede Ir atomundan gelen katkı ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Bu beklenen bir durumdur, çünkü BaIr_2P_2 malzemesinde en hafif olan atom P atomudur. Ayrıca BaIr_2P_2 malzemesi BaNi_2P_2 ve BaRh_2P_2 malzemeleri ile karşılaştırıldığında Ir atomunun yüksek frekans bölgesine katkısı Rh ve Ni atomunun katkılarından daha küçüktür. Bunun sebebi Ir atomunun ağırlığı Ni ve Rh atomunun ağırlıklarından fazla olması olabilir.

5.9.4. BaIr₂P₂ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri

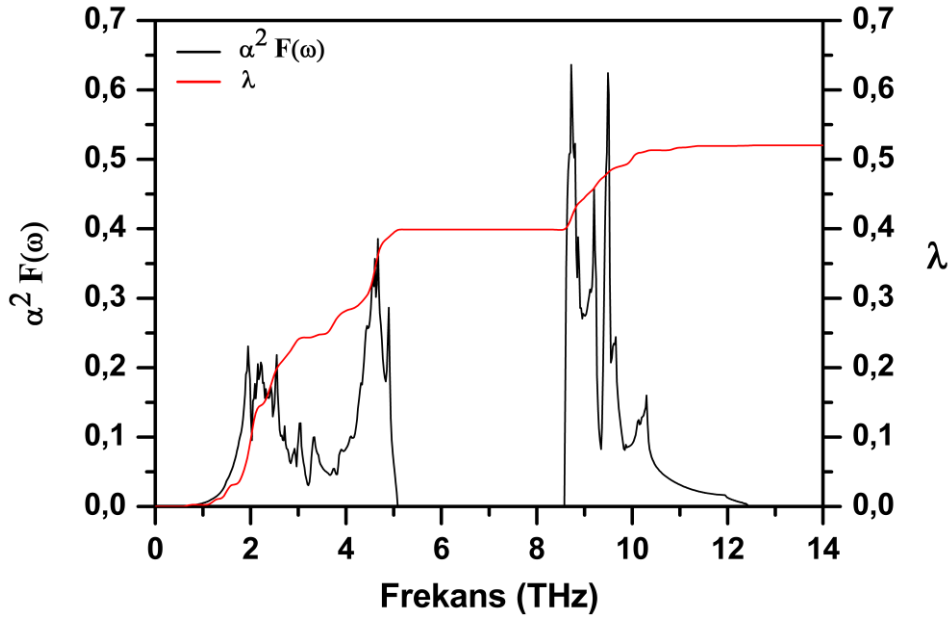
BaIr₂P₂ malzemesi için elde ettiğimiz elektron-fonon etkileşim parametresi değeri 0,55 olarak bulundu. Bu parametre orta güçlükte bir elektron-fonon etkileşimi olduğunu göstermektedir. Bu değer beklendiği gibi BaNi₂P₂ malzemesinden küçük çıkmıştır. BaIr₂P₂ malzemesinin BaNi₂P₂ malzemesine benzer olarak LFR ve HFR bölgesinden elektron-fonon etkileşimine katkı gelmektedir. HFR bölgesinde de önemli katkı gelmesinin temel sebebi yine P atomunun küçük kütlelerinden dolayı yüksek frekanslarda titreşmesidir. Çünkü P atomları elektronik durum yoğunluğuna Fermi seviyesi civarında katkı yapmaktadır.

Tablo 5.22. BaIr₂P₂ malzemesi için elde edilmiş değerler; $N(E_F)$, Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T_c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ , spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	λ	ω_{ln} (K)	γ ($\frac{mJ}{mol.K^2}$)	T_c (K)
Bu Çalışma [157]	2,65	0,55	176,28	9,65	1,97
Deneysel [11]				9,3	2,1
Deneysel [13]				6,86	2,1
Teorik (GGA) [156]	3,06			7,21	

BaIr₂P₂ malzemesi için hesaplanan teorik $N(E_F)$, elektron-fonon etkileşim parametresi (λ), ortalama logaritmik frekansı (ω_{ln}), spesifik özgül ısı katsayısı (γ), süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değerleri Tablo 5.22.'de görülmektedir. Tablo 5.22.'den görüldüğü gibi elektron-fonon etkileşim parametresi ve ortalama logaritmik frekans değerleri sırasıyla 0,55 ve 176,28 olarak elde edildi. BaIr₂P₂ malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresi ve logaritmik ortalama frekans değerleri yapmış olduğumuz çalışmadan önce teorik ve deneysel olarak hesaplanmamıştır. Ayrıca Tablo 5.22.'de görüldüğü gibi hesaplamalarımız sonucunda elde etmiş olduğumuz teorik T_c değeri ile deneysel T_c değerleri birbiriyle uyumludur. Elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanmasından sonra Eliashberg spektral fonksiyonunu kullandık

ve elde ettiğimiz dağılımları Şekil 5.48.'de gösterdik. BaIr_2P_2 malzemesinin LFR bölgesindeki modların elektron-fonon etkileşim parametresine katkısı %72,7 olarak belirlendi. Buna göre elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı düşük frekanslı modlardan gelir.



Şekil 5.48. BaIr_2P_2 malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi

5.10. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

5.10.1. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin yapısal özellikleri

Yapısal hesaplamalarımız sonucu $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (ThCr_2Si_2 yapı bazlı) malzemesinin de BCT yapıya benzer olarak kristalleştiği bulundu. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ kristali BCT örgü üzerine kurulmuş ve uzay grubu $I4/mmm$ olan bir yapıdır. Bu kristal yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları: Lu $2a(0, 0, 0)$, Ni $4d(0, 1/2, 1/4)$, B $4e(0, 0, z)$ ve C $2b(0, 0, 1/2)$ olarak verilir. Burada z iç parametre olarak tanımlanır ve birim hücredeki B atomlarının konumuna göre bu değer belirlenir. Bu sebepten $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin kristal yapısı a , c ve iç parametre (z) ile karakterize edilir. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ materyali için

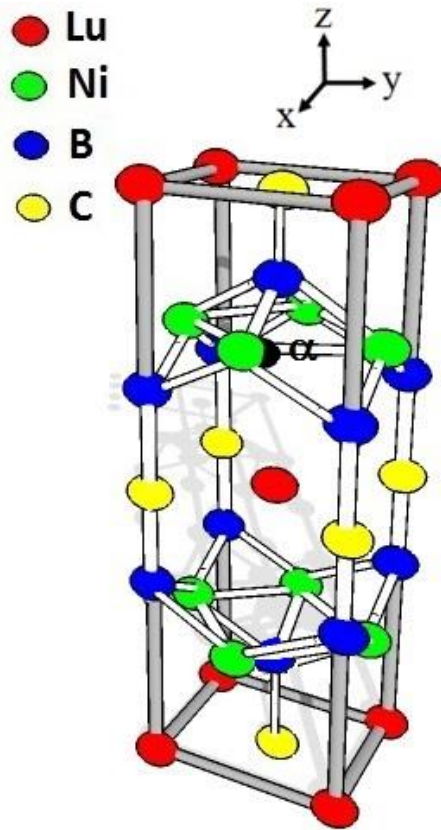
elde edilmiş kristal yapı Şekil 5.49.a.'da ve Enerji-Hacim grafiği Şekil 5.49.b.'de görülmektedir.

Tablo 5.23. LuNi₂B₂C malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması.

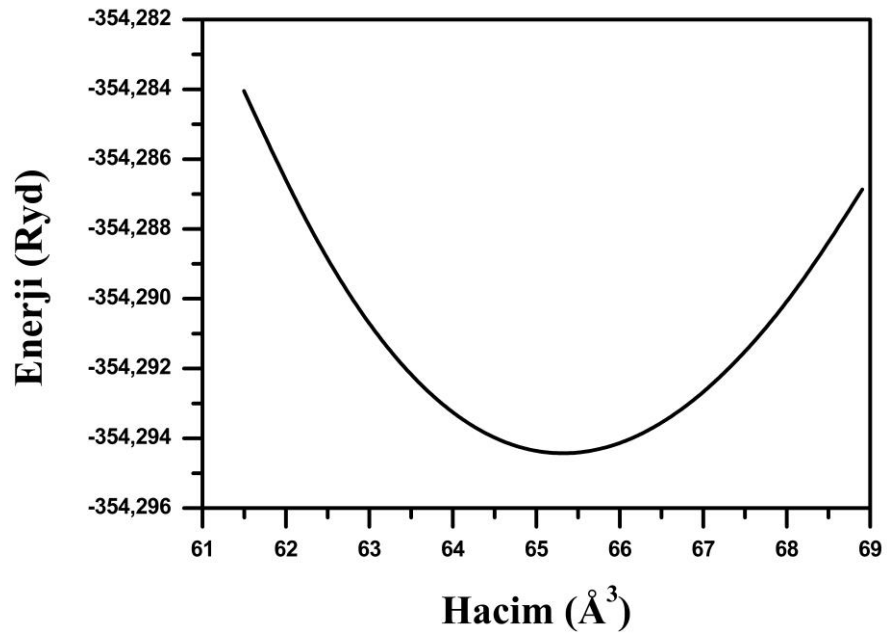
	a (Å)	c (Å)	z	d_{Ni-Ni} (Å)	d_{B-C} (Å)	d_{Ni-B} (Å)	α°
Bu Çalışma [161]	3,508	10,597	0,360	2,481	1,485	2,105	107,80
Deneysel [162]	3,464	10,631	0,362	2,449	1,468	2,101	108,69
Deneysel [163]	3,467	10,633					
Deneysel [164]	3,464	10,623					
Deneysel [165]	3,464	10,635					
Deneysel [166]	3,464	10,623					
Deneysel [167]	3,464	10,631					
Teorik [168]	3,457	9,989					

Ab initio hesaplamalarımızın ilk aşamasında Enerji-Hacim grafiği çizilerek malzemenin DFT'ye göre en kararlı olduğu nokta hesaplandı ve Enerji-Hacim grafiği Murnaghan eşitliğine göre fit edilerek LuNi₂B₂C kristalinin örgü parametreleri, Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevi de hesaplandı. Enerji-Hacim grafiğinin fit edilmesi sonucu elde edilen örgü parametreleri LuNi₂B₂C malzemesi için $a = b = 3,508$ Å ve $c = 10,597$ Å iç parametre değeri kristal koordinatlar cinsinden $z = 0,360$ olarak hesaplandı. Bulunan bu değerler daha önceki deneysel sonuçlar olan $a = b = 3,464$ Å ve $c = 10,631$ Å [162] ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. LuNi₂B₂C için Bulk modülü (B) ve Bulk modülün basınca göre birinci türevi (B') değerleri sırasıyla 185,1 GPa ve 4,08 olarak hesaplandı. Tablo 5.23.'te LuNi₂B₂C malzemesinin hesaplanan teorik yapısal parametre değerleri ve onlara karşılık gelen önceki deneysel ve teorik değerleri verilmiştir. Bunlara ek olarak elektron-fonon etkileşimini farklı şekillerde etkilediğini düşündüğümüz bazı mesafeler ve açılar da hesaplanmıştır. Tablo 5.23.'te verilen bu değerlerden yararlanılarak Şekil 5.49.a.'da LuNi₂B₂C malzemesinin kristal yapısı elde edilmiştir.

a-)



b-)



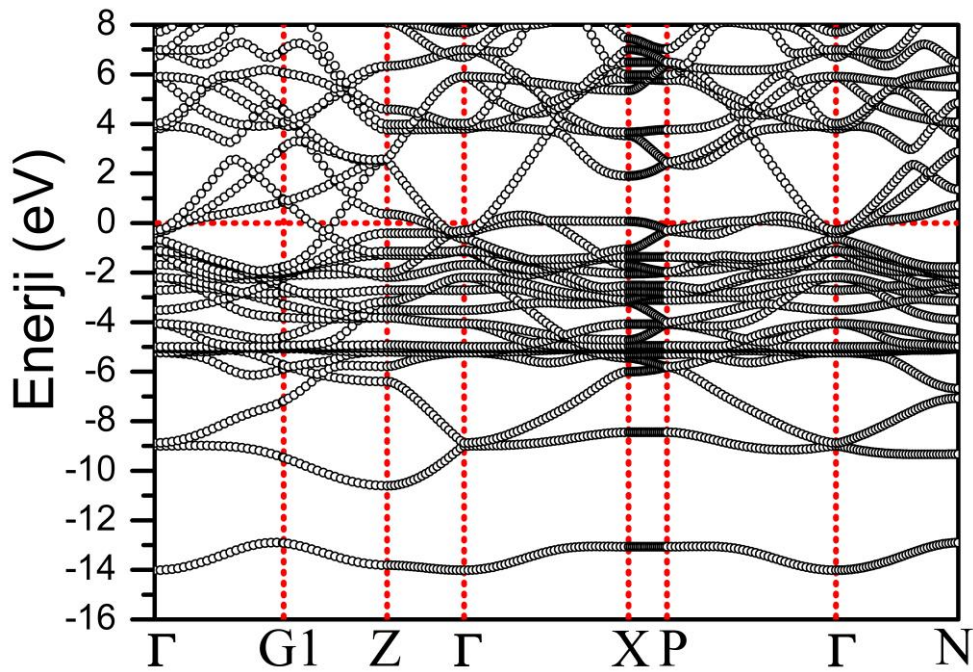
Şekil 5.49. LuNi₂B₂C malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği

LuNi₂B₂C malzemesi c ekeni boyunca B-Ni₂-B-LuC tabakalarının sırasıyla düzenli bir şekilde dizilmesiyle oluşmuştur. (NiB)₂ yapısı Ni₂ düzleminin B düzlemleri arasına sıkıştırılmasıyla oluşmuştur. Ni atomu dört komşu B atomu ile tetrahedral bağ yapmaktadır. Bu yüzden B-Ni-B bağı arasında α açısı olacak şekilde NiB₄ tetrahedral yapı oluşmaktadır. Bu yapıda en yakın Ni-Ni atomları arası mesafe 2,481 Å olarak hesaplandı. Bu durum Ni-Ni arasında güçlü etkileşim olduğunun bir göstergesidir. Çünkü LuNi₂B₂C malzemesinde hesaplamalarımız sonucu elde ettiğimiz Ni-Ni atomları arası mesafe yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdaki Nikel atomları arası mesafe olan 2,49 Å değerinden küçüktür. Ni-B atomları arası mesafe hesaplamalarımız sonucu 2,105 Å olarak bulundu. Bu mesafe Ni ve B atomlarının kovalent yarıçapları toplamı olan 2,08 Å değeri ile karşılaştırıldığında çok az büyüktür. Her bir B atomu dört Ni atomu ve tepede bir C atomu ile beş yüzlü piramidal düzene sahiptir. Hesaplamamız sonucu LuNi₂B₂C malzemesinde en kısa atomlar arası mesafe B ile C atomları arasında olduğu bulundu. B ile C atomları arasındaki bu mesafe 1,485 Å olarak hesaplandı. Bu mesafe B ve C atomlarının kovalent yarıçapları toplamı olan 1,54 Å değerinden çok küçüktür. Bu yüzden B ve C atomları arasında sadece iyonik bağ değil aynı zamanda çok güçlü kovalent bağ olduğu söylenebilir. Aynı durum Ni ve B atomları arasında da söz konusudur. Sonuç olarak LuNi₂B₂C malzemesinde kovalent, iyonik ve metalik bağlar birlikte bulunmaktadır. Tablo 5.23.'ten görüldüğü gibi hesaplamış olduğumuz *a* ve *c* değerlerinin daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. *a* ve *c* değerleri daha önceki deneysel sonuçlardan en fazla sırasıyla %1,25 ve %0,3 kadar farklılık göstermektedir. Bu durum yapmış olduğumuz hesaplamaların güvenilir olduğunu göstermektedir. LuNi₂B₂C malzemesi için α açısı 107,80° olarak bulundu.

5.10.2. LuNi₂B₂C malzemesinin elektronik özellikleri

LuNi₂B₂C malzemesi için yüksek simetri yönünde elektronik enerji band yapısı Şekil 5.50.'de verildiği gibi elde edilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak seçilmiştir ve yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Fermi seviyesi yakınlarında bulunan elektronlar süperiletkenlik olayında etkin rol oynarlar. Bu sebepten Fermi seviyesine yakın

bölgede band yapısını incelemek önem arz etmektedir. Şekil 5.50. Fermi seviyesi yakınlarında incelendiğinde herhangi bir boşluk yoktur. Yani değerlik ve iletkenlik bandlarının Fermi seviyesini kestiği açıkça görülmektedir. Bu da $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin metalik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar daha önceki yapılan deneysel çalışmalarla uyum göstermektedir [169-172]. En düşük enerjili banda katkı en fazla C 2s orbitalinden gelmektedir. Bu band ana valans band bölgesinden 1,2 eV değerinde bir enerji değeri ile ayrılmıştır.

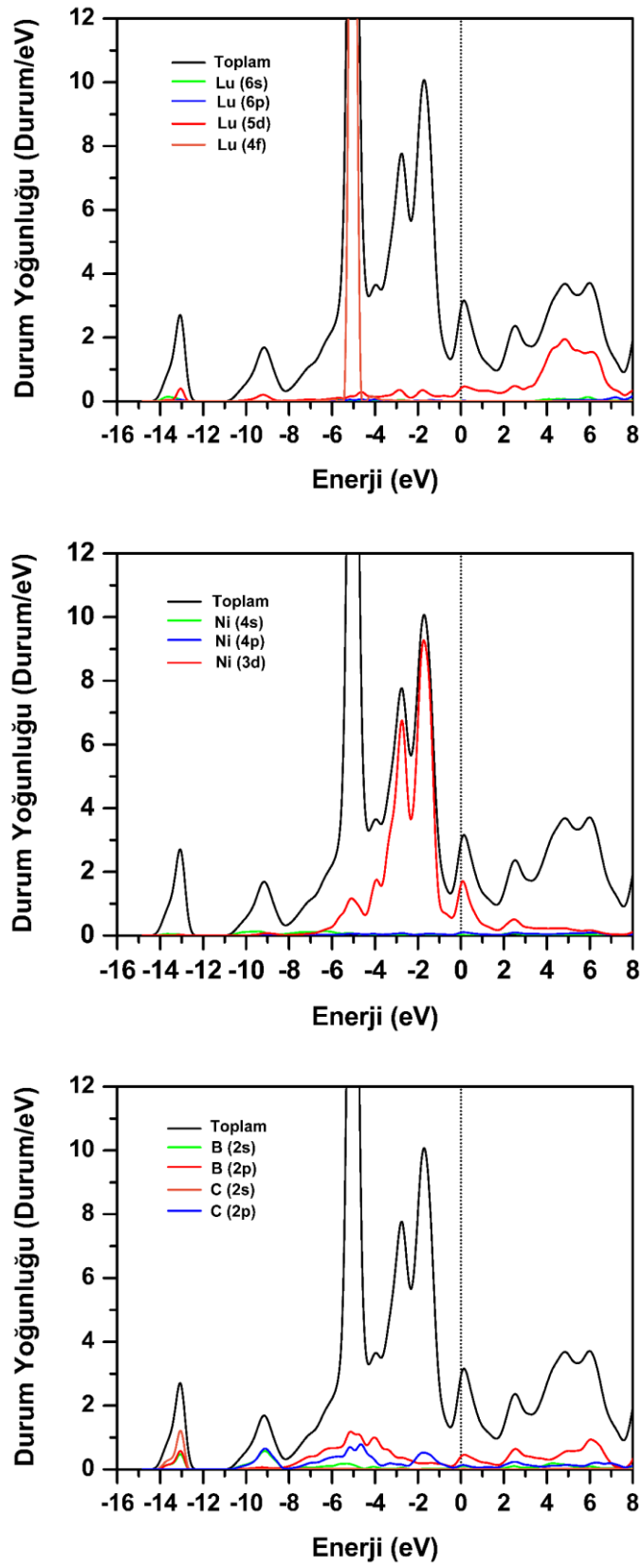


Şekil 5.50. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

Ana valans band bölgesi -10,9 eV değerinden Fermi enerji seviyesine kadar uzanmaktadır. Ana valans band bölgesinin -10,9 eV ile -8,0 eV arasında değişen enerji bölgesinde daha çok B 2s ile C 2p orbitallerinden katkı gelmektedir. -5,0 eV enerji değeri yakınlarında bulunan düz banda ana katkı Lu 4f orbitalinden gelmektedir. Bu düz banda diğer atomlardan gelen katkı azdır. -5 eV değerinden Fermi enerjisine kadar olan bölgede en fazla katkı Ni 3d orbitalinden gelmektedir. Bu bölgede B 2p, C 2p ve Lu 5d orbitallerinden de katkı gelmektedir. Fermi enerjisi yakınlarında elektronik band

yapısı Γ -Z yönü boyunca çok fazla değişim göstermektedir. Bu durum $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin üç boyutlu karakter gösterdiğinin bir göstergesidir.

Elektronik yapı özelliklerini daha detaylı anlayabilmek için elektronik durum yoğunluğu incelenmelidir. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesi için Şekil 5.51.'de toplam ve kısmi enerji durum yoğunluğu grafiği verilmiştir. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin -8,1 eV enerji değerinin altında DOS özellikleri incelendiğinde ana katkı B ve C elektronik durumlarından kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Ayrıca -10,9 eV ile -8,0 eV arasında değişen enerji bölgesinde B s ve C p orbitalleri birbirleri ile güçlü bir hibritleşme göstermektedir. Bu durum B ve C atomları arasında kovalent bağ olduğunu göstermektedir. -4,0 eV ile -1,0 eV arasında değişen enerji bölgesinde yükselen DOS pikine ana katkı Ni 3d orbitalinden gelmektedir. Bu durum Ni-Ni atomları arasındaki güçlü metalik bağ olduğunun bir göstergesidir. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin Şekil 5.50.'de verilmiş olan elektronik yapı özelliklerinden Γ -X ve Γ -P yönünde düz bandlar olduğu gözükmektedir. Bu düz bandlar Fermi enerjisi yakınlarındaki pike katkı yapmaktadırlar. Bu pike ana katkı Ni 3d orbitalinden gelmektedir. Bu pike Ni 3d orbitalinin yanı sıra Lu 5d, B 2p ve C 2p orbitallerinden de küçük katkılar gelmektedir. Bu yüzden bu malzemenin metalik özellikleri Ni atomunun d orbitalinden kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca bu durum $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin süperiletkenlik özelliği olduğunun bir göstergesidir. Çünkü BCS teorisine göre Cooper çiftleri Fermi enerjisine yakın elektronlar tarafından oluşur. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için Fermi seviyesi durum yoğunluğu araştırılmalıdır. Hesaplamalarımız sonucu $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesi için $N(E_F)$, 3,64 Durum/eV olarak bulundu. Bu değer Fermi enerjisi civarındaki durum yoğunluğunu 3,88 Durum/eV olarak hesaplayan teorik çalışma ile uyumludur [173]. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesi için elektronik durum yoğunluğuna Lu, Ni, B ve C atomlarının katkıları yaklaşık olarak sırasıyla %15, %62, %18 ve %5 olarak hesaplandı. Özellikle $N(E_F)$ değerine katkılar Ni 3d, Lu 5d, B 2p ve C 2p orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Bu katkılar yaklaşık olarak sırasıyla %60, %14, %14 ve %4 olarak hesaplandı. $N(E_F)$ değerine bütün atomlar katkı yaptığı için bu malzemede elektronik olarak üç boyutlu karakter göstermektedir.



Şekil 5.51. LuNi₂B₂C malzemesi için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

5.10.3. LuNi₂B₂C malzemesinin titreşim özellikleri

Bu malzemenin BCS teorisine göre süperiletken özelliklerinin incelenmesi için fonon özelliklerinin incelenmesi gerekir. Titreşim özellikleri tam bir elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanabilmesi için ölçülmesi gereken en önemli özelliklerden birisidir. Bu sebepten bu malzeme için fonon yapısı, fonon durum yoğunluğu, Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresi incelenmiştir.

Tablo 5.24. LuNi₂B₂C malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ile deneysel ve teorik çalışmalarla karşılaştırılması ve optik modlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.

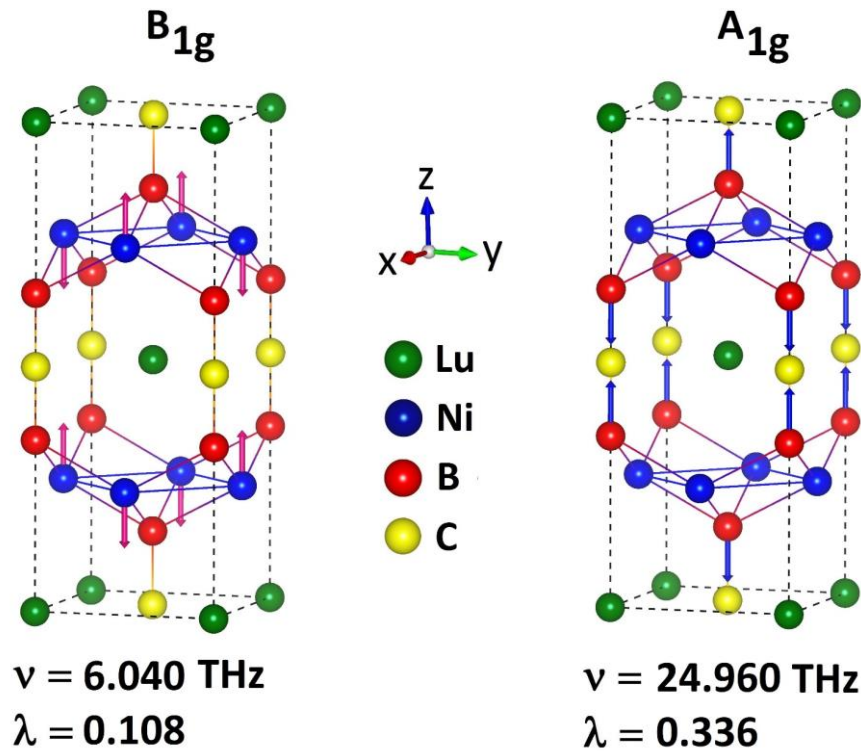
Malzeme	E_u	A_{2u}	B_{1g}	E_g	E_u	A_{2u}	E_u	E_g	A_{1g}	A_{2u}
Bu çalışma (v) [161]	3,44	3,95	6,04	9,01	12,26	12,58	13,42	13,54	24,96	38,64
LDA (v) [171]									25,48	
LDA (v) [168]			5,97						26,77	
GGA (v) [174]	3,45	3,36	5,64	8,99	11,96	12,29	13,42	13,82	26,05	38,67
Raman (v) [175]			5,70						25,87	
Bu çalışma (λ) [161]	0,008	0,006	0,108	0,021	0,010	0,000	0,015	0,020	0,336	0,000

LuNi₂B₂C malzemesi için Brillouin merkezi-fonon modlarını incelemek malzemelerin kristal dinamiği çalışmaları için çok önemli bilgiler verir. LuNi₂B₂C malzemesi için merkezi-fonon modları D_{4h} (4/mmm) nokta grubu ile tanımlanır. LuNi₂B₂C malzemesi için grup teoriye göre optik fonon modları simetrisi

$$\Gamma = 2E_g + B_{1g} + 3E_u + 3A_{2u} + A_{1g} \quad (5.3)$$

ifadesi ile tanımlanır. Burada; E_g , B_{1g} ve A_{1g} modları Raman aktif ve E_u , A_{2u} modları Kızıl-ötesi aktiftir. Dejenere olmuş E modlarında bulunan atomların titreşimleri x-y düzleminindedir. A ve B modlarındaki atomların titreşimleri ise z yönündedir. Tablo

5.24.'te Brillouin merkezi-fonon modlarının frekans değerleri ve elektron-fonon etkileşim parametre değerleri verilmiştir. Tablo 5.24.'ten görüldüğü gibi elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkı yapan mod A_{1g} modu ve daha sonra en yüksek katkı yapan modun B_{1g} modu olduğu bulundu. Ayrıca hesaplamış olduğumuz frekans değerleri daha önce çalışılmış olan deneysel ve teorik çalışmalarla uyum halindedir.



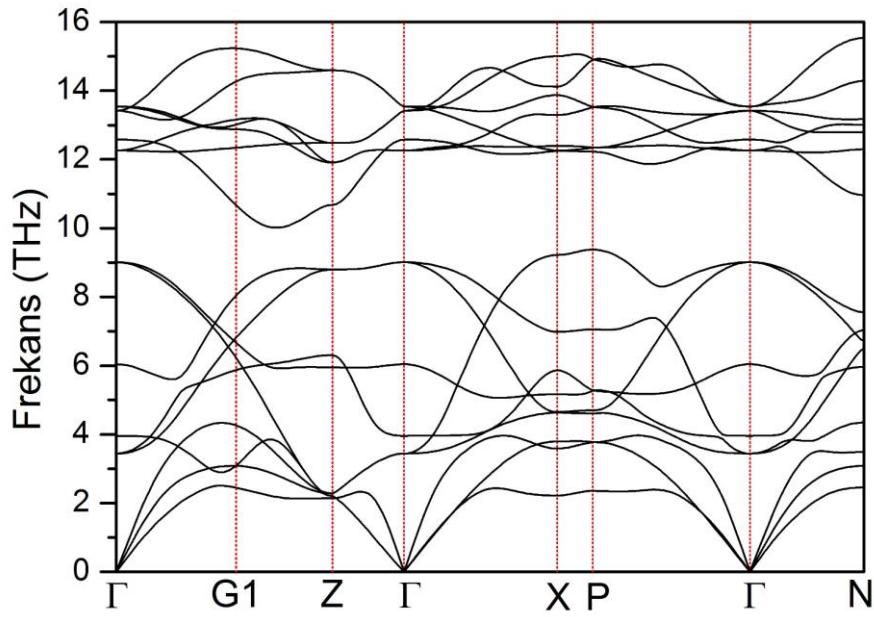
Şekil 5.52. LuNi₂B₂C malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan B_{1g} ve A_{1g} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.

Şekil 5.52.'de elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı yapan A_{1g} ve B_{1g} modunun titreşimleri verilmiştir. B_{1g} modunda Ni atomlarının titreşmesinden dolayı NiB₄ tabakasında tetrahedral yapıda bulunan bağ açısı değişmektedir. Bu durum Ni ve B atomlarının elektronik durumlarında üst üste binmelere sebep olur. Bu sebepten B_{1g} modunun elektron-fonon etkileşim parametresi A_{1g} modu haricinde diğer optik fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametresinden daha büyük olmasına yol açmıştır. A_{1g} modunun titreşimleri incelendiğinde sadece B atomları

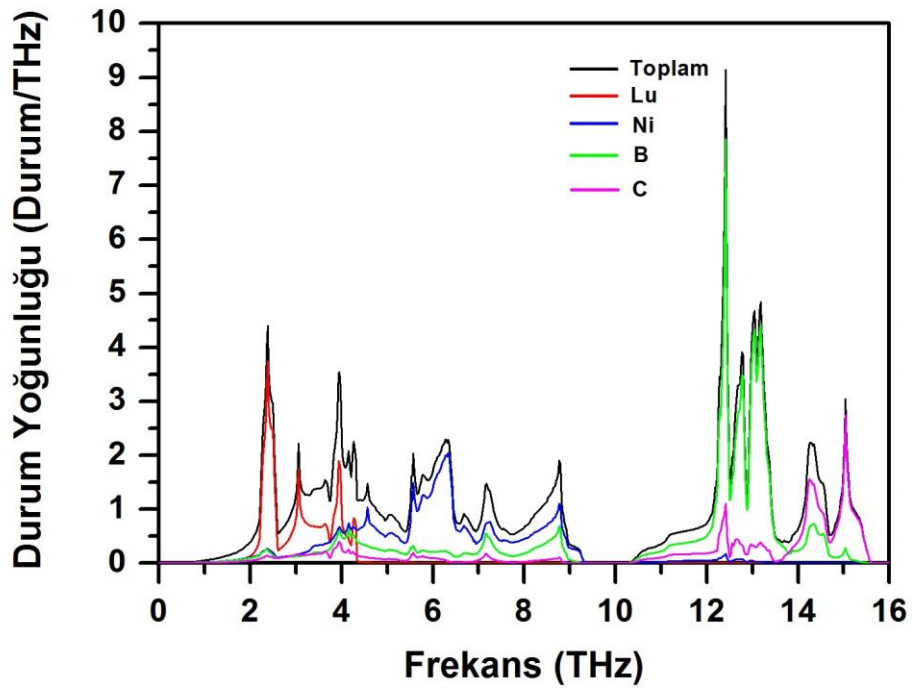
titreşmektedir. Bu titreşimlerden dolayı B-C atomları arasındaki bağ genişler veya daralır. Bu durumda B ve C atomlarının elektronik durumları üst üste biner. Bundan dolayı A_{1g} modunun elektron-fonon etkileşim parametresine katkısı en büyük çıktı.

LuNi₂B₂C malzemesi için Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönünde hesapladığımız fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunluğu eğrileri, düşük frekans bölgesi (LFR) ile orta frekans bölgesi (IFR) Şekil 5.53. ve yüksek frekans bölgesi (HFR) 5.54.'te birlikte verilmiştir. Tüm fonon modları pozitif frekanslara sahip olduğundan bu malzemede BCT yapıda dinamik olarak kararlı haldedir. LuNi₂B₂C malzemesi her bir birim hücresinde altı atom içerdiğinden toplamda on sekiz adet fonon modu vardır. Bunlardan üçü akustik diğer on beş tanesi ise optik moddur. Şekil 5.53.a. ve Şekil 5.54.a.'dan görüldüğü gibi fonon dağılım eğrisi üç açık bölgeye ayrılmıştır. Bu üç bölge 0 ile 9,3 THz frekans aralığında değişen düşük frekans bölgesi (LFR), 10,3 THz ile 15,6 THz arasında değişen orta frekans bölgesi (IFR) ve 24,5 THz frekasından yüksek frekanslardaki yüksek frekans (HFR) bölgeleridir. LFR bölgesinde üç akustik ve altı optik fonon modu bulunmaktadır. Bu bölgedeki tüm modlar yüksek değişim göstermektedir. LuNi₂B₂C malzemesinin birim hücresinde bulunan atomlar arasındaki kütle farklılığından dolayı LFR bölgesi ile IFR bölgesi birbirlerinden 1,0 THz değerinde bir frekans ile ayrılmıştır. IFR bölgesinde yedi optik fonon modu bulunmaktadır. Bu bölgedeki optik fonon modları LFR bölgesindeki optik fonon modları gibi ciddi değişimler göstermektedir. HFR bölgesinde iki optik fonon modu bulunmaktadır. Bu bölge 9 THz değerinde bir frekans ile IFR bölgesinden ayrılmıştır. Bu bölgedeki optik fonon modları LFR ve IFR bölgelerindeki fonon modları ile karşılaştırıldığında çok fazla değişim göstermemektedir. Fonon dağılım eğrisinin özelliklerini daha iyi anlayabilmek için toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrisi detaylı olarak incelenmelidir (Şekil 5.53.b. ve Şekil 5.54.b.). Fonon durum yoğunluğu eğrisi incelendiğinde ilk frekans bölgesinde özellikle 4,0 THz frekansın altında kalan bölgede en fazla katkı bileşenler arasındaki en ağır atom olan Lu atomundan kaynaklanmaktadır. Bu bölgede diğer atomlardan da katkı gelmektedir. Fakat bu katkılar Lu atomunun yapmış olduğu katkı ile karşılaştırıldığında çok küçük kalmaktadır.

a-)

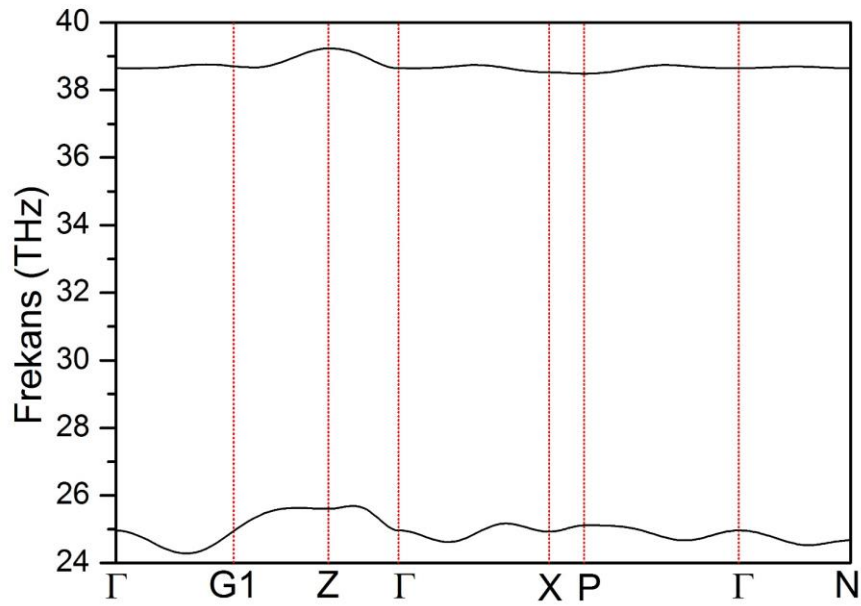


b-)

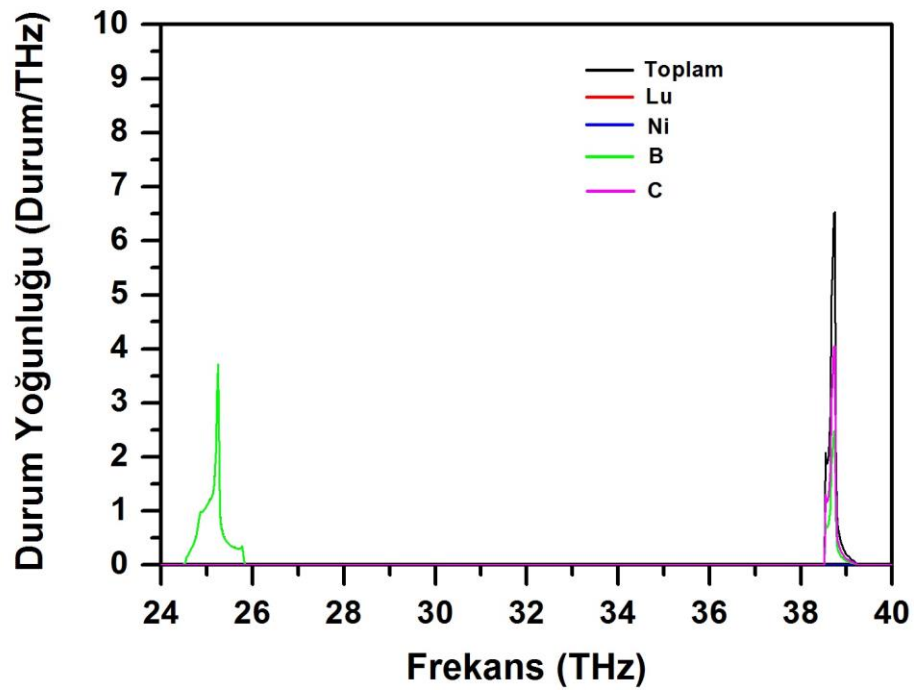


Şekil 5.53. LuNi₂B₂C malzemesi için düşük frekans ve orta frekans bölgesi a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi

a-)



b-)



Şekil 5.54. LuNi₂B₂C malzemesi için yüksek frekans bölgesi a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi

4,4 THz ile 7,0 THz arasında değişen frekans bölgesinde Ni atomunun katkısı en fazladır ve Ni atomunun titreşimleri birinci bölgenin üstündeki frekans bölgesinde neredeyse kaybolmaktadır. Bu yüzden Ni atomu akustik ve düşük frekanslı optik fonon modlarına katkı yapmaktadır. Bu bölgede B ve C atomlarından küçük katkılar gelmektedir. 7,0 THz ile 9,3 THz arasında değişen frekans bölgesinde ana katkı Ni ve B atomlarının yapmış olduğu çiftlenimden kaynaklanmaktadır. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin bileşenleri arasında ağırlığı en az olan atom B atomudur. B atomunun titreşimlerinin yüksek frekanslarda çıkması beklenirdi. B atomu LFR bölgesinde düşünülebilir katkı yapmaktadır. Bu durum B atomu ile Ni atomu arasında güçlü kovalent bağın varlığını göstermektedir. 10,3 THz ile 13,6 THz arasında değişen frekanslarda en fazla katkı B atomundan kaynaklanmaktadır. Bu bölgede C atomundan da katkı gelmektedir. 13,6 THz ile 15,6 THz frekansları arasında değişen frekanslarda en fazla katkı C atomundan gelmektedir. Bu bölgede B atomu C atomu ile karşılaştırıldığında ciddi katkı yapmaktadır. 25,4 THz ile 39,3 THz değerleri civarlarında bulunan iki keskin pik arasında yaklaşık olarak 14,0 THz değerinde büyük bir boşluk bulunmaktadır. 25,4 THz frekans değerinde bulunan pike katkı B atomu tarafından gelmektedir. 39,3 THz değerinde bulunan pike katkı ise B ve C atomlarının hibritleşmesinden kaynaklanmaktadır.

5.10.4. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri

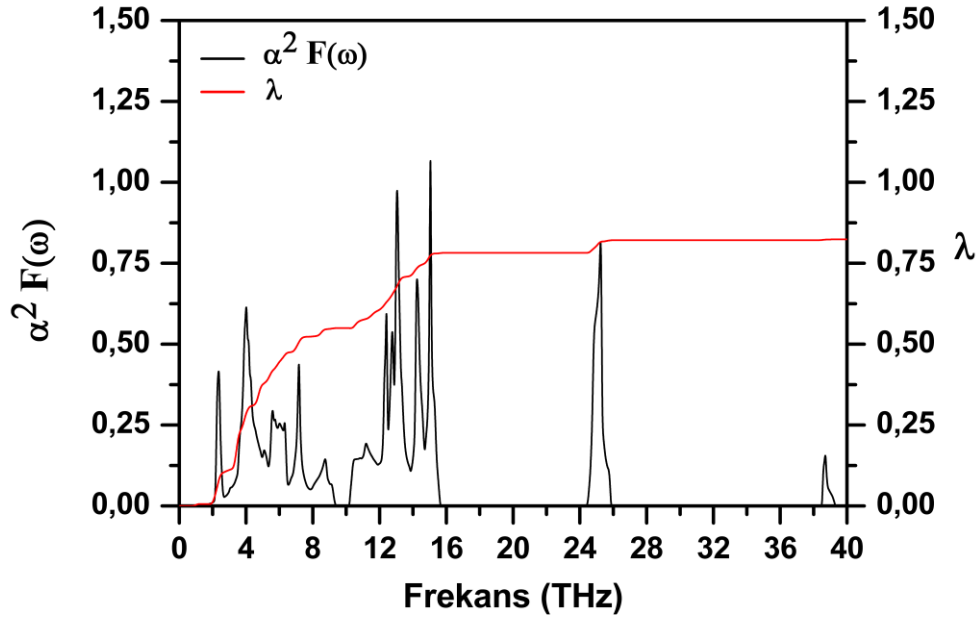
Elektron-fonon etkileşim parametresi Denklem 4.28'de verilen formül ile hesaplandı. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesi için elde ettiğimiz elektron-fonon etkileşim parametresi değeri 0,83 olarak bulundu. Bu parametre orta güçlükte bir elektron-fonon etkileşimi olduğunu göstermektedir. Bu değer elektron-fonon etkileşimini 0,80 olarak bulan deneysel çalışma ile uyumludur. Elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı akustik ve optik fonon modlarının bulunmuş olduğu birinci fonon bölgesinden gelmektedir. Bu bölgenin elektron-fonon etkileşim parametresine katkısı %66,3 (0,55) olarak hesaplandı. Yüksek frekans bölgesinin elektron-fonon etkileşim parametresine katkısı azdır. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü bu bölgedeki fonon katkısı B ve C atomlarının hibritleşmesinden kaynaklanmaktadır. B ve C atomlarının $N(E_F)$ değerine

katkısı Ni atomunun katkısı ile karşılaştırıldığında daha azdır. Bu yüzden B ve C atomlarının elektron-fonon etkileşimine katkısı azdır. LuNi₂B₂C malzemesi için hesaplanan teorik $N(E_F)$, elektron-fonon etkileşim parametresi (λ), ortalama logaritmik frekansı (ω_{ln}), süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) ve spesifik özgül ısı katsayısı (γ) değerleri Tablo 5.25.'te görülmektedir.

Tablo 5.25. LuNi₂B₂C malzemesi için elde edilmiş değerler; $N(E_F)$, Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T_c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ , spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	λ	ω_{ln} (K)	γ ($\frac{mJ}{mol.K^2}$)	T_c (K)
Bu Çalışma [161]	3,64	0,83	315,0	15,70	15,94
Deneysel [176]					16,50
Deneysel [177]		0,80		19,00	16,50
Deneysel [178]		0,75		19,50	16,10
Deneysel [179]					14,20
Deneysel [180]					15,00
Teorik (LDA) [169]	4,80				
Teorik (LDA) [173]	3,88				

Tablo 5.25.'ten görüldüğü gibi hesaplamalarımızda bulduğumuz teorik T_c değeri ile deneysel T_c değerleri birbiriyle uyumludur. Elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanmasından sonra Eliashberg spektral fonksiyonu kullandık ve elde ettiğimiz dağılımları Şekil 5.55.'te gösterdik. 9,3 THz bölgesine kadar uzanan modların elektron-fonon etkileşim parametresine katkısı %66,3 olarak belirlendi. Buna göre elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı düşük frekanslı modlardan gelir.



Şekil 5.55. LuNi₂B₂C malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi

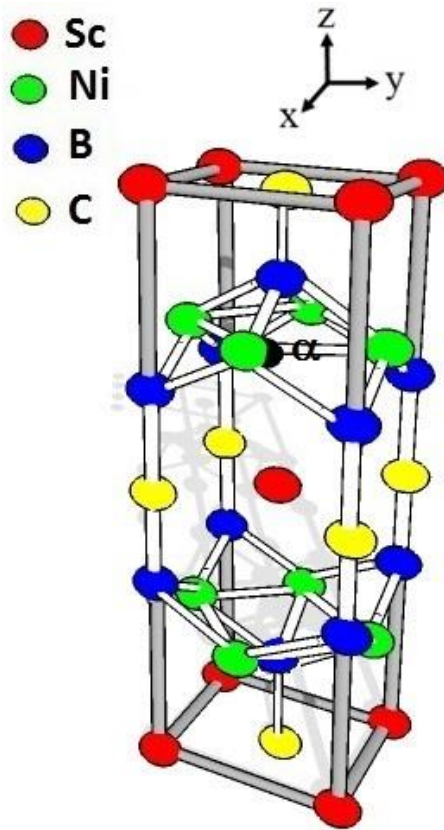
5.11. ScNi₂B₂C Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

5.11.1. ScNi₂B₂C malzemesinin yapısal özellikleri

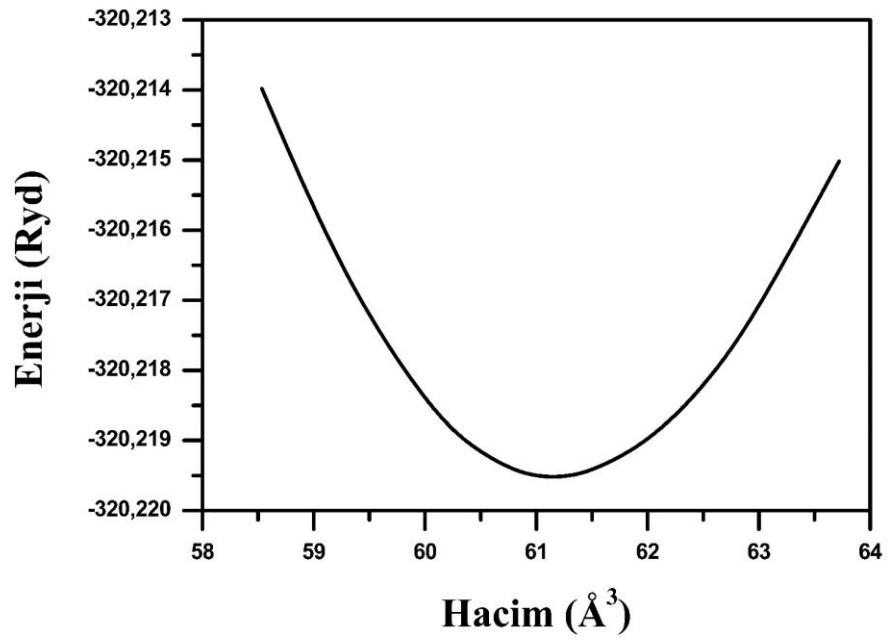
Yapısal hesaplamalarımız sonucu ScNi₂B₂C malzemesinin de BCT yapıya sahip olan LuNi₂B₂C kristal yapıya (ThCr₂Si₂-yapı bazlı) benzer olarak kristalleştiği bulundu. ScNi₂B₂C kristali BCT örgü üzerine kurulmuş ve uzay grubu I4/mmm olan bir yapıya sahiptir. ScNi₂B₂C malzemesinde bulunan atomların Wyckoff pozisyonları: Sc 2a(0, 0, 0), Ni 4d(0, 1/2, 1/4), B 4e(0, 0, z) ve C 2b(0, 0, 1/2) olarak verilir. Burada z iç parametre olarak tanımlanır ve birim hücredeki B atomlarının konumuna göre bu değer belirlenir. Bu sebepten dolayı ScNi₂B₂C malzemesinin kristal yapısı *a*, *c* ve iç parametre (*z*) ile karakterize edilir. ScNi₂B₂C malzemesi için elde edilmiş kristal yapı Şekil 5.56.a.'da ve Enerji-Hacim grafiği Şekil 5.56.b.'de görülmektedir. *Ab initio* hesaplamalarımızın ilk aşamasında Enerji-Hacim grafiği çizilerek malzemenin DFT'ye göre en kararlı olduğu nokta hesaplandı ve elde edilen Enerji-Hacim grafiği Murnaghan eşitliğine göre fit edilerek ScNi₂B₂C malzemesinin örgü parametreleri ile Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türev değerleride hesaplandı.

Enerji-Hacim grafiğinin fit edilmesi sonucunda elde edilen örgü parametreleri $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesi için $a = b = 3,39 \text{ \AA}$ ve $c = 10,62 \text{ \AA}$ ve iç parametre değeri kristal koordinatlar cinsinden $z = 0,361$ olarak belirlendi. Bulunan bu değerler daha önceki deneysel sonuçlar olan $a = b = 3,34 \text{ \AA}$ ve $c = 10,21 \text{ \AA}$ [181] ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesi için Bulk modülü ve Bulk modülün basınca göre birinci türevi değerleri sırasıyla 197,50 GPa ve 4,37 olarak hesaplandı. Araştırmalarımıza göre Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevleri $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesi için daha önce hesaplanmamış. Tablo 5.26.'da $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesi için hesaplanan teorik yapısal parametre değerleri ve onlara karşılık gelen önceki deneysel değerler verilmiştir. Bunlara ek olarak elektron-fonon etkileşimini farklı şekillerde etkilediğini düşündüğümüz bazı mesafeler ve açılar da hesaplanmıştır. Tablo 5.26.'da verilen bu değerlerden yararlanılarak Şekil 5.56.a.'da $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin kristal yapısı elde edilmiştir. Bu yapı kare kaya tuzu gibi düzenlenen ScC yapısı ile ayrılmış Ni_2B_2 tabakasının tetrahedral düzenlenmesiyle oluşmuştur. B-C atomları arasındaki çok güçlü etkileşimden dolayı iki tabaka birleştirilmiştir. Her Ni atomunun dört B atomu ile bağlandığı $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ yapısı α açısı ile düzenlenmiştir. Bu yapıda en yakın Ni-Ni atomları arası mesafe 2,398 \AA olarak hesaplandı. Bu durum Ni-Ni arasında güçlü etkileşim olduğunu göstergesidir. Çünkü $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinde bulunan Ni-Ni arası mesafe yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdaki Nikel atomları arası mesafe olan 2,49 \AA değerinden küçüktür. Ni-B arası mesafe hesaplamalarımız sonucu 2,063 \AA olarak bulundu. Bu mesafe Ni ve B atomlarının kovalent yarıçapları toplamı olan 2,08 \AA değeri ile karşılaştırıldığında çok az küçüktür. Her bir B atomu dört Ni atomu ve tepede bir C atomu ile beş yüzlü piramidal düzene sahiptir. Hesaplamalarımız sonucu $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinde en kısa atomlar arası mesafe B ile C atomları arasında olduğu bulundu. B ile C atomları arasındaki bu mesafe 1,481 \AA olarak hesaplandı. Bu mesafe B ve C atomlarının kovalent yarıçapları toplamı olan 1,54 \AA değerinden çok küçüktür. Bu yüzden B ve C atomları arasında sadece iyonik bağ değil aynı zamanda çok güçlü kovalent bağ olduğu da söylenebilir. Aynı durum Ni ve B atomları arasında da söz konusudur. Sonuç olarak $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesi kovalent, iyonik ve metalik bağ türlerinin üçünü de içermektedir.

a-)



b-)



Şekil 5.56. ScNi₂B₂C malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği

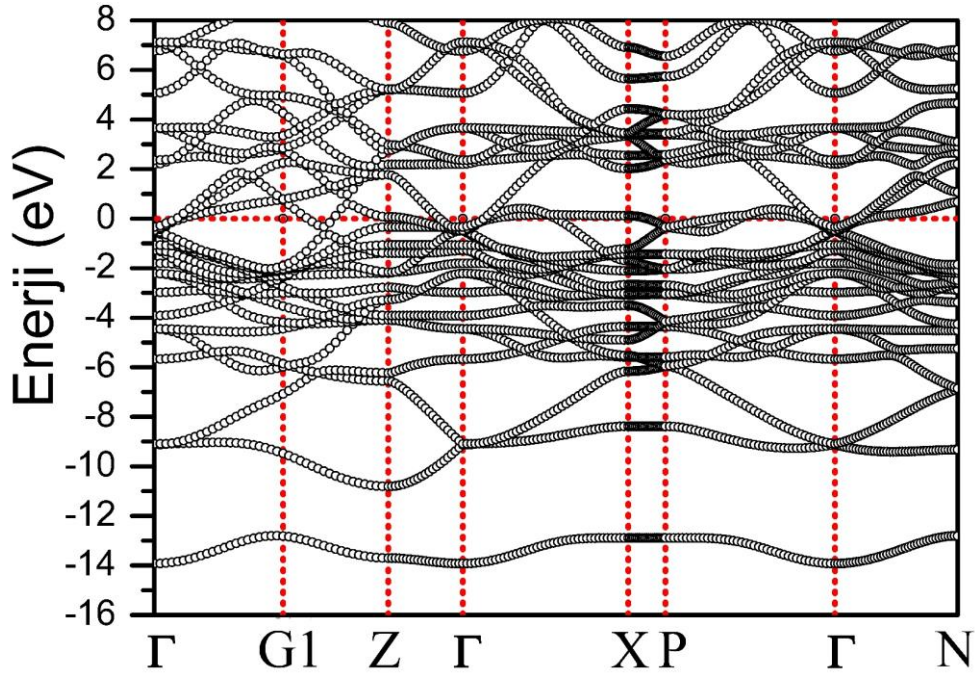
Tablo 5.26. ScNi₂B₂C malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması.

	a (Å)	c (Å)	z	d_{Ni-Ni} (Å)	d_{B-C} (Å)	d_{Ni-B} (Å)	α°
Bu Çalışma	3,39	10,62	0,361	2,398	1,481	2,063	108,92°
Deneysel [70]	3,54	10,55		2,503			
Deneysel [181]	3,34	10,21		2,362			
Deneysel [182]	3,34	10,68					
Deneysel [183]	3,35	10,68					

Tablo 5.26.'dan da görüldüğü gibi hesaplanmış olduğumuz a ve c değerlerinin daha önceki deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. a ve c değerleri en son yapılan deneysel sonuçlardan sırasıyla %1,2 ve %0,6 kadar farklılık göstermektedir. Bu durum yapmış olduğumuz hesaplamaların güvenilir olduğunu göstermektedir. ScNi₂B₂C malzemesi için α açısı 108,92° olarak bulundu.

5.11.2. ScNi₂B₂C malzemesinin elektronik özellikleri

ScNi₂B₂C malzemesi için yüksek simetri yönünde elektronik enerji band yapısı Şekil 5.57.'de görüldüğü gibi elde edilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak seçilmiştir ve yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Fermi seviyesi yakınlarında bulunan elektronlar süperiletkenlik olayında etkin rol oynarlar. Bu sebepten dolayı Fermi seviyesine yakın bölgede band yapısını incelemek önem arz etmektedir. Şekil 5.57. Fermi seviyesi civarında incelendiğinde herhangi bir boşluk olmadığı açıkça görülmektedir. Yani değerlik ve iletkenlik bandlarının Fermi seviyesini kestiği açıkça görülmektedir. Bu da ScNi₂B₂C malzemesinin metalik bir yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir. ScNi₂B₂C malzemesinde bulunan atomlar arasındaki güçlü kovalent etkileşim sebebiyle $\Gamma-X$ yönü boyunca oluşan üç boyutlu karakterin yanı sıra [001] ($\Gamma-Z$) yönünde de üç boyutlu karakterin varlığı söylenebilir. Benzer gözlem LuNi₂B₂C malzemesinin elektronik yapısında da gözlemlendi. -14,0 eV ile -12,7 eV arasında değişen en düşük enerji değerine sahip olan band C 2s orbitalinden kaynaklanmaktadır. Bu band ana valans band bölgesinden 1,9 eV değerinde bir enerji ile ayrılmıştır.

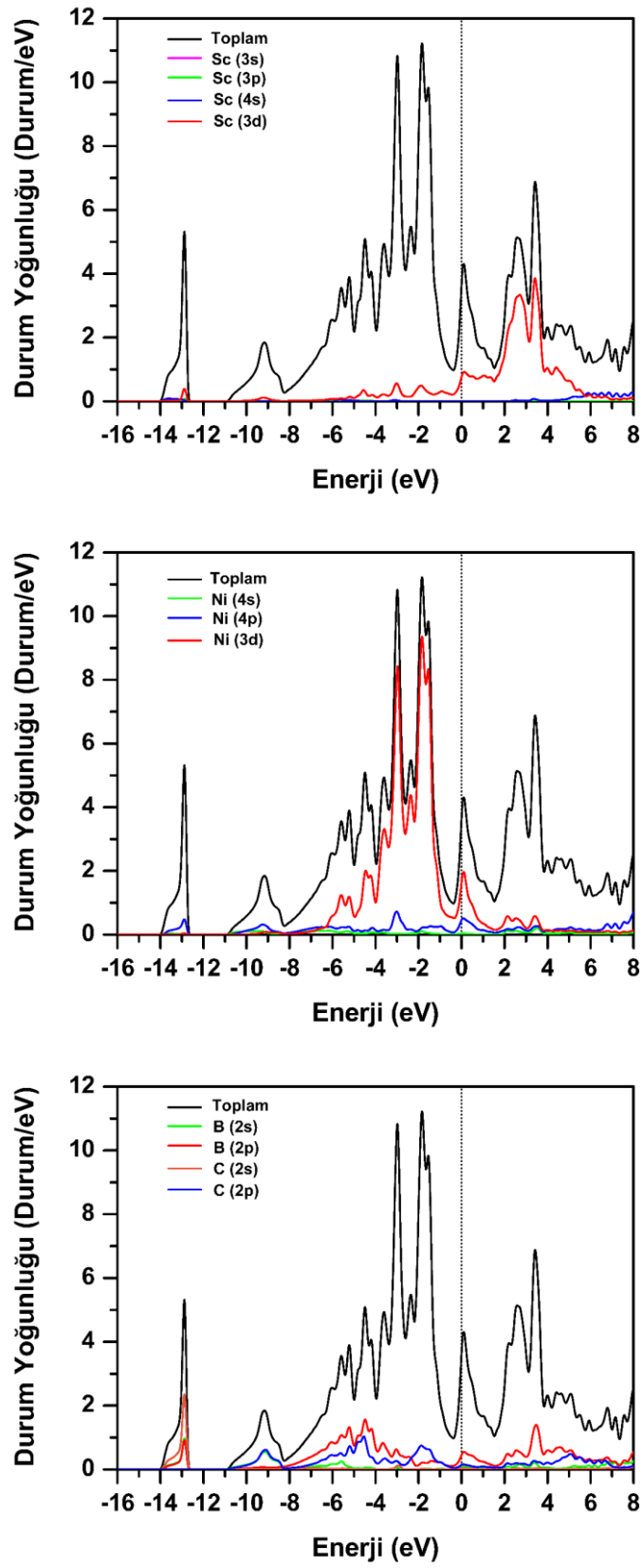


Şekil 5.57. ScNi₂B₂C malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır

Ana valans band bölgesi -10,8 eV değerinden Fermi enerji değerine kadar uzanmaktadır. Bu bölgenin düşük enerjili kısmında ana katkı B 2s orbitalinden kaynaklanmaktadır. Ana valans band bölgesinin orta enerjili kısmında daha çok B 2p ile C 2p orbitallerinden katkı gelmektedir. Ana valans band bölgesinin Fermi enerjisi yakınlarındaki elektronik yapıya en fazla katkı Ni 3d orbitalinden gelmektedir. Elektronik yapı özelliklerini detaylı inceleyebilmek için elektronik durum yoğunluğu incelenmelidir. ScNi₂B₂C malzemesi için Şekil 5.58.'de toplam ve kısmi enerji durum yoğunluğu grafiği verilmiştir. ScNi₂B₂C malzemesinin -8,2 eV enerji değerinin altında DOS özellikleri incelendiğinde ana katkı B ve C atomlarının elektronik durumlarından kaynaklandığı açıkça görünmektedir. Ayrıca -10,8 eV ile -8,2 eV arasında değişen enerji bölgesinde B s ve C p orbitalleri birbirleri ile güçlü bir hibritleşme göstermektedir. Bu durum B ve C atomları arasında kovalent bağ olduğunu göstermektedir. -8,2 eV ile -4,0 eV arasındaki enerji bölgesinde ana katkı Ni, B ve C atomlarından kaynaklanmaktadır. Bu bölgede Sc atomundan gelen katkı çok düşüktür. -4,0 eV ile -1,0 eV arasında değişen enerji bölgesinde yükselen DOS pikine ana katkı Ni 3d orbitalinden gelmektedir. Bu durum Ni-Ni atomları arasında metalik bağ olduğunun bir göstergesidir. Şekil 5.57.'den Γ -X ve Γ -P yönünde Fermi seviyesi

civarında düz bandlar olduğu açık bir şekilde gözükmektedir. Bu düz bandlar Fermi enerjisi yakınlarındaki pike katkı yapmaktadırlar. Bu pike ana katkı Ni atomundan gelmektedir. Ayrıca Ni atomunun yanı sıra bu pike Sc, B ve C atomlarından da katkı gelmektedir. Bu pikin tepe noktası Fermi enerji seviyesi üzerinde olduğu Şekil 5.58.'de açıkça gözükmektedir. Bu durum ScNi₂B₂C malzemesinde süperiletkenlik olduğunun bir göstergesidir. Çünkü BCS teorisine göre Cooper çiftleri Fermi enerjisine yakın elektronlar tarafından belirlenir.

Benzer gözlem LuNi₂B₂C malzemesinde de gözlemlenmişti. Sonuç olarak ScNi₂B₂C malzemesinin elektronik yapı özellikleri LuNi₂B₂C malzemesi ile benzerlik göstermektedir. ScNi₂B₂C malzemesinin süperiletkenlik özellikleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için Fermi seviyesi durum yoğunluğu araştırılmalıdır. Çünkü BCS teorisine göre süperiletkenlik özellikleri Fermi seviyesine yakın elektronlar tarafından belirlenir. Hesaplarımız sonucu bu malzeme için Fermi seviyesi civarındaki durum yoğunluğu ($N(E_F)$) 3,33 Durum/eV olarak bulundu. Bu değer LuNi₂B₂C malzemesi için bulunan 3,64 Durum/eV değerine yakın bir değerdir. ScNi₂B₂C malzemesi için elektronik durum yoğunluğuna Sc, Ni, B ve C atomlarının katkıları yaklaşık olarak sırasıyla %20, %61, %15 ve %4 olarak hesaplandı. Özellikle $N(E_F)$ değerine katkılar Ni d, Sc d, B p, Ni p ve C p orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Bu katkılar yaklaşık olarak sırasıyla %46, %19, %13, %12 ve %3 olarak hesaplandı. En büyük katkı Ni 3d orbitalinden kaynaklanmaktadır. $N(E_F)$ değerine ikinci büyük katkı Sc d orbitalinden kaynaklanmaktadır. Bu durum Sc atomunun +3 değerliğe tam iyonize olmadığına bir göstergesidir. Bu yüzden süperiletkenlik durumundan sorumlu elektronlar temel olarak Ni ve Sc atomlarının d orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Elektronik özelliklerden anlaşıldığı gibi, ScNi₂B₂C malzemesinin de elektronik olarak üç boyutlu karakter gösterdiği söylenebilir.



Şekil 5.58. ScNi₂B₂C malzemesi için toplam (siyah) ve kısmi (renkli) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

5.11.3. ScNi₂B₂C malzemesinin titreşim özellikleri

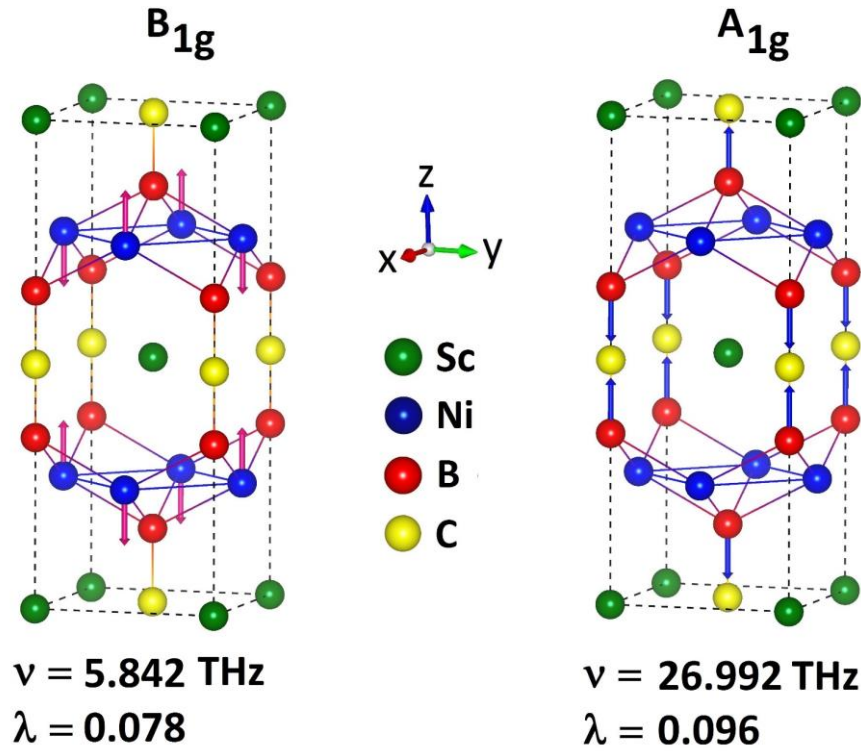
ScNi₂B₂C malzemesinin BCS teorisine göre süperiletken özelliklerinin incelenebilmesi için fonon özelliklerinin incelenmesi gerekir. Titreşim özellikleri tam bir elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanabilmesi için ölçülmesi gereken en önemli özelliklerden birisidir. Bu sebepten dolayı; ScNi₂B₂C malzemesi için fonon yapısı, fonon durum yoğunluğu, Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresi incelendi. Brillouin merkezi-fonon modlarını incelemek malzemelerin kristal dinamiği çalışmaları için çok önemli bilgiler verir. ScNi₂B₂C malzemesi için merkezi-fonon modları D_{4h} (4/mmm) nokta grubu ile tanımlanır. LuNi₂B₂C malzemesine benzer olarak ScNi₂B₂C malzemesi için grup teoriye göre optik fonon modları simetrisi Denklem 5.3'te verilmiş olan eşitlikle tanımlanır. Tablo 5.27.'de Brillouin merkezi-fonon modlarının frekans değerleri ve elektron-fonon etkileşim parametre değerleri verilmiştir.

Tablo 5.27. ScNi₂B₂C malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.

Malzeme	E_u	A_{2u}	B_{1g}	E_g	E_u	A_{2u}	E_u	E_g	A_{1g}	A_{2u}
Bu çalışma (v)	4,325	4,788	5,842	9,662	12,129	13,694	13,809	14,302	26,992	39,35
Bu çalışma (λ)	0,014	0,018	0,078	0,015	0,018	0,001	0,009	0,012	0,096	0,000

Tablo 5.27.'den görüldüğü gibi elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkı yapan mod A_{1g} modu ve daha sonra en yüksek katkı yapan modun B_{1g} modu olduğu bulundu. Şekil 5.59.'da elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı yapan A_{1g} ve B_{1g} modunun titreşimleri verilmiştir. Bu modlar dışında kalan modların elektron-fonon etkileşimine katkıları çok küçüktür. Bu iki modun titreşimlerinden dolayı NiB₄ tabakasında bulunan tetrahedral yapıdaki bağ açısı değişmektedir. Bu durumda bu iki mod için elektron-fonon etkileşim parametresinin yüksek çıkmasına yol açmıştır. Ayrıca A_{1g} modunda B atomlarının dikey olarak titreşmesi B-C-B arasında bulunan bağın uzamasına veya kısılmasına sebep olur. Fakat bu modlar ScNi₂B₂C malzemesinde süperiletkenliğin temel sebebi olarak düşünülemez. Çünkü

ScNi₂B₂C malzemesi için süperiletkenlik 16 K olarak belirlendi. Bu fonon modlarında elde edilen elektron-fonon etkileşim parametreleri 16 K değerinde geçiş sıcaklığını elde edilebilecek değerden çok küçüktür. Bunun sebebi \vec{q} dalga vektörünün artışıyla bu modların elektron-fonon etkileşimine katkıları azalmış olabilir. ScNi₂B₂C malzemesi için süperiletkenlik olayını daha iyi anlayabilmek için fonon yapısı ve fonon durum yoğunluğu detaylı olarak incelendi. Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönünde hesapladığımız fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunluğu eğrileri düşük frekans ile orta frekans bölgesi Şekil 5.60. ve yüksek frekans bölgesi 5.61.'de birlikte verilmiştir. Tüm fonon modları pozitif frekanslara sahip olduğundan bu malzemede BCT yapıda dinamik olarak kararlı haldedir. ScNi₂B₂C malzemesi için elde edilen fonon dağılım eğrisi LuNi₂B₂C malzemesi ile benzerlik göstermektedir.



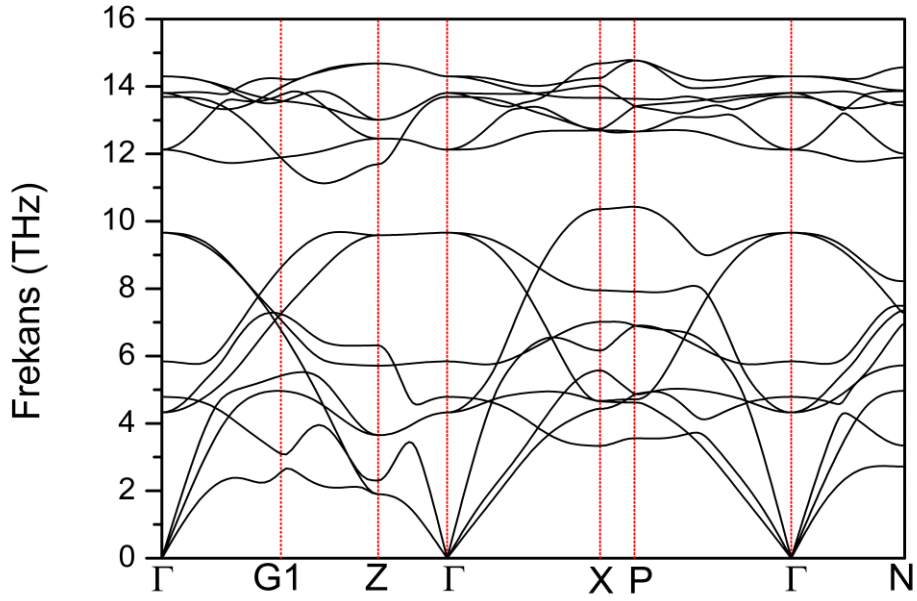
Şekil 5.59. ScNi₂B₂C malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan B_{1g} ve A_{1g} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.

ScNi₂B₂C malzemesi her bir birim hücreinde altı atom içerdiğinden toplamda on sekiz adet fonon modu vardır. Bunlardan üçü akustik diğer on beş tanesi ise optik

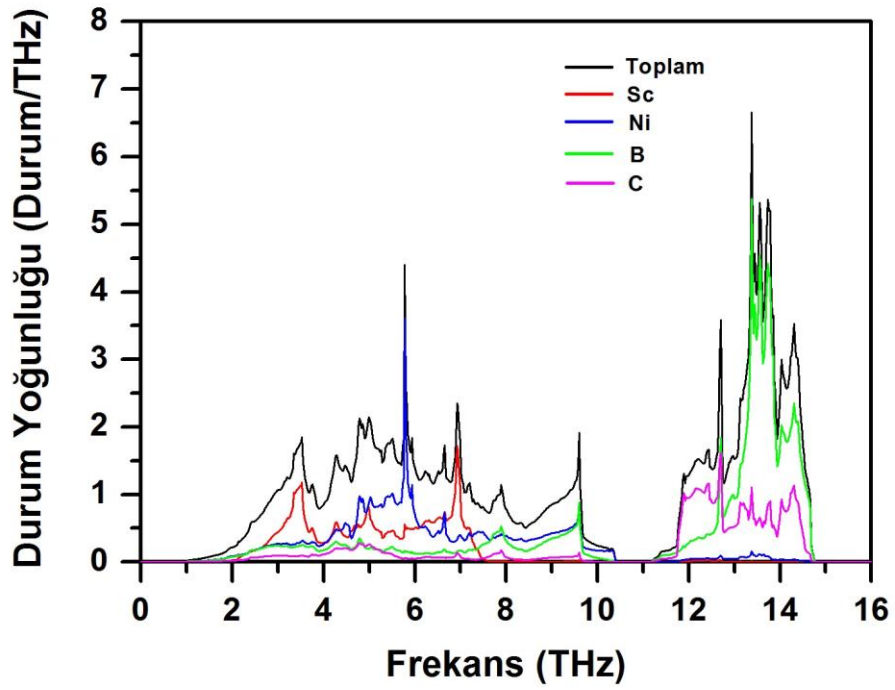
moddur. Şekil 5.60.a. ve Şekil 5.61.a.'dan görüldüğü gibi fonon dağılım eğrisi dört açık bölgeye ayrılmıştır. 10,5 THz değerindeki frekans bölgesine kadar ulaşan ilk bölgede üç akustik ve altı optik fonon modu bulunmaktadır. Akustik fonon modları 7,0 THz değerinde bir frekans değerine ulaşmaktadır. Bu yüzden bu bölgede akustik fonon modları ile düşük frekanslı optik fonon modları arasında ciddi değişimler gözükmemektedir. Bu değişimler düşük frekanslı optik modlar tarafından akustik modlara ısı taşınmış olabilir. Bu durum bu malzeme için termal iletkenliğe fonon katkısını azaltmış olabilir. 11,2 THz ile 14,8 THz arasında değişen frekans bölgesinde yedi optik fonon modu bulunmaktadır. Bu bölgedeki optik fonon modları birinci frekans bölgesindeki optik fonon modları gibi ciddi değişimler göstermektedir. Bu iki bölge birbirlerinden 0,7 THz değerinde bir frekans ile ayrılmıştır.

25,8 ile 27,0 THz arasında değişen üçüncü frekans bölgesinde sadece bir optik fonon modu bulunmaktadır. Bu bölge 11,0 THz değerinde bir frekans ile ikinci frekans bölgesinden ayrılmıştır. 39,8 THz ile 40,4 THz arasında değişen frekans bölgesinde de sadece bir optik fonon modu bulunmaktadır. Dördüncü frekans bölgesi üçüncü frekans bölgesinden 12,8 THz değerinde bir frekans ile ayrılmıştır. Fonon dağılım eğrisinin özelliklerini daha iyi anlayabilmek için toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrisi detaylı olarak incelenmelidir (Şekil 5.60.b. ve Şekil 5.61.b.). Fonon durum yoğunluğu eğrisi incelendiğinde ilk frekans bölgesinde dört atom da katkıda bulunmaktadır. Özellikle 4,8 THz ile 5,9 THz arasında değişen frekans bölgesinde Ni atomunun katkısı en fazladır ve Ni atomunun titreşimleri birinci bölgenin üstündeki frekans bölgesinde neredeyse kaybolmaktadır. Bu yüzden Ni atomu akustik ve düşük frekanslı optik fonon modlarına katkı yapmaktadır. 11,2 THz ile 14,8 THz arasında değişen frekans bölgesinde ana katkı B ve C atomlarından kaynaklanmaktadır. Bu durum B ve C atomları arasında güçlü kovalent etkileşim olduğunu göstermektedir. 26,3 THz değerinde bulunan keskin pik B atomunun titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 39,9 THz değerinde bulunan keskin pike katkı ise B ve C atomlarının hibritleşmesinden kaynaklanmaktadır.

a-)

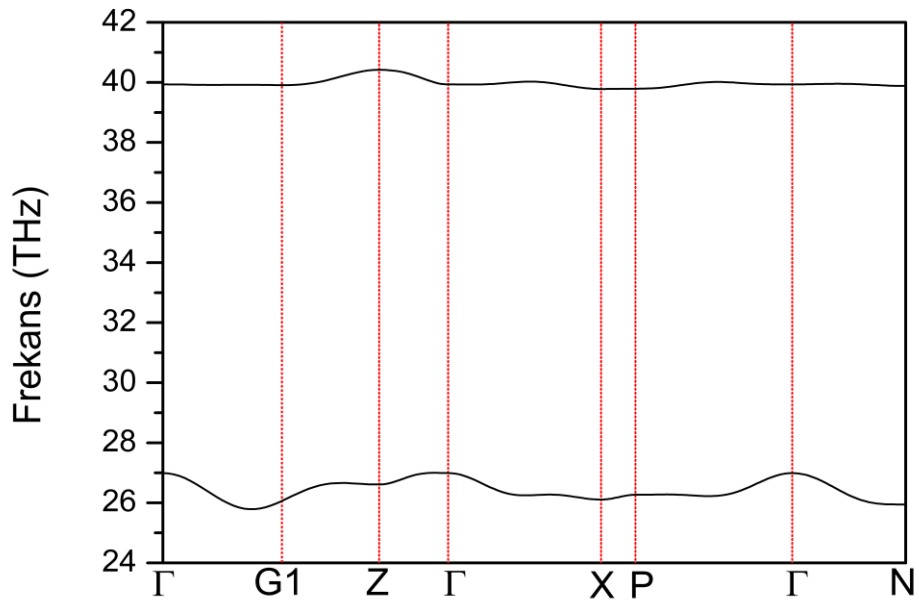


b-)

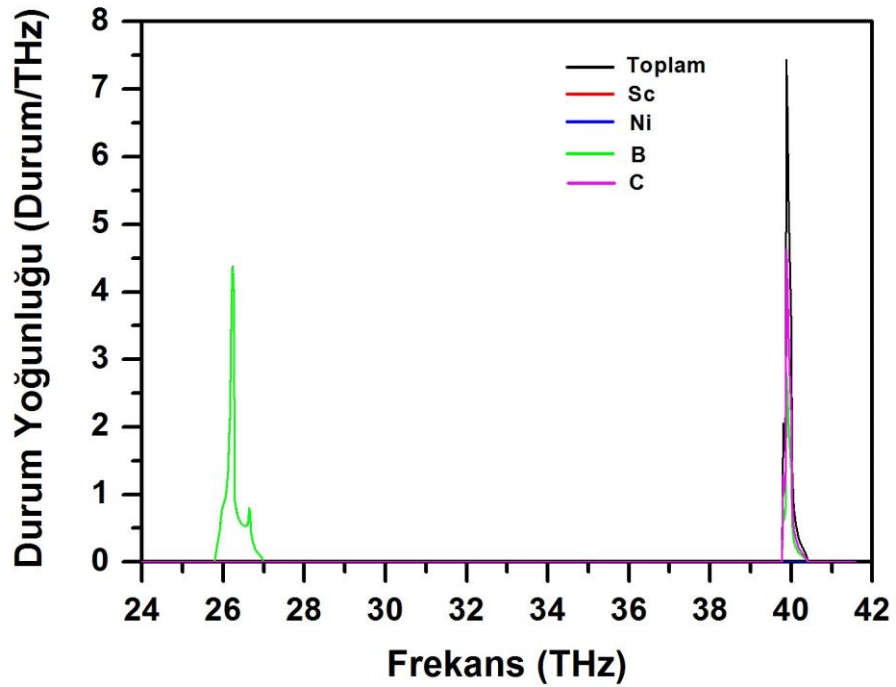


Şekil 5.60. ScNi₂B₂C malzemesi için düşük ve orta frekans bölgesi a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi

a-)



b-)



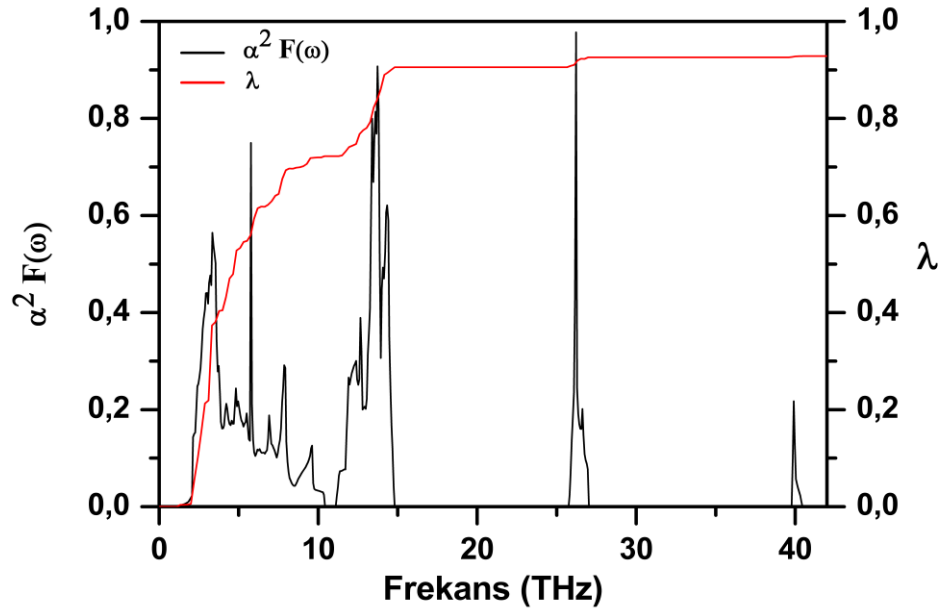
Şekil 5.61. ScNi₂B₂C malzemesi için yüksek frekans bölgesi a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi

5.11.4. ScNi₂B₂C malzemesinin süperiletkenlik özellikleri

Elektron-fonon etkileşim parametresi Denklem 4.28’de verilen formülü ile hesaplandı. ScNi₂B₂C malzemesi için elde ettiğimiz elektron-fonon etkileşim parametresi değeri 0,93 olarak bulundu. Bu parametre orta güçlükte bir elektron-fonon etkileşimi olduğunu göstermektedir. Bu değer LuNi₂B₂C malzemesi için bulunan 0,83 değerine yakın bir değerdir. Elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı akustik ve optik fonon modlarının bulunmuş olduğu birinci fonon bölgesinden gelmektedir. Bu bölgenin elektron-fonon etkileşim parametresine katkısı %77 (0,72) dir. Elektron-fonon etkileşim parametresine ikinci büyük katkı %20 ile 11,2 THz ile 14,8 THz arasında değişen bölgeden gelmektedir. Yüksek frekans bölgesinin katkısı %3’tür. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü bu bölgedeki fonon katkısı B ve C atomlarının hibritleşmesinden kaynaklanmaktadır. B ve C atomlarının $N(E_F)$ ’e katkısı, Ni atomunun katkısı ile karşılaştırıldığında daha azdır. Bu yüzden B ve C atomlarının elektron-fonon etkileşimine katkısı azdır. ScNi₂B₂C malzemesi için hesaplanan teorik $N(E_F)$, elektron-fonon etkileşim parametresi (λ), ortalama logaritmik frekansı (ω_{ln}), süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değerleri Tablo 5.28.’de verilmiştir.

Tablo 5.28. ScNi₂B₂C malzemesi için elde edilmiş değerler; $N(E_F)$, Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T_c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını göstermektedir.

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	λ	ω_{ln} (K)	T_c (K)
Bu Çalışma	3,33	0,93	265	16,28
Deneysel [184]				16,5
Deneysel [64]				16,0
Teorik (GGA) [65]				16,0
Teorik (LDA) [185]				15,0



Şekil 5.62. $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi

Tablo 5.28.'den görüldüğü gibi hesaplamalarımızda bulduğumuz teorik T_c değeri ile deneysel T_c değerleri birbiriyle uyumludur. Elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanmasından sonra Eliashberg spektral fonksiyonu kullandık ve elde ettiğimiz dağılımları Şekil 5.62.'de gösterdik. 10,5 THz frekans değerine kadar uzanan düşük frekans bölgesinde bulunan modların elektron-fonon etkileşim parametresine katkısı %77 olarak hesaplandı. Buradan anlaşıldığı gibi elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı düşük frekanslı modlardan gelir.

5.12. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

5.12.1. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesinin yapısal özellikleri

Yapısal hesaplamalarımız sonucu $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesinin de uzay grubu $I4/mmm$ olan BCT yapıda kristalleştiği bulundu. Bu kristal yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları: Birbirlerine eşdeğer olmayan iki Lantanyum atomu $2a(0, 0, 0)$ ve $4e(0.50, 0.50, z_{\text{La}(2)})$, iki Nikel atomu $4d(0, 0.50, 0.75)$, iki Bor atomu $4e(0, 0, z_{\text{B}})$ ve

birbirlerine eşdeğer olmayan iki Azot atomu $4e(0.50, 0.50, z_{N(1)})$ ve $2b(0.50, 0.50, 0.00)$ olarak verilir. Bu yüzden bu BCT yapı iki kristal yapı parametresi (a, c) ve üç iç parametre ($z_{La(2)}, z_B, z_{N(1)}$) ile karakterize edilir. $La_3Ni_2B_2N_3$ materyali için elde edilmiş kristal yapı Şekil 5.63.a.'da ve Enerji-Hacim grafiği Şekil 5.63.b.'de görülmektedir. Bu yapı c eksenini boyunca birbirlerini izleyen (LaN) (LaN) (LaN) tabakalarından oluşmaktadır. Birinci Lantanyum (La1) atomu altı Azot atomu ile bağ yaparak oktahedron yapıyı oluşturmaktadır. İkinci Lantanyum (La2) atomu beş azot (dört N1 ve bir N2) atomu ile piramid şeklinde düzenlenim almaktadır ve dört Bor atomu ile toplam dokuz bağ yaparak oktahedron yapıyı oluşturmaktadır. Her Nikel atomu aynı düzlemde diğer dört Nikel atomu tarafından çevrelenmiştir ve dört Bor atomu ile tetrahedral yapı oluşturmaktadır. α ve β açıları Şekil 5.63.'te gösterildiği gibi NiB_4 tetrahedral düzelimini gösteren açılardır. Birinci Azot atomu (N1) dört Lantanyum (La2) atomuyla çevrelenerek kare piramit düzenlenimi almıştır. İkinci Azot atomu (N2) ise Lantanyum atomunu çevreleyerek oktahedral düzenlenim göstermiştir. Son olarak Bor atomu dört Nikel atomu ve bir Azot atomu ile beş yüzlü piramidal biçimlenim almıştır. *Ab initio* hesaplamalarımızın ilk aşamasında Enerji-Hacim grafiği çizilerek malzemenin DFT'ye göre en kararlı olduğu nokta hesaplandı ve Enerji-Hacim grafiği Murnaghan eşitliğine göre fit edilerek malzemenin örgü parametreleri ile Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türev değerleri hesaplandı. Enerji-Hacim grafiğinin fit edilmesiyle elde edilen örgü parametreleri $La_3Ni_2B_2N_3$ malzemesi için $a = b = 3,753 \text{ \AA}$, $c = 19,988 \text{ \AA}$ ve iç parametre değerleri kristal koordinatlar cinsinden $z_{La(2)} = 0,870$, $z_B = 0,198$ ve $z_{N(1)} = 0,126$ olarak hesaplandı. Bulunan bu değerler daha önceki deneysel sonuçlar olan $a = b = 3,729 \text{ \AA}$ ve $c = 20,563 \text{ \AA}$ [73] ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. İç parametre değerleri yine deneysel sonuç olan $z_{La(2)} = 0,871$, $z_B = 0,195$ ve $z_{N(1)} = 0,125$ değerleri ile neredeyse aynı çıkmıştır [75]. $La_3Ni_2B_2N_3$ için Bulk modülü (B) ve Bulk modülünün basınca göre birinci türev (B') değerleri sırasıyla 140,1 GPa ve 5,02 olarak hesaplandı. Fakat bizim hesaplamış olduğumuz Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türev değerleri daha önceden hesaplanmamıştır. Tablo 5.29.'da malzemenin hesaplanan teorik yapısal parametre değerleri ve onlara karşılık gelen önceki deneysel ve teorik değerler verilmiştir. Tablo 5.29.'dan görüldüğü gibi hesaplamış olduğumuz a ve c değerleri daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla

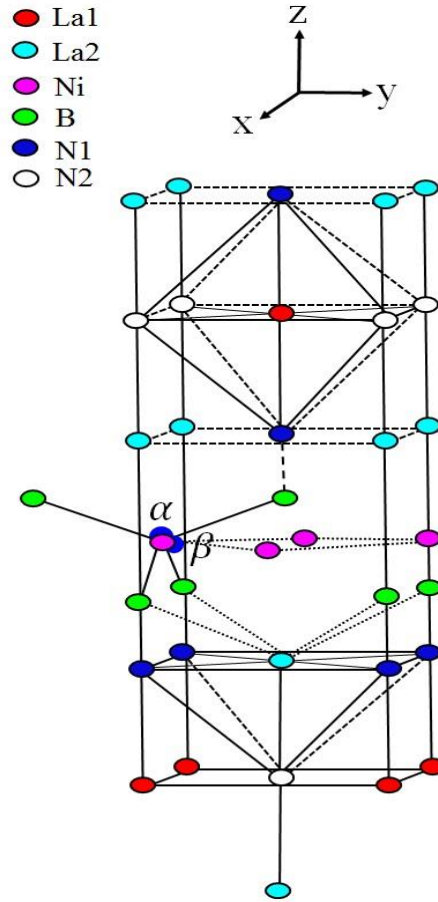
uyum halindedir. İç parametre ($z_{La(2)}$, z_B , $z_{N(1)}$) değerleri deneysel ve teorik verilerle uyumlu olduğu Tablo 5.29.'dan görülmektedir. Özellikle de yapısal parametreler için en büyük hata yaklaşık olarak %2,5 civarındadır. İç parametre için hata ise yaklaşık olarak %2,0'dır. Bu da yapmış olduğumuz yapısal hesaplamaların güvenilir olduğunun bir göstergesidir. Elektron-fonon etkileşimini farklı şekillerde etkilediğini düşündüğümüz bazı mesafeler ve açılar da hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler ve diğer teorik ve deneysel çalışmalarla karşılaştırılması Tablo 5.30.'da verilmiştir. Genel olarak hesaplarımız daha önce yapılmış deneysel çalışmalarla çok iyi uyumludur.

Tablo 5.29. $La_3Ni_2B_2N_3$ malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması.

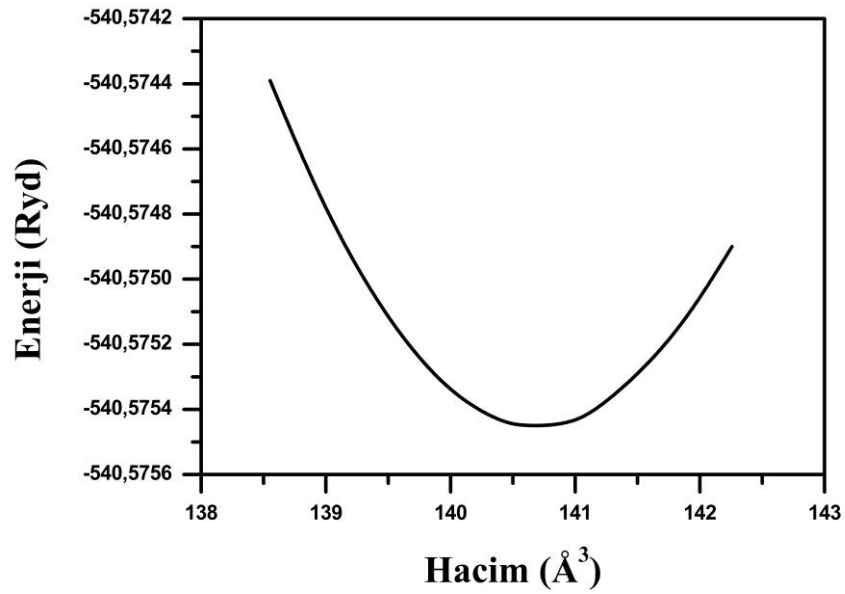
	a (Å)	c (Å)	$z_{La(2)}$	z_B	$z_{N(1)}$	$V(\text{Å}^3)$	B	B'
Bu Çalışma [186]	3,753	19,988	0,870	0,198	0,126	140,77	140,1	5,02
Deneysel [75]	3,725	20,517	0,871	0,195	0,125	142,34		
Deneysel [73]	3,729	20,563	0,871	0,194	0,124	142,97		
LDA [74]			0,869	0,199	0,128			

$La_3Ni_2B_2N_3$ malzemesi için en yakın Ni-Ni arasındaki mesafe 2,654 Å olarak bulundu. $La_3Ni_2B_2N_3$ malzemesi için bu değer yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdaki Ni metalinin değerinden (2,490 Å) daha büyüktür. Bu durum Ni-Ni arasındaki metalik bağın zayıf olduğunu göstermektedir. Ni ve B atomları arasındaki bağ mesafesi 2,141 Å olarak hesaplandı. Bu mesafe Ni ($R^{Ni} = 1,24$ Å) ve B ($R^B = 0,84$ Å) atomlarının toplam kovalent yarıçapına çok yakın bir değerdir. Bu da NiB_4 tabakasındaki Ni ve B atomları arasında güçlü bir kovalent bağ olduğunu göstermektedir. B ve N atomları arası bağ uzunluğu 1,443 Å olarak hesaplandı. Bu mesafe N ($R^N = 1,550$ Å) ve B ($R^B = 0,84$ Å) atomlarının toplam kovalent yarıçapı (2,39 Å) değerinden küçüktür. Bu durum N ve B atomları arasında güçlü bir kovalent bağın var olduğunu göstermektedir. Bunlara ek olarak $La_3Ni_2B_2N_3$ malzemesinde elektron verme eğiliminde olan atomların varlığından dolayı iyonik karakter de vardır. Bu sebepten dolayı bu malzeme için iyonik, metalik ve kovalent bağ olmak üzere üç bağ türü de bulunmaktadır.

a-)



b-)



Şekil 5.63. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği

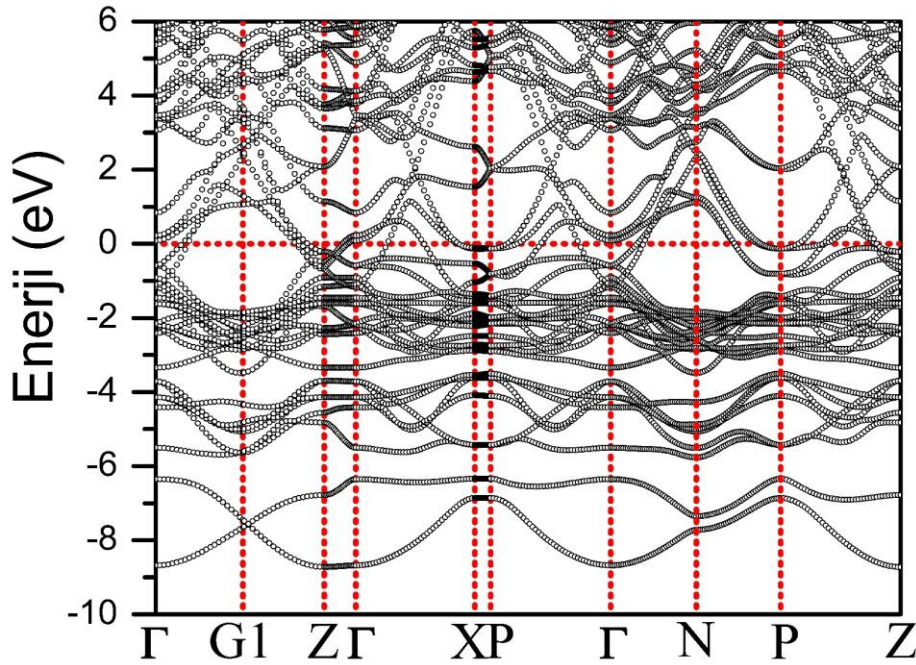
Tablo 5.30. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için hesaplanan bazı atomlar arası mesafe (\AA) ve açı (α, β) değerleri daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması

	La(1)-N(2)	La(1)-N(1)	La(2)-N(2)	La(2)-N(1)	La(2)-B	Ni-Ni	Ni-B	B-N(1)	α	β
Bu Çalışma [186]	2,654	2,522	2,590	2,654	2,988	2,654	2,141	1,443	122,4°	106,2°
Deneysel [75]	2,634	2,556	2,656	2,636	2,954	2,634	2,182	1,437	116,3°	106,2°
Deneysel [73]	2,637	2,554	2,662	2,639	2,950	2,637	2,195	1,430	117,2°	105,7°

5.12.2. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesinin elektronik özellikleri

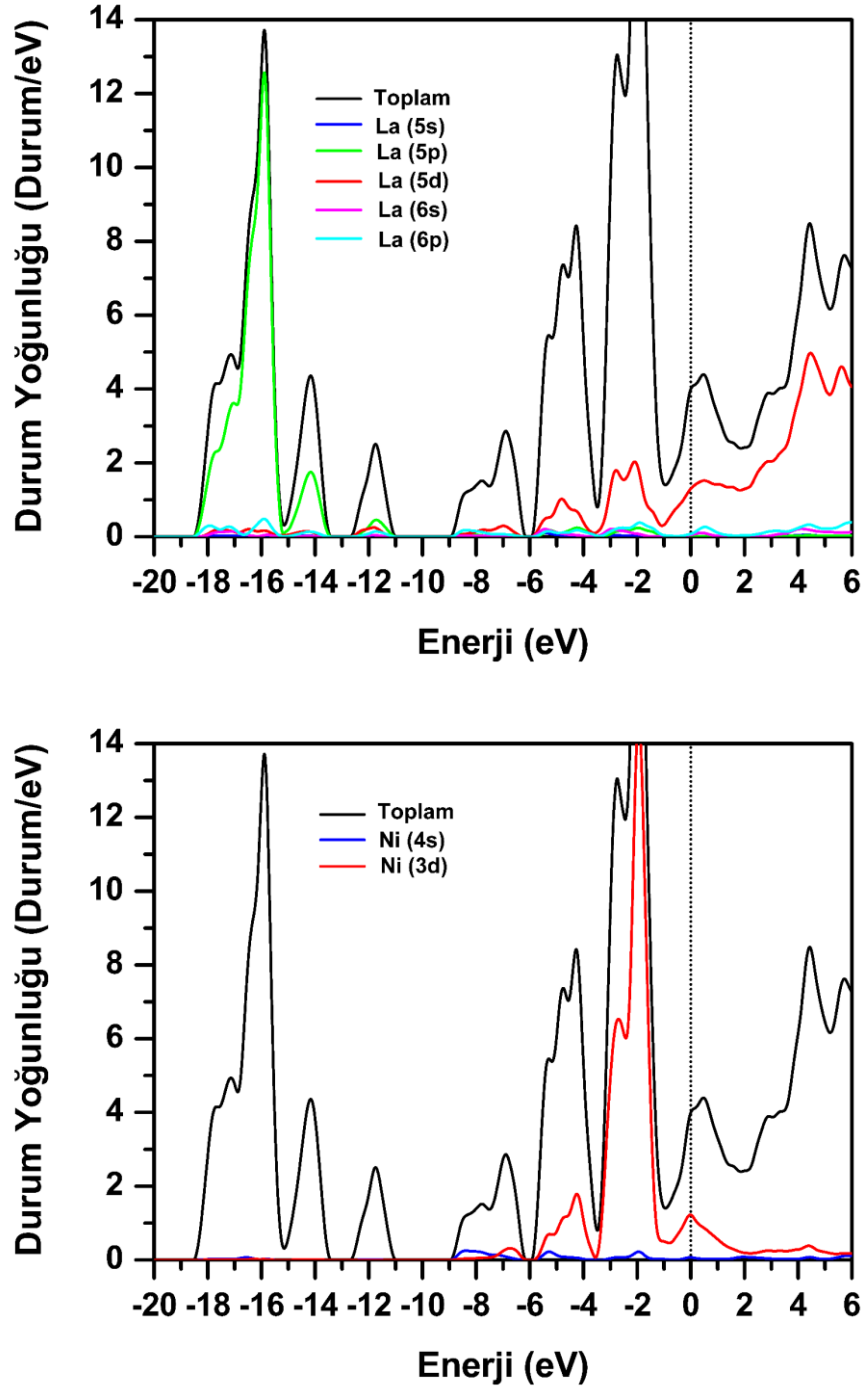
$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için yüksek simetri yönünde elektronik enerji band yapısı Şekil 5.64.'te görüldüğü gibi elde edilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak seçilmiştir ve yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Fermi seviyesi yakınlarında bulunan elektronlar süperiletkenlik olayında etkin rol oynarlar. Bu sebepten dolayı Fermi seviyesine yakın bölgede band yapısını incelemek önem arz etmektedir. Şekil 5.64. Fermi seviyesi bölgesinde incelendiğinde herhangi bir boşluk yoktur. Yani değerlik ve iletkenlik bandlarının Fermi seviyesini kestiği açıkça görülmektedir. Bu durum $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesinin metalik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen bulgular daha önce hesaplanmış teorik çalışmalar ile oldukça uyumludur [74,77]. -8,8 eV ile -6,2 eV enerji aralığında bulunan bölgede B ve N atomlarının elektronik durumlarından kaynaklanan iki band bulunmaktadır. Bu iki band ile Fermi seviyesine yakın bandlar 0,4 eV'luk bir enerji değeriyle ayrılmıştır. Fermi seviyesine yakın bandlar -5,8 eV değerinden Fermi seviyesine kadar uzanmaktadır. Pek çok band iletkenlik ve valans bandlarını kesmektedir. Bu durum $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesinin metalik özellik gösterdiğini kanıtlamaktadır. Borkarbid süperiletken malzemelerde Fermi seviyesi yakınlarında düz band mevcuttur [161,170,171]. Bu düz band Fermi seviyesi durum yoğunluğunda bir pik oluşturur. Bu da bu tür malzemelerin süperiletkenlik özellik olabileceğinin bir göstergesidir. Bu düz band bölüm 5.10.1.'de anlatıldığı gibi $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesi için Brillouin bölgesinin $\Gamma-X$ yönünde bulunduğu anlatılmıştır. Şekil 5.64.'te görüldüğü gibi $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesine benzer olarak düz band $\Gamma-X$ yönünde elde edilmiştir. Fakat bu düz band $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için Fermi seviyesinden 0,45 eV daha aşağıda bulunmuştur. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için düz band Brillouin bölgesinin $P-Z$ yönünde Fermi seviyesine çok

yakındır. Ayrıca Brillouin bölgesinin X–P simetri yönünde de Fermi seviyesine yakın düz band bulunmaktadır. Bu düz bandların tamamı Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu pikine katkıda bulunmaktadır. Elektronik özelliklerin daha iyi anlaşılabilmesi için enerji durum yoğunlukları incelenmelidir. Şekil 5.65. ve Şekil 5.66.’da toplam ve kısmi enerji durum yoğunluğu grafiği verilmiştir. -18,3 eV ile -15,3 eV enerji aralığında bulunan bandlar neredeyse tamamen La 5p orbitalinden kaynaklanmaktadır. Bu enerji bölgesinde N atomunun orbitallerinden de katkı gelmektedir fakat bu katkı ihmal edilebilecek kadar azdır.

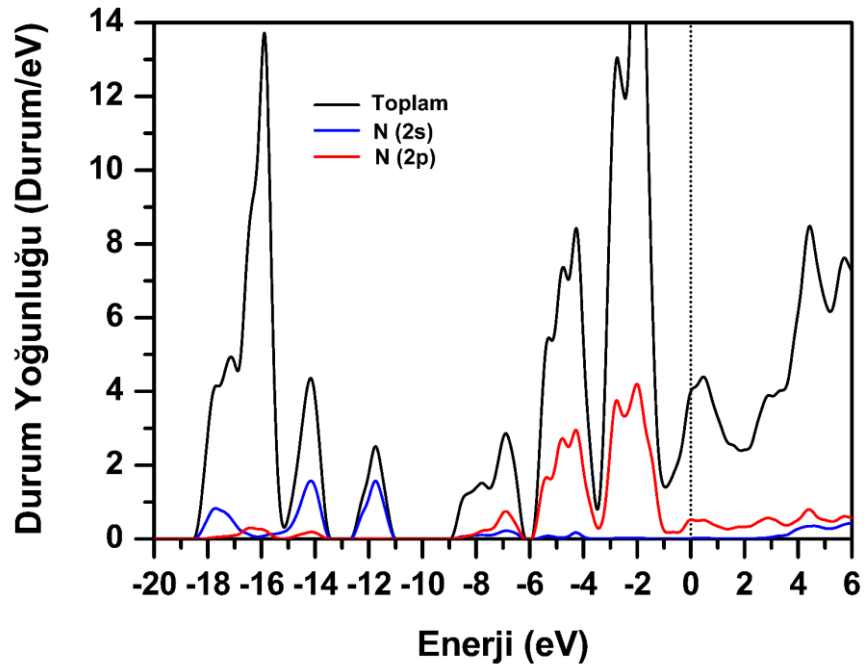
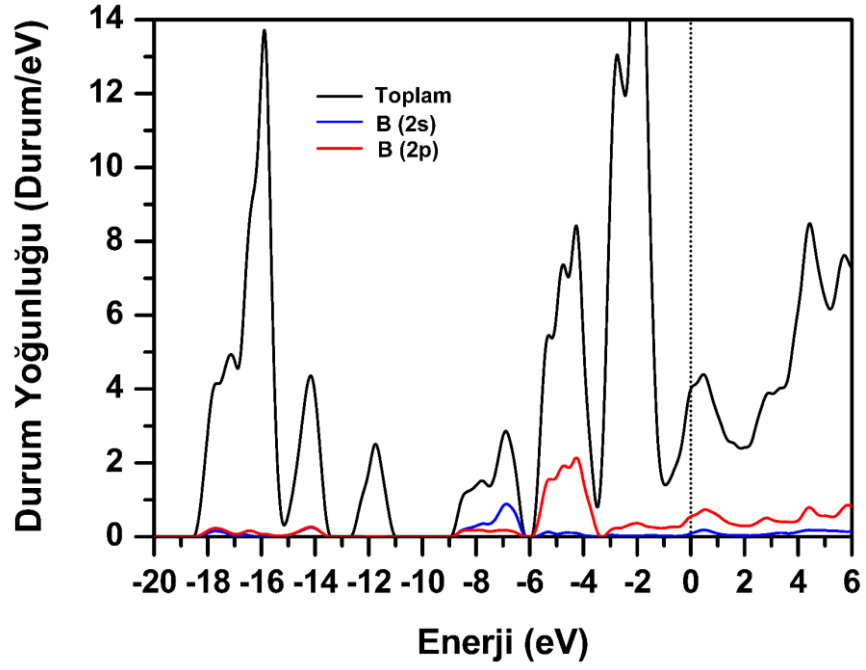


Şekil 5.64. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

-14,0 eV değerinde bulunan pike ana katkı La 5p ve N 2s orbitallerinden kaynaklanmaktadır. -11,7 eV değerindeki pike ana katkı N 2s orbitalinden gelmektedir. -8,8 eV ile -6,2 eV arasında değişen banda ana katkı B ve N atomlarının hibritleşmesinden gelmektedir. Bu durum B ve N atomları arasında kovalent bağ olduğunu göstermektedir. -5,8 eV ile -3,5 eV arasında bulunan bandlara katkı ağır atomların d orbitalleri ile hafif atomların p orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Bu durum La–N atomları ile Ni–B atomları arasında bağ olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.65. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için toplam ve kısmi (La,Ni) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.



Şekil 5.66. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için toplam ve kısmi (B,N) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

-3,5 eV ile -0,9 eV arasında değişen bölgedeki elektronik duruma ana katkı Ni 3d orbitalinden gelmektedir. Ayrıca bu enerji bölgesinde N 2p ile La 5d orbitallerinden de katkı gelmektedir. Bu durum Ni–Ni atomları arasında güçlü bağın varlığını işaret etmektedir. Fermi seviyesi yakınlarında yaklaşık olarak -0,07 eV enerji değerinde bir pik göze çarpmaktadır. Bu pik Brillouin bölgesindeki X–P ve P–Z simetri yönlerindeki Fermi seviyesinin hemen altındaki düz bantlardan kaynaklanmaktadır. Bu pik $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesinde süperiletkenlik olduğunun önemli bir göstergesidir. Çünkü BCS teorisine göre Cooper çiftleri Fermi seviyesine yakın elektronların enerjisinden kaynaklanmaktadır. Denklem 5.2’de verilen McMillian-Hopfield eşitliği $N(E_F)$ ’in artışı ile elektron-fonon etkileşiminin artacağını açıkça göstermektedir. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için $N(E_F)$ değeri 4,12 Durum/eV olarak bulundu. Bulunan bu sonuç Fermi enerjisi durum yoğunluğunu 4,19 Durum/eV olarak bulan Singh ve Pickett tarafından yapılan çalışma ile uyum göstermektedir [74]. Bizim yapmış olduğumuz hesaplamalara göre Fermi enerjisi durum yoğunluğuna katkılar kabaca La atomundan 36%, Ni atomundan 34%, B atomundan 14% ve N atomunun katkısı 16% olarak bulundu. Ayrıca Fermi seviyesi elektronik durum yoğunluğuna ağır atomların d orbitalleri ile hafif atomların p orbitalleri katkıda bulunmaktadır. La 5d, Ni 3d, B 2p ve N 2p orbitallerinin katkıları sırasıyla 33%, 32%, 13% ve 15% olarak bulundu. Bu yüzden $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesinde iletkenlik özellikler La ve Ni atomlarının d orbitallerinden dolayı belirlendiğini söyleyebiliriz. Ayrıca $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesinin de elektronik olarak üç boyutlu karakter gösterdiği söylenebilir.

5.12.3. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesinin titreşim özellikleri

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesinin BCS teorisine göre süperiletkenlik özelliklerinin incelenbilmesi için fonon özelliklerinin incelenmesi gerekir. Titreşim özellikleri tam bir elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanabilmesi için incelenmesi gereken en önemli özelliklerden birisidir. Bu sebepten bu malzeme için fonon yapısı, fonon durum yoğunluğu, Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresi incelenmiştir. Brillouin merkezi-fonon modlarını incelemek malzemelerin kristal dinamiği çalışmaları için çok önemli bilgiler verir. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için

merkezi-fonon modları D_{4h} ($4/mmm$) nokta grubu ile tanımlanır. $La_3Ni_2B_2N_3$ malzemesi için grup teoriye göre optik fonon modları simetrisi

$$\Gamma = 4E_g + B_{1g} + 5E_u + 5A_{2u} + 3A_{1g} \quad (5.4)$$

ifadesi ile tanımlanır. Burada, E_g , B_{1g} ve A_{1g} modları Raman aktif ve E_u ile A_{2u} modları Kızıl-ötesi aktiftir. Dejenere olmuş E modlarında bulunan atomların titreşimleri x-y düzleminindedir. A ve B modlarındaki atomların titreşimleri ise z yönündedir. Tablo 5.31.'de Raman aktif ve Tablo 5.32.'de Kızıl-ötesi aktif optik fonon modlarının frekans değerleri ve elektron-fonon etkileşim parametre değerleri verilmiştir.

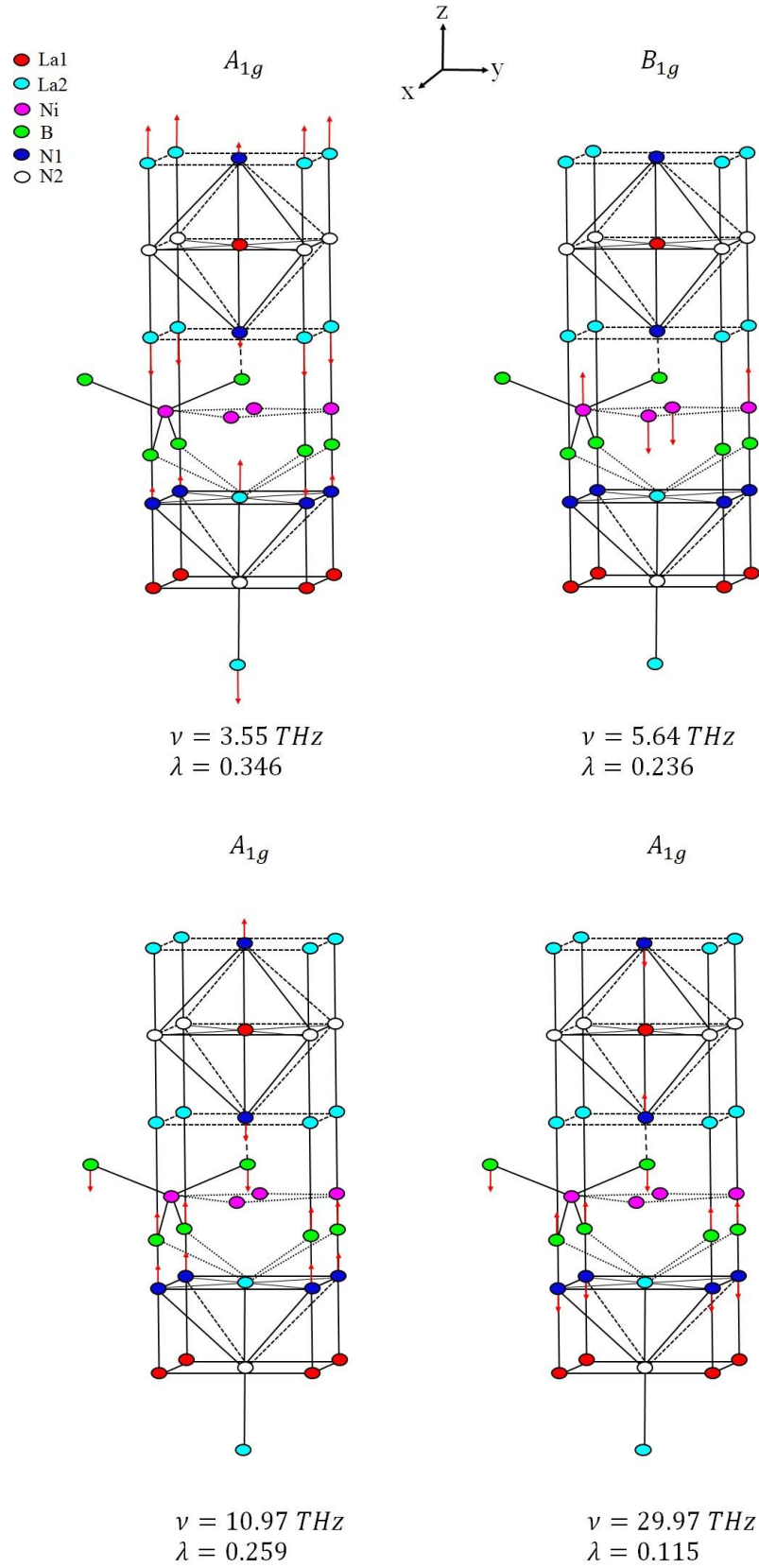
Tablo 5.31. $La_3Ni_2B_2N_3$ malzemesinin Raman aktif optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.

Malzeme	E_g	A_{1g}	B_{1g}	E_g	E_g	A_{1g}	E_g	A_{1g}
$La_3Ni_2B_2N_3$ (v)	2,39	3,55	5,64	6,51	9,54	10,97	13,95	29,97
Deneysel [74] (v)		3,18				9,68		26,86
$La_3Ni_2B_2N_3$ (λ)	0,015	0,346	0,236	0,041	0,040	0,259	0,016	0,115

Tablo 5.32. $La_3Ni_2B_2N_3$ malzemesinin Kızıl-ötesi aktif optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.

Malzeme	E_u	E_u	A_{2u}	A_{2u}	E_u	A_{2u}	E_u	E_u	A_{2u}	A_{2u}
$La_3Ni_2B_2N_3$ (v)	2,59	4,24	4,39	4,87	7,04	8,48	9,43	11,21	11,65	30,56
$La_3Ni_2B_2N_3$ (λ)	0,046	0,004	0,006	0,007	0,006	0,009	0,022	0,062	0,002	0,003

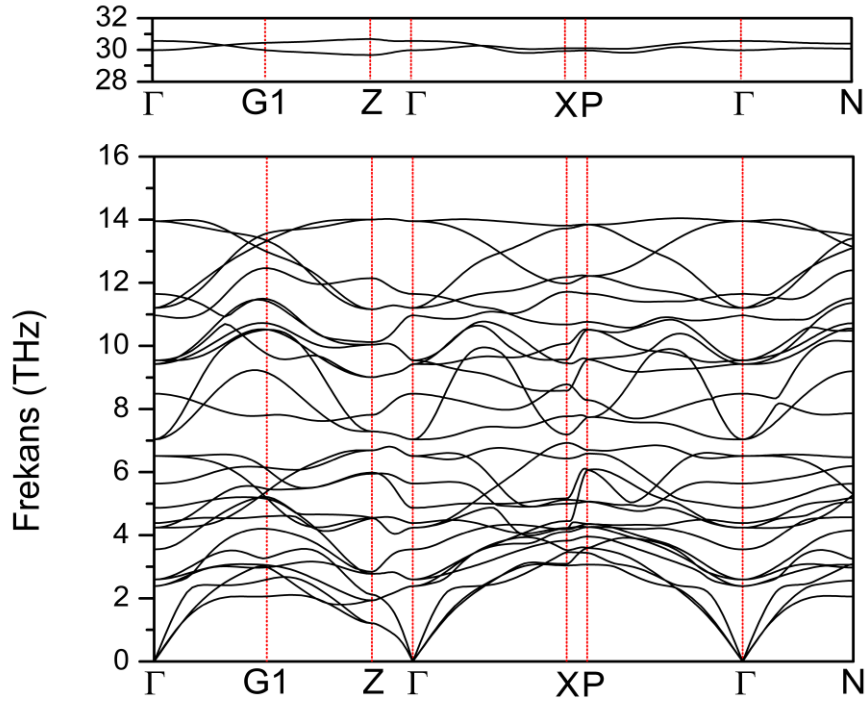
Tablo 5.31.'den görüldüğü gibi A_{1g} modlarının frekanslarını sırasıyla 3,55 THz, 10,97 THz ve 29,97 THz olarak hesapladık. Bu değerler A_{1g} modlarının frekanslarını sırasıyla 3,18 THz, 9,68THz ve 26,86 THz olarak bulan deneysel çalışma ile uyumludur [74].



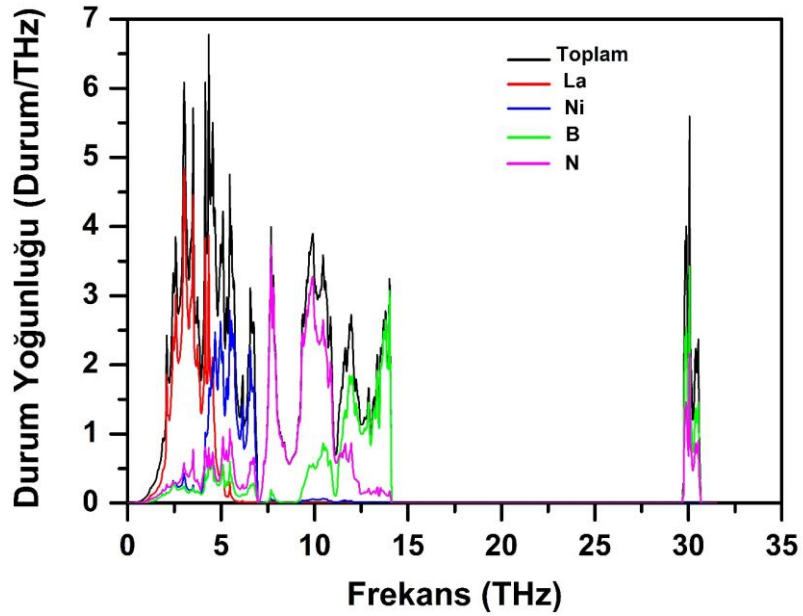
Şekil 5.67. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan üç tane A_{1g} ve bir tane B_{1g} modunun özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.

Ayrıca Tablo 5.31.'den anlaşıldığı gibi elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkı yapan dört mod büyükten küçüğe sırasıyla A_{1g} ($\lambda = 0,346$), A_{1g} ($\lambda = 0,259$), B_{1g} ($\lambda = 0,236$) ve A_{1g} ($\lambda = 0,115$) modlarıdır. Diğer optik fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametresine katkıları çok küçüktür. Şekil 5.67.'de elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı yapan bu dört modun titreşimleri verilmiştir. En düşük frekans değerine sahip A_{1g} modunun titreşimleri incelendiğinde La2 atomlarının birbirlerine zıt olarak z yönünde titreştiği görülmektedir. Bu optik fonon modu elektron-fonon etkileşimine en büyük katkıyı yapmaktadır. Bu beklenen bir durumdur, çünkü; $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesinde $N(E_F)$ değerine en büyük katkı La atomlarından gelmektedir. Şekil 5.67.'de B_{1g} optik fonon modunun titreşimleri incelendiğinde sadece Ni atomları titreşmektedir. Ni atomları z yönünde birbirlerine zıt olarak hareket etmektedir. Ni atomlarının titreşmesinden dolayı NiB_4 tabakasında bulunan tetrahedral bağ açısı değişmektedir. Bu da Ni ve B atomlarının elektronik durumlarının üst üste binmesine sebep olur. Bu yüzden B_{1g} optik fonon modunun elektron-fonon etkileşim parametresi yüksektir. Düşük frekanslı A_{1g} fonon modu haricinde kalan diğer iki A_{1g} fonon modlarında bu malzemenin bileşenleri arasındaki hafif olan atomlar titreşmektedir. Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönünde hesapladığımız fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunluğu eğrisi Şekil 5.68.'de birlikte verilmiştir. Tüm fonon modları pozitif frekanslara sahip olduğundan $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi de BCT yapıda dinamik olarak kararlı haldedir. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi her bir birim hücrede on atom içerdiğinden toplamda otuz adet fonon modu vardır. Bunlardan üçü akustik diğer yirmi yedi tanesi ise optik moddur. Şekil 5.68.a.'da görüldüğü gibi fonon dağılım eğrisi üç açık bölgeye ayrılmıştır. Bu üç bölge 0-7,0 THz frekans aralığında değişen düşük frekans bölgesi (LFR) ile 7,0-14,0 THz arasında değişen orta frekans bölgesi (IFR) ve 29,7-30,7 THz arasında değişen yüksek frekans (HFR) bölgesidir. LFR bölgesinde üç akustik fonon modu ile on iki optik fonon modu olmak üzere toplam on beş fonon modu bulunmaktadır. IFR bölgesi on üç optik fonon modu içermektedir. HFR bölgesinde ise geriye kalan iki optik fonon modu bulunmaktadır. LFR ve IFR bölgesindeki bütün modlar değişkenlik göstermektedir. HFR bölgesindeki optik fonon modları diğer bölgelerde kalan optik fonon modlarına göre daha az değişim göstermektedir.

a-)



b-)



Şekil 5.68. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi

Fonon dağılım eğrisini daha iyi anlayabilmek için fonon durum yoğunluğu incelenmelidir. Şekil 5.68.b.'de $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için hesaplanan fonon durum

yoğunluğu eğrisi bulunmaktadır. 4,0 THz frekans değerinin aşağısında La atomunun titreşimi baskındır. Diğer atomlardan gelen katkı bu bölgede azdır. Fakat La atomları 6,0 THz değerindeki frekans değerinin üzerinde katkıda bulunmamaktadır. Bunun sebebi La atomunun kütesinin bu malzemedeki diğer atomların kütesinden büyük olmasıdır. 4,4 THz ile 7,0 THz arasında değişen frekans bölgesinde ana katkı Ni atomlarından kaynaklanmaktadır. Bu frekans bölgesinde diğer atomlardan gelen katkı küçüktür. 7,0 THz frekans değerinden büyük frekanslarda Ni atomunun titreşimleri neredeyse kaybolmaktadır. B ve N atomlarının titreşimleri daha yüksek frekanslarda çıkmıştır. Bunun sebebi B ve N atomlarının kütlesi diğer atomlarla kıyaslandığında küçük olmasıdır. Özellikle 7,0 THz ile 11,0 THz arasında değişen frekanslarda N atomunun katkısı yüksektir. 11,0 THz ile 14,6 THz arasında değişen frekans bölgesinde ana katkı B atomundan gelirken, N atomunun katkısı bu frekans bölgesinde azdır. Son olarak 14,6 THz değerinden yüksek olan frekans bölgesinde titreşimler B ve N atomlarının hibritleşmesinden kaynaklanmaktadır.

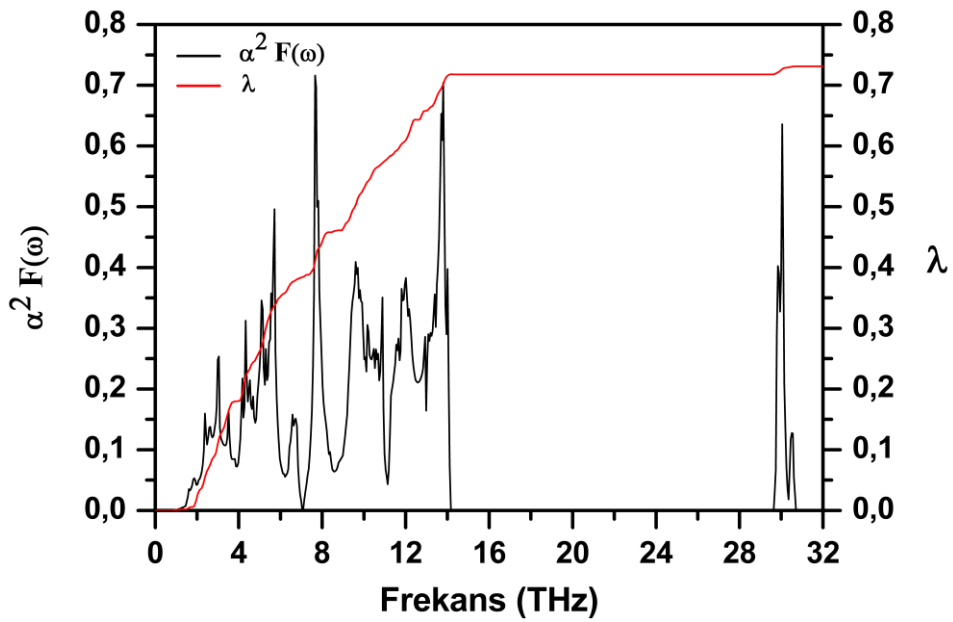
5.12.4. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesinin süperiletkenlik özellikleri

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için elde ettiğimiz elektron-fonon etkileşim parametre değeri 0,73 olarak bulundu. Bu parametre orta güçlükte bir elektron-fonon etkileşimi olduğunu göstermektedir. LFR, IFR ve HFR bölgesindeki her bir fonon modlarının elektron-fonon etkileşimine katkıları sırasıyla 53%, 45% ve 2% olarak bulundu. Bu yüzden elektron-fonon etkileşimine en büyük katkı LFR bölgesindeki fononlardan kaynaklanmaktadır. Bu sonuç elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı La ve Ni atomlarının titreşiminden kaynaklandığını göstermektedir. B ve N atomlarının elektron-fonon etkileşim parametresine katkıları düşüktür. Fakat B ve N atomlarının elektronik durum yoğunluğuna katkıları büyüktür. Özellikle B ve N atomlarının titreşmesinden kaynaklanan yüksek frekans bölgesinde elektron-fonon etkileşim parametresine katkı %2'dir. Bu atomların elektron-fonon etkileşimine küçük katkı yapmalarının sebebi yüksek frekans bölgesinde olmalarından dolayıdır. Çünkü McMillan-Hopfield denkleminde göre ($\lambda = \frac{N(E_F) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}$) yüksek frekans değeri elektron-fonon etkileşimini azaltır. Sonuç olarak elektron-fonon etkileşimine LFR ve IFR

bölgesindeki atomların katkısı daha fazladır. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için hesaplanan teorik $N(E_F)$, elektron-fonon etkileşim parametresi (λ), ortalama logaritmik frekansı (ω_{ln}), spesifik özgül ısı katsayısı (γ), süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değerleri Tablo 5.33.'te verilmiştir.

Tablo 5.33. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için elde edilmiş değerler; $N(E_F)$, Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; ω_{ln} , ortalama logaritmik frekansı; T_c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını; γ , spesifik özgül ısı katsayısını göstermektedir.

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	λ	ω_{ln} (K)	γ ($\frac{mJ}{mol.K^2}$)	T_c (K)
Bu Çalışma [186]	4,12	0,73	301	16,75	11,6
Deneysel [76]					12,0
Deneysel [187]					11,7



Şekil 5.69. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi

Tablo 5.33.'ten görüldüğü gibi hesaplamalarımızda bulduğumuz teorik T_c değeri ile deneysel T_c değerleri birbiriyle uyumludur. Elektron-fonon etkileşim parametresinin

hesaplanmasından sonra Eliashberg spektral fonksiyonunu kullandık ve elde ettiğimiz dağılımları Şekil 5.69.'da gösterdik. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ malzemesi için LFR bölgesinde bulunan fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametresine katkısı %53 olarak bulundu. IFR bölgesinde bulunan fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametresine katkısı ise %45'tir. Buna göre elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı düşük ve orta frekanslı modlardan gelmekte olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

5.13. Bi_2Pd Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

5.13.1. Bi_2Pd malzemesinin yapısal özellikleri

Bi_2Pd malzemesi için yapmış olduğumuz yapısal hesaplamalarımız sonucu bu malzemenin kristal yapısı BCT yapı ve $I4/mmm$ uzay grubuna sahip olan CaC_2 kristal yapısına benzer olarak kristalleştiği bulundu. Bu kristal yapıda iki Bi atomu $4e(0, 0, z_{Bi})$ ve $(0, 0, -z_{Bi})$ pozisyonlarında ve bir Pd atomu $2a(0, 0, 0)$ pozisyonunda oturmaktadır. Burada z_{Bi} iç parametre olarak tanımlanır ve birim hücredeki Bi atomlarının konumuna göre belirlenir. Bu yüzden Bi_2Pd malzemesinin kristal yapısı a , c ve iç parametre (z_{Bi}) ile belirlenir. Yapısal hesaplamalarımız sonucunda Bi_2Pd malzemesi için elde etmiş olduğumuz kristal yapı Şekil 5.70.a.'da ve Enerji-Hacim grafiği Şekil 5.70.b.'de verilmiştir. Bi_2Pd kristal yapısı incelendiğinde kare Bi tabakası ile Pd atomunun ...Pd/Bi/Bi/Pd... biçiminde z yönünde düzenli olarak tabaka halinde üst üste bir araya gelmesinden oluşmaktadır. *Ab initio* hesaplamalarımızın ilk aşamasında minimum enerji durumuna karşılık gelen örgü parametreleri belirlendi. Bu hesabı yapabilmek için Zhuravlev tarafından deneysel olarak belirlenmiş örgü parametrelerinden başlayarak [79], bu değerler yukarısında ve aşağısındaki hacim değerleri için minimum enerjiler belirlendi. Belirlenmiş olduğumuz hacme karşılık gelen enerjiler bir grafik haline getirildi ve Şekil 5.70.b.'de bu grafik verilmiştir. Enerji-Hacim grafiği Murnaghan eşitliğine göre fit edilerek malzemenin örgü parametreleri ile Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevleri belirlendi. Bu hesaplama sonucu bu malzeme için örgü parametrelerini $a = b = 3,428 \text{ \AA}$, $c = 13,239 \text{ \AA}$ ve iç parametre değerini kristal koordinatlar cinsinden $z_{Bi} =$

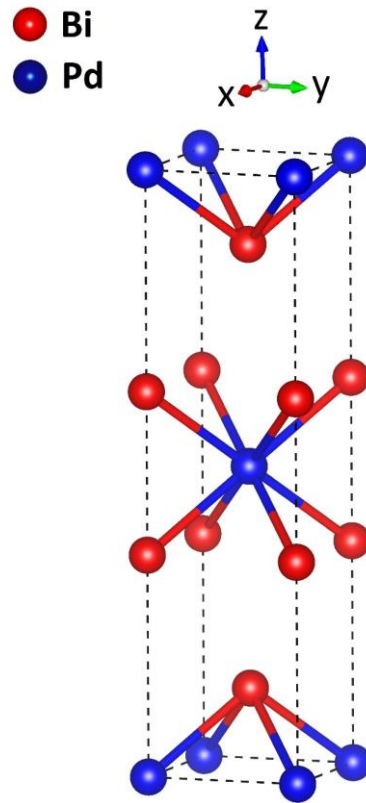
0,3654 olarak belirledik. Bu değerler Zhuravlev tarafından deneysel olarak belirlenen $a = b = 3,362 \text{ \AA}$, $c = 12,983 \text{ \AA}$ ve $z_{Bi} = 0,363$ değerleri ile uyumludur [79]. Ayrıca Bi_2Pd malzemesi için Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevleri sırasıyla 47,9 GPa ve 8,24 olarak hesaplandı. Bulk modülü ve birinci türev değerleri daha önce teorik veya deneysel olarak hesaplanmamıştır.

Tablo 5.34. Bi_2Pd malzemesi için hesaplanan yapısal değerler ve bu değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması.

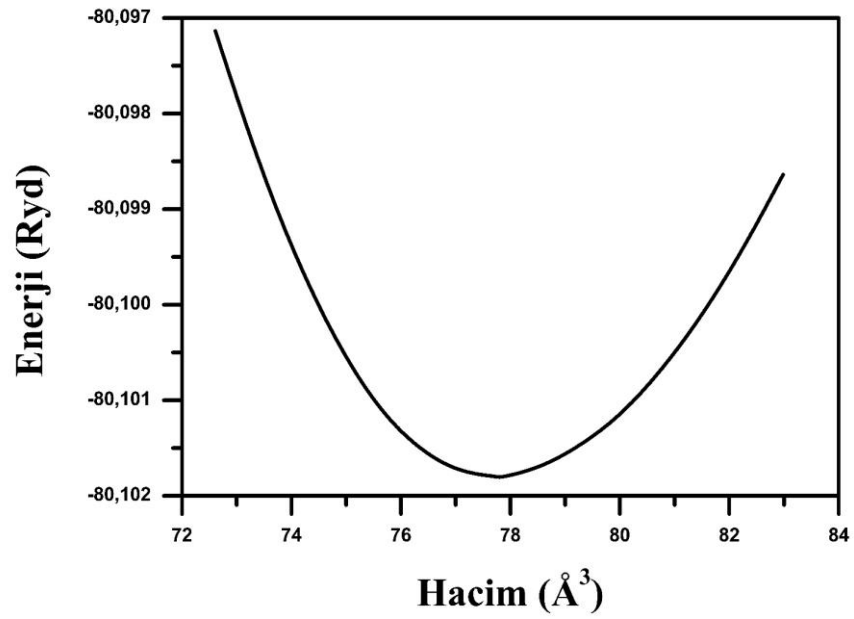
	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	z_{Bi}	$d_{\text{Bi-Pd}}$ (Å)	B(GPa)	B'
Bu Çalışma [188]	3,428	13,239	77,79	0,3654	3,008	47,9	8,24
Deneysel [78]	3,370	12,960	73,59				
Deneysel [79]	3,362	12,983	73,37	0,363	2,966		
GGA [80]	3,414	13,035	75,96	0,361	3,011		

Bu malzeme için hesaplanan yapısal hesaplamalar sonucu elde edilen örgü parametreleri (a ve c), iç parametre (z_{Bi}), Bi ve Pd atomları arasındaki en yakın mesafe ($d_{\text{Bi-Pd}}$), Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türev değerleri ve bu değerlerin daha önceden hesaplanmış olan deneysel ve teorik sonuçlarla kıyaslanması Tablo 5.34.'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla genelde uyum içerisindedir. Özellikle kristal örgü parametreleri a ve c değerleri son yıllarda ölçülen değerlerden sırasıyla %1,7 ve %2,0 kadar farklılık göstermektedir. Hesaplamamız sonucu elde ettiğimiz iç parametre değeri (0,3654) deneysel sonuç (0,3630) ile neredeyse aynıdır [79]. Hesaplamamız sonucu Bi-Pd bağ uzunluğunu $3,008 \text{ \AA}$ olarak hesapladık. Bulduğumuz bu sonuç Bi ve Pd atomlarının kovalent yarıçapları toplamı olan $2,870 \text{ \AA}$ değerinden daha büyüktür. Bu sonuç Bizmut ve paladyum arasındaki kovalent bağın yanında metalik bağında var olduğunu göstermektedir.

a-)



b-)

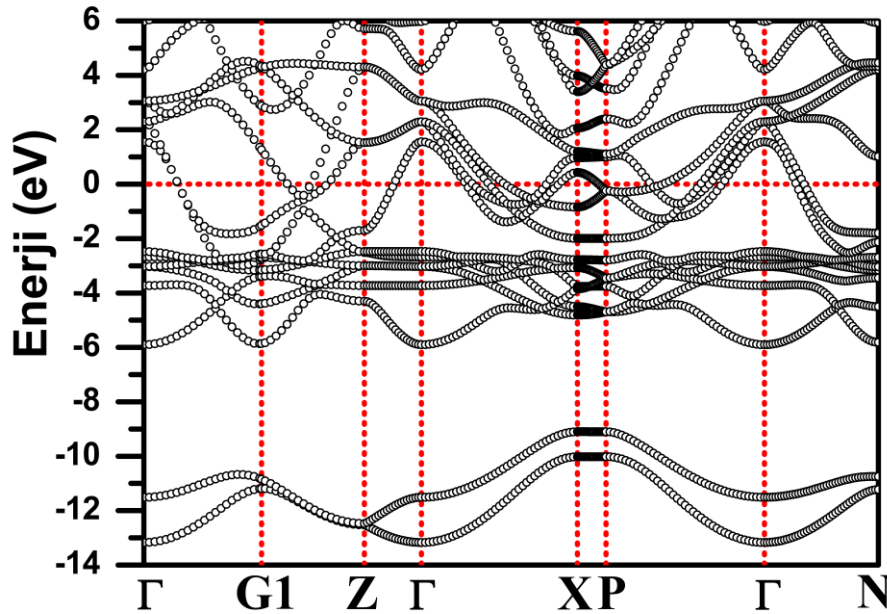


Şekil 5.70. Bi₂Pd malzemesi için a-) kristal yapının gösterimi b-) hesaplamalar sonucu elde edilen Enerji-Hacim grafiği

Ayrıca Bi₂Pd malzemesinin bileşenlerinin arasındaki elektronegatiflikten dolayı iyonik karakterin varlığıda söylenebilir. Bu sebepten dolayı Bi₂Pd malzemesi için toplamda iyonik, kovalent ve metalik bağların üçü birlikte bulunmaktadır.

5.13.2. Bi₂Pd malzemesinin elektronik özellikleri

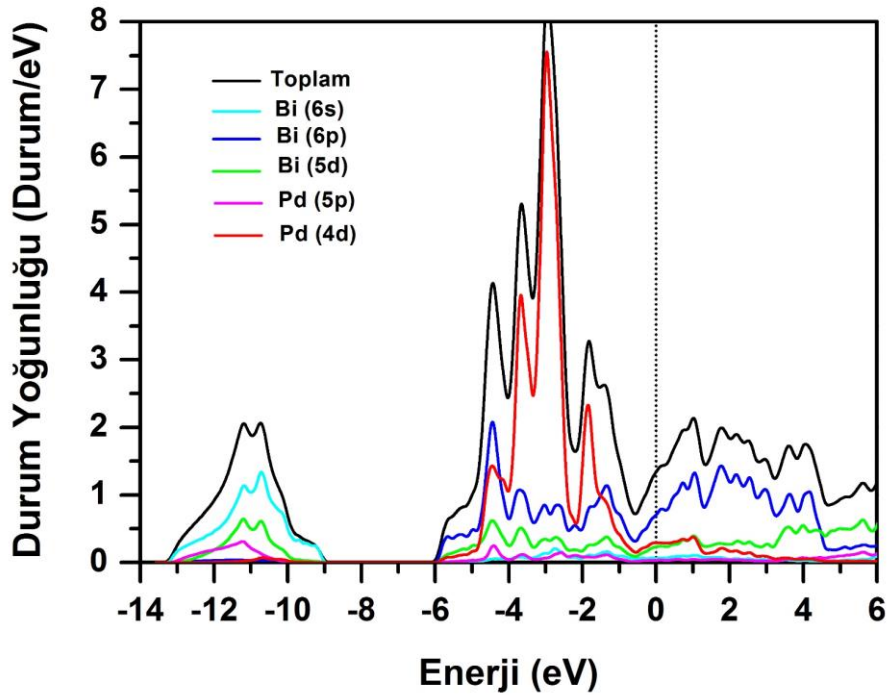
Bi₂Pd malzemesi için elektronik band yapısı hesaplamaları sonucunda elde edilmiş olan elektronik enerji band yapısı Şekil 5.71.'de verildiği gibi elde edilmiştir. Fermi enerji seviyesi diğer incelenen malzemelerde olduğu gibi sıfır olarak seçilmiştir ve yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Hesaplamalarımız sonucunda elde ettiğimiz elektronik band yapısı Shein ve Ivanovskii tarafından yapılan çalışma ile genel olarak uyumludur [80].



Şekil 5.71. Bi₂Pd malzemesi için yüksek simetri boyunca elektronik enerji band yapısı. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

Şekil 5.71.'de verilmiş olan elektronik band yapısı Fermi seviyesi yakınlarında detaylı olarak incelendiğinde Fermi seviyesini kesen bazı bandlar bulunmaktadır. Bu durum

Bi_2Pd malzemesinin metalik özellik gösterdiğinin bir kanıtıdır. Elektronik band yapısının daha iyi anlaşılabilmesi için elektronik durum yoğunluğu incelenmelidir. Bi_2Pd malzemesi için, Şekil 5.72.'de hesaplamalarımız sonucu elde edilen elektronik durum yoğunluğu eğrisi verilmiştir. Şekil 5.72. detaylı olarak incelendiğinde, elektronik band yapısının -13,1 eV ile -8,9 eV arasında değişen iki banda en büyük katkının Bi 6s orbitalinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Bu iki banda Bi 5d ve Pd 5p orbitallerinden de katkılar gelmektedir. Bu iki band ile -6,0 eV değerinden Fermi seviyesine kadar uzanan ana valans band bölgesi 2,9 eV değerinde bir boşlukla ayrılmıştır. Yaklaşık olarak -4,4 eV civarında bulunan pike en büyük katkı Bi 6p ile Pd 4d orbitallerinin hibritleşmesinden gelmektedir. Bu durum Bi ve Pd atomları arasında güçlü kovalent etkileşim olduğunun göstergesidir.



Şekil 5.72. Bi_2Pd malzemesi için toplam (siyah) ve kısmi (renkli) elektronik durum yoğunluğu. Fermi enerjisi 0 eV olarak alınmıştır.

-4,0 eV ile -2,1 eV enerji aralığında bulunan bandlara ana katkı Pd 4d orbitalinden gelmektedir. Bu bölgede Bi atomunun 6p, 5d orbitallerinden ve Pd 5p orbitalinden de katkılar gelmektedir. -1,7 eV civarında bulunan pike ana katkı Pd 4d ve Bi 6p

orbitallerinin hibritleşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu pike Bi 5d, Bi 6s ve Pd 5p orbitalerinden de küçük katkılar gelmektedir. McMillan-Hopfield eşitliğine göre büyük $N(E_F)$ değeri büyük elektron-fonon etkileşim (λ) parametresine yol açar. Elektronik durum yoğunluğu hesaplamalarımız sonucu, Bi₂Pd malzemesi için Fermi seviyesi durum yoğunluğu ($N(E_F)$) 1,34 Durum/eV olarak hesaplanmıştır. Bulmuş olduğumuz elektronik durum yoğunluğu değeri Shein ve Ivanovskii tarafından yapılan çalışmada buldukları 0,86 Durum/eV değerinden biraz büyüktür [80]. Elektronik durum yoğunluğuna Bi ve Pd atomlarının elektronik durumları sırasıyla %75 ve %25 olarak hesaplandı. Özellikle elektronik durum yoğunluğuna Bi 6p, Pd 4d ve Bi 5d orbitallerinin tek başlarına katkıları sırasıyla %54, %22 ve %17 olarak belirledik. Bi₂Pd malzemesi için Bi 6p orbitalinin elektronik durum yoğunluğuna çok yüksek katkı yapmasından dolayı bu malzemenin süperiletkenlik özelliklerini belirlemede Bi 6p orbitalinin güçlü bir etkisi olduğu söylenebilir. Çünkü BCS teorisine göre Cooper çiftleri Fermi seviyesine yakın enerjili elektronlar tarafından oluşur. Ayrıca McMillan eşitliği de yüksek elektronik durum yoğunluğunun yüksek elektron-fonon etkileşimine sebep olacağını gösterir.

5.13.3. Bi₂Pd malzemesi için elektron-fonon etkileşimi

Bi₂Pd malzemesi için grup teoriye göre optik fonon modları simetrisi

$$\Gamma = E_g + E_u + A_{1g} + A_{2u} \quad (5.5)$$

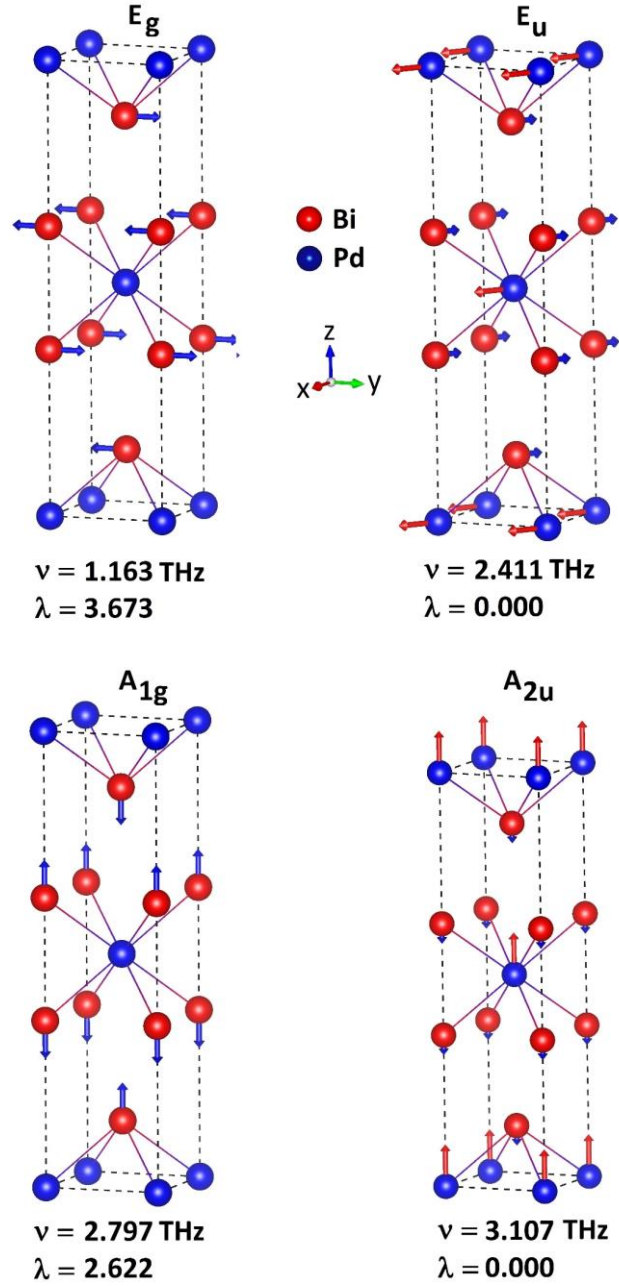
eşitliği ile ifade edilir. Burada; E_g ve A_{1g} modları Raman aktif ve E_u ile A_{2u} modları Kızıl-ötesi aktiftir. Dejenere olmuş E modlarında bulunan atomların titreşimleri x-y düzleminindedir. A ve B modlarındaki atomların titreşimleri ise z yönündedir.

Tablo 5.35. Bi₂Pd malzemesinin optik modlara ait frekans (THz) değerleri ve onlara karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametresi değerleri.

Malzeme	E_g	E_u	A_{1g}	A_{2u}
Bi ₂ Pd (v)	1,163	2,411	2,797	3,107
Bi ₂ Pd (λ)	3,673	0,000	2,622	0,000

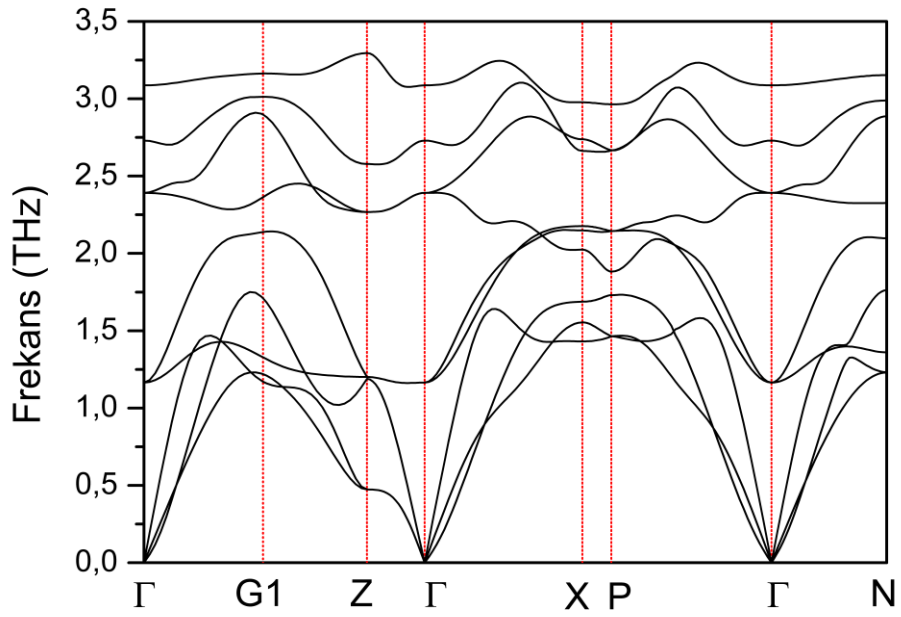
Tablo 5.35.'te Brillouin merkezi-fonon modlarının frekans değerleri ve elektron-fonon etkileşim parametre değerleri verilmiştir. Şekil 5.73.'te E_g , E_u , A_{1g} ve A_{2u} modlarının titreşimleri verilmiştir. En düşük frekansa sahip optik fonon modu olan E_g modunun titreşimleri incelenirse sadece Bi atomları birbirlerine zıt olarak x-y düzleminde titreşim göstermektedir. 2,411 THz frekansa sahip E_u modunun titreşimleri incelendiğinde Bi ve Pd atomlarının birbirlerine zıt olarak titreşmektedir. Bu modda Pd atomlarının titreşimi Bi atomlarının titreşiminden daha büyüktür. 2,797 THz frekansa sahip olan A_{1g} modunun titreşimleri incelendiğinde Bi atomlarının birbirlerine karşılıklı olarak z yönünde titreştiği görülmektedir. Son olarak en yüksek frekansa sahip olan A_{2u} fonon modunda Bi ve Pd atomları birbirlerine karşılıklı olarak z yönünde titreşmektedir. A_{2u} fonon modunda da Pd atomlarının titreşimleri Bi atomlarının titreşimlerine kıyasla daha büyüktür. Şekil 5.73.'ten açıkça görüldüğü gibi yalnızca Bi atomunun titreşimleri ile ilgili olan E_g ve A_{1g} fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametreleri çok yüksektir. Pd atomlarının titreşimlerinin yüksek olduğu E_u ve A_{2u} fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametreleri sıfır çıkmıştır. Bu beklenen bir durumdur çünkü Fermi seviyesi durum yoğunluğuna Bi atomlarının elektronik durumları daha yüksek katkı yapmaktadır. Şekil 5.74.a.'da indirgenmiş Brillouin bölgesinde seçmiş ve yüksek simetri yönünde hesaplanmış olduğumuz fonon yapısı verilmiştir. Sharma ve arkadaşlarının [81] yapmış olduğu çalışmalardan farklı olarak, Bi₂Pd malzemesi için tüm fonon modlarını pozitif olarak belirledik. Bu durum bu malzemenin de BCT yapıda dinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Fonon dağılım eğrisinden açıkça görüldüğü gibi, bu tez kapsamında incelenen diğer malzemelerden farklı olarak fonon modları arasında herhangi bir boşluk bulunmamaktadır. Yani Bi₂Pd malzemesinin fonon dağılımı tek bir bölge içerisinde dağılım göstermiştir. Fonon dağılım eğrisinin özelliklerini daha iyi

anlayabilmek için toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu eğrisini detaylı olarak inceledik ve elde ettiğimiz sonuçları Şekil 5.74.b.'de grafik halinde verdik.

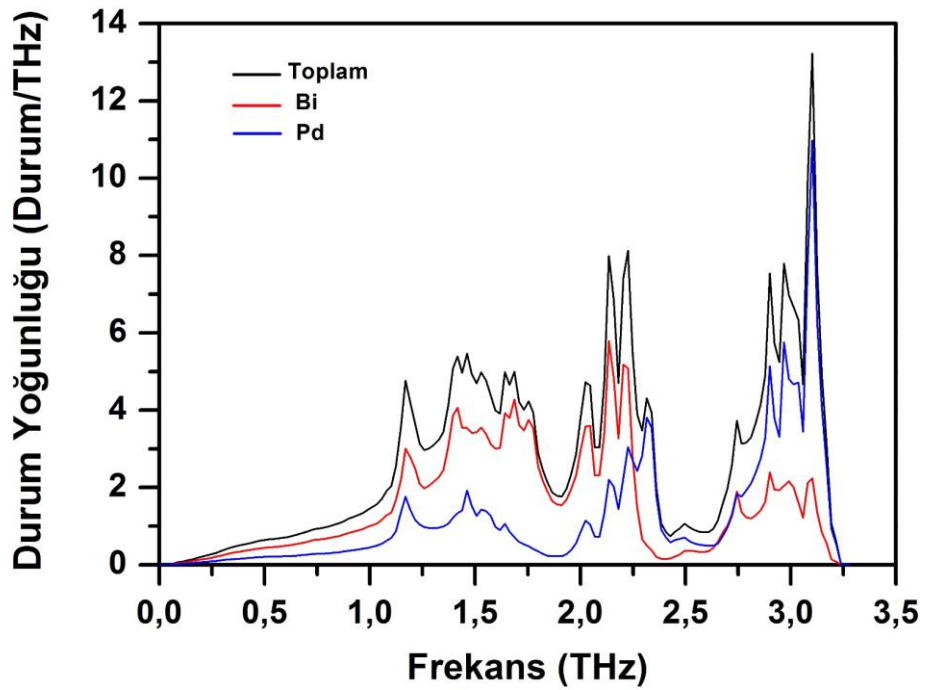


Şekil 5.73. Bi₂Pd malzemesi için elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkıyı yapan E_g, E_u, A_{1g} ve A_{2u} modlarının özvektörler ile atomik yer değiştirmelerin gösterimi.

a-)

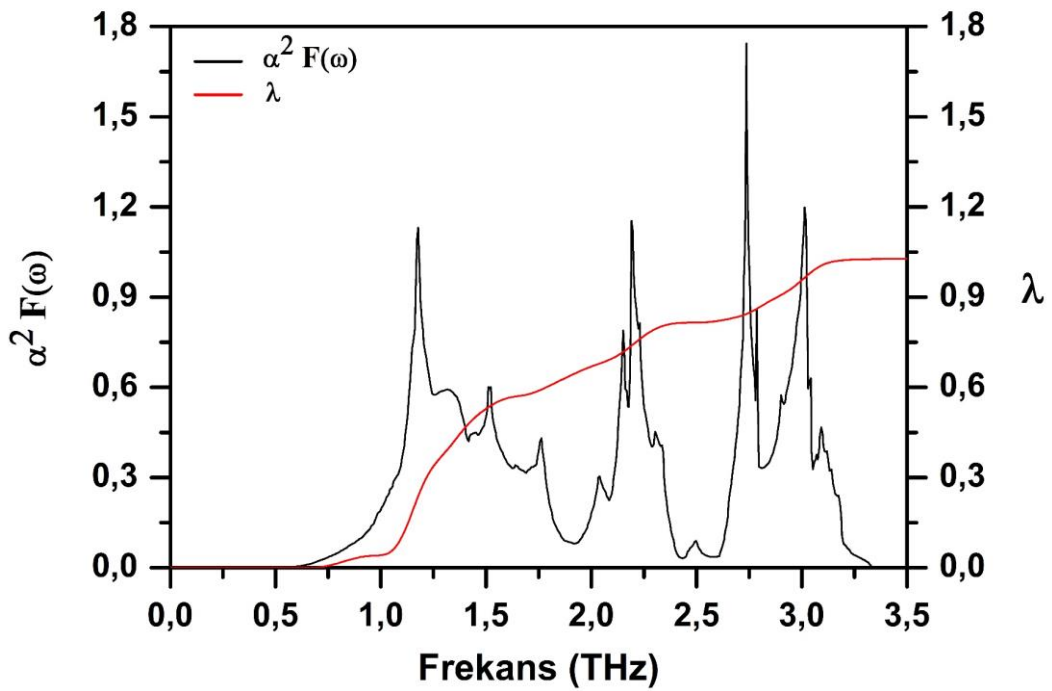


b-)



Şekil 5.74. Bi₂Pd malzemesi için a-) fonon modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi b-) fonon durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi

Şekil 5.74.b. detaylı olarak incelendiğinde Bi ve Pd atomları tüm frekans bölgesinde titreşim gösterdiği görülmektedir. 2,5 THz bölgesinin altında daha yüksek katkıyı Bi atomları yaparken 2,5 THz değerinden yüksek frekans bölgesinde Pd atomlarının katkısı daha büyüktür. Bu beklenen bir durumdur çünkü Bi atomunun kütlesi Pd atomunun kütlesinden daha büyüktür. Elektron-fonon etkileşiminin hangi frekanslarda etkin olduğunu belirleyebilmek için Eliashberg spektral fonksiyonunu hesapladık. Elde ettiğimiz sonuçları Şekil 5.75.'te grafik halinde verdik.



Şekil 5.75. Bi₂Pd malzemesi için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi

Eliashberg spektral fonksiyonundan ($\alpha^2 F(\omega)$) faydalanılarak elektron-fonon etkileşim parametresini 1,03 olarak belirledik. Bu değer Bi₂Pd malzemesinde güçlü elektron-fonon etkileşimi olduğunu göstermektedir. 2,5 THz değerinin altındaki titreşimlerin elektron-fonon etkileşim parametresine katkısı %77 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçtan yararlanılarak Bi atomları ile ilgili titreşimlerin daha önemli olduğunu söyleyebiliriz. Çünkü 2,5 THz bölgesinin altında Bi atomlarının titreşimleri daha baskındır. Ayrıca elektronik durum yoğunluğuna Bi atomlarının katkısı Pd atomlarının katkısı ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Allen-Dynes

modifiyeli McMillian eşitliğinden yararlanılarak bu malzemenin sűperiletkenlik geçiş sıcaklığı 5,5 K olarak belirlendi. Bu değer Imai ve arakadaşlarının sűperiletkenlik geçiş sıcaklığını 5,4 K olarak belirledikleri deneysel çalışma ile çok iyi uyumludur [78].

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışmasında BaNi_2P_2 , BaRh_2P_2 , BaIr_2P_2 , LiCu_2P_2 , SrPd_2Ge_2 , SrPd_2As_2 , CaPd_2Ge_2 , CaPd_2As_2 , $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ ve Bi_2Pd kristallerinin yapısal ve elektronik özellikleri DFT'nin GGA ve *ab-initio* düzlem dalga pseudopotansiyel metotları kullanılarak incelendi. İncelemelerde düzlem dalga ve pseudopotansiyel teorilerini baz alan QUANTUM ESPRESSO [6] programı kullanılırken; Perdew-Burke-Ernzerhof tarafından parametrize edilmiş GGA [2] yaklaşımı değiş-tokuş ve korelasyon etkileşimlerini incelemek için kullanılmıştır. Bu tez kapsamında incelenmiş olan $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$, BaNi_2P_2 , BaRh_2P_2 , BaIr_2P_2 , LiCu_2P_2 , SrPd_2Ge_2 , SrPd_2As_2 , CaPd_2Ge_2 , CaPd_2As_2 ve Bi_2Pd malzemeleri için yapısal hesaplamalar sonucunda elde edilen yapısal değerler daha önceki deneysel ve teorik değerler ile karşılaştırıldı. Yapısal hesaplamalarımız sonucu elde ettiğimiz sonuçlar teorik ve deneysel sonuçlarla genel olarak çok iyi bir uyum göstermektedir. Bu durum bize kullandığımız metodun ideal olduğunu göstermektedir. Elektronik yapı incelemelerinde tez kapsamında incelenmiş olan malzemelerin enerji bandlarının c-ekseni boyunca dağılımları göz önüne alınarak iki boyutludan çok üç boyutlu karakter gösterdikleri söylenebilir.

Tezin devamında lineer tepki metodu ile tez kapsamında incelenmiş olan kristallerin titreşim özellikleri araştırıldı. Bu tezin ana amacı çalışılan süperiletkenlerde, süperiletkenliğin kaynağının belirlenmesidir. Bu nedenle bu tezde çalışılan BaNi_2P_2 , BaRh_2P_2 , BaIr_2P_2 , LiCu_2P_2 , SrPd_2Ge_2 , SrPd_2As_2 , CaPd_2Ge_2 , CaPd_2As_2 , $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ ve Bi_2Pd malzemelerinin elektron-fonon etkileşimi detaylı bir şekilde incelendi ve süperiletkenlik parametreleri; Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu ($N(E_F)$), Eliashberg spektral fonksiyonu ($\alpha^2F(\omega)$), elektron-fonon etkileşme parametresi (λ) ve elektronik özgül ısı katsayısı (γ) tayin edildi. Hesaplamalarımız sonucu ThCr_2Si_2 yapıya benzer olarak kristalleşen SrPd_2Ge_2 , SrPd_2As_2 , CaPd_2As_2 ,

CaPd₂Ge₂, BaNi₂P₂, BaRh₂P₂, BaIr₂P₂ ve LiCu₂P₂ malzemeleri için elektron-fonon etkileşim parametrelerini (λ) sırasıyla 0,74, 0,66, 0,72, 0,66, 0,61, 0,55, 0,43 ve 0,22 olarak bulduk. Hesaplamış olduğumuz elektron-fonon etkileşim parametreleri ve logaritmik ortalama fonon frekans (ω_{ln}) değerlerini kullanarak süperiletkenlik geçiş sıcaklıklarını (T_c) sırasıyla 3,20 K, 2,05 K, 2,48 K, 1,69 K, 2,80 K, 0,70 K 1,97 K ve 0 K olarak belirledik. LuNi₂B₂C ve LuNi₂B₂C yapıya benzer olarak kristalleşen ScNi₂B₂C malzemeleri için ise elektron-fonon etkileşim parametreleri sırasıyla 0,83 ve 0,93 olarak bulundu. Süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları ise sırasıyla 15,94 K ve 16,28 K olarak belirlendi. Son olarak bu tezde incelenmiş olan La₃Ni₂B₂N₃ ve Bi₂Pd malzemeleri için süperiletkenlik geçiş sıcaklıklarını 11,6 K ve 5,50 K olarak belirledik. Süperiletkenlik için elde edilen sonuçlar, mevcut deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Bu tezde incelenmiş olan malzemelerden sadece LiCu₂P₂ malzemesinde süperiletkenliğe rastlanmamıştır. Bizim bulmuş olduğumuz bu sonuç Han ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu deneysel çalışma ile uyum halindedir [46]. Diğer malzemeler için bulunmuş olan süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları da daha önce yapılmış olan deneysel çalışmalarla çok iyi uyumludur. Ayrıca incelenmiş olan bütün malzemeler için elektron-fonon etkileşimine en büyük katkılar düşük frekanslı modlardan kaynaklandığı bulundu.

KAYNAKLAR

- [1] Onnes, H.K., Further experiments with liquid helium. Proceedings of the Knaw, 13, 1910-1911, 1911.
- [2] Meissner, W., Ochsenfeld, R., Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. Die Naturwissenschaften, 21, 787-788, 1933.
- [3] London, F., London, H., The Electromagnetic Equations of the Supraconductor. Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences, 149, 71-88, 1935.
- [4] Ginzburg, V., On the theory of superconductivity. Zh. eksper. teor. Fiz., 20, 1064-1082, 1950.
- [5] Bardeen, J., Cooper, L.N., Schrieffer, J.R., Microscopic theory of superconductivity. Physical Review, 106, 162-164, 1957.
- [6] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., De Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Umari, P., Wentzcovitch, R.M., QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of Physics Condensed Matter, 21, 395502, 2009.
- [7] Hull, G.W., Wernick, J.H., Geballe, T.H., Waszczak, J.V., Bernardini, J.E., Superconductivity in the ternary intermetallics YbPd₂Ge₂, LaPd₂Ge₂, and LaPt₂Ge₂. Physical Review B, 24, 6715-6718, 1981.
- [8] Jeitschko, W., Glaum, R., Boonk, L., Superconducting LaRu₂P₂ and other alkaline earth and rare earth metal ruthenium and osmium phosphides and arsenides with ThCr₂Si₂ structure. Journal of Solid State Chemistry, 69, 93-100, 1987.

- [9] Ronning, F., Kurita, N., Bauer, E.D., Scott, B.L., Park, T., Klimeczuk, T., Movshovich, R., Thompson, J.D., The first order phase transition and superconductivity in BaNi_2As_2 single crystals. *Journal of Physics Condensed Matter*, 20, 342203, 2008.
- [10] Fujii, H., Sato, A., Superconductivity in SrPd_2Ge_2 . *Physical Review B*, 79, 224522, 2009.
- [11] Berry, N., Capan, C., Seyfarth, G., Bianchi, A., Ziller, J., Fisk, Z., Superconductivity without Fe or Ni in the phosphides BaIr_2P_2 and BaRh_2P_2 . *Physical Review B*, 79, 180502, 2009.
- [12] Tomioka, Y., Ishida, S., Nakajima, M., Ito, T., Kito, H., Iyo, A., Eisaki, H., Uchida, S., Three-dimensional nature of normal and superconducting states in BaNi_2P_2 single crystals with the ThCr_2Si_2 -type structure. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79, 132506, 2009.
- [13] Hirai, D., Takayama, T., Hashizume, D., Higashinaka, R., Yamamoto, A., Hiroko, A.K., Takagi, H., Superconductivity in 4d and 5d transition metal layered pnictides BaRh_2P_2 , BaIr_2P_2 and SrIr_2As_2 . *Physica C-Superconductivity and Its Applications*, 470, S296-S297, 2010.
- [14] Anand, V.K., Kim, H., Tanatar, M.A., Prozorov, R., Johnston, D.C., Superconducting and normal-state properties of APd_2As_2 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) single crystals. *Physical Review B*, 87, 224510, 2013.
- [15] Kim, T.K., Yaresko, A.N., Zabolotnyy, V.B., Kordyuk, A.A., Evtushinsky, D.V., Sung, N.H., Cho, B.K., Samuely, T., Szabó, P., Rodrigo, J.G., Park, J.T., Inosov, D.S., Samuely, P., Büchner, B., Borisenko, S.V., Conventional superconductivity in SrPd_2Ge_2 . *Physical Review B*, 85, 014520, 2012.
- [16] Sung, N., Rhyee, J.-S., Cho, B., Superconductivity and anomalous transport in SrPd_2Ge_2 single crystals. *Physical Review B*, 83, 094511, 2011.
- [17] Torikachvili, M.S., Bud'ko, S.L., Ni, N., Canfield, P.C., Pressure induced superconductivity in CaFe_2As_2 . *Physical review letters*, 101, 057006, 2008.
- [18] Miclea, C., Nicklas, M., Jeevan, H., Kasinathan, D., Hossain, Z., Rosner, H., Gegenwart, P., Geibel, C., Steglich, F., Evidence for a reentrant superconducting state in EuFe_2As_2 under pressure. *Physical Review B*, 79, 212509, 2009.

- [19] Ronning, F., Bauer, E.D., Park, T., Baek, S.H., Sakai, H., Thompson, J.D., Superconductivity and the effects of pressure and structure in single-crystalline SrNi₂P₂. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79, 134507, 2009.
- [20] Rotter, M., Tegel, M., Johrendt, D., Superconductivity at 38 K in the iron arsenide (Ba_{1-x}K_x)Fe₂As₂. *Physical Review Letters*, 101, 107006, 2008.
- [21] Sefat, A.S., Jin, R., McGuire, M.A., Sales, B.C., Singh, D.J., Mandrus, D., Superconductivity at 22 K in Co-doped BaFe₂As₂ crystals. *Physical review letters*, 101, 117004, 2008.
- [22] Jeevan, H., Hossain, Z., Kasinathan, D., Rosner, H., Geibel, C., Gegenwart, P., High-temperature superconductivity in Eu_{0.5}K_{0.5}Fe₂As₂. *Physical Review B*, 78, 092406, 2008.
- [23] Shan, L., Gong, J., Wang, Y.-L., Shen, B., Hou, X., Ren, C., Li, C., Yang, H., Wen, H.-H., Li, S., Evidence of a spin resonance mode in the iron-based superconductor Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ from scanning tunneling spectroscopy. *Physical review letters*, 108, 227002, 2012.
- [24] Hirai, D., von Rohr, F., Cava, R., Emergence of superconductivity in BaNi₂(Ge_{1-x}P_x)₂ at a structural instability. *Physical Review B*, 86, 100505, 2012.
- [25] Reehuis, M., Jeitschko, W., Möller, M.H., Brown, P.J., A Neutron diffraction study of the magnetic structure of EuCo₂P₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 53, 687-690, 1992.
- [26] Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., Electronic and structural properties of low-temperature superconductors and ternary pnictides ANi₂Pn₂ (A=Sr,Ba and Pn=P,As). *Physical Review B*, 79, 054510, 2009.
- [27] Schaak, R.E., Cava, R.J., Boron substitution in ternary metal phosphide superconductors. *Materials Research Bulletin*, 39, 1231-1235, 2004.
- [28] Moll, P.J.W., Kanter, J., McDonald, R.D., Balakirev, F., Blaha, P., Schwarz, K., Bukowski, Z., Zhigadlo, N.D., Katrych, S., Mattenberger, K., Karpinski, J., Batlogg, B., Quantum oscillations of the superconductor LaRu₂P₂: Comparable mass enhancement λ^{-1} in Ru and Fe phosphides. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 84, 2011.

- [29] Ying, J., Yan, Y., Liu, R., Wang, X., Wang, A., Zhang, M., Xiang, Z., Chen, X., Isotropic superconductivity in LaRu_2P_2 with the ThCr_2Si_2 -type structure. *Superconductor Science and Technology*, 23, 115009, 2010.
- [30] Razzoli, E., Kobayashi, M., Strocov, V.N., Delley, B., Bukowski, Z., Karpinski, J., Plumb, N.C., Radovic, M., Chang, J., Schmitt, T., Patthey, L., Mesot, J., Shi, M., Bulk Electronic Structure of Superconducting LaRu_2P_2 Single Crystals Measured by Soft-X-Ray Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 108, 257005, 2012.
- [31] Mine, T., Yanagi, H., Kamiya, T., Kamihara, Y., Hirano, M., Hosono, H., Nickel-based phosphide superconductor with infinite-layer structure, BaNi_2P_2 . *Solid State Communications*, 147, 111-113, 2008.
- [32] Keimes, V., Johrendt, D., Mewis, A., Huhnt, C., Schlabitz, W., About polymorphism of SrNi_2P_2 and crystal structure of BaNi_2P_2 . *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 623, 1699-1704, 1997.
- [33] Wurth, A., Johrendt, D., Mewis, A., Huhnt, C., Michels, G., Roepke, M., Schlabitz, W., About the effect of temperature, pressure, and substitution on the crystal structure of ARh_2P_2 (A = Ca, Sr, Eu, Ba). *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 623, 1418-1424, 1997.
- [34] Lohken, A., Lux, C., Johrendt, D., Mewis, A., Crystal and electronic structures of AIr_2P_2 (A : Ca-Ba). *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 628, 1472-1476, 2002.
- [35] Hirai, D., Takayama, T., Higashinaka, R., Aruga-Katori, H., Takagi, H., Superconductivity in Layered Pnictides BaRh_2P_2 and BaIr_2P_2 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 78, 023706, 2009.
- [36] Wang, J.W., Chen, I.A., Hung, T.L., You, Y.B., Ku, H.C., Hsu, Y.Y., Ho, J.C., Chen, Y.Y., Superconductivity and structural variation of the electron-correlated layer systems $\text{Sr}(\text{Pd}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{Ge}_2$ (T = Co, Ni, Rh; $0 \leq x \leq 1$). *Physical Review B*, 85, 024538, 2012.
- [37] Hung, T.L., Chen, I.A., Huang, C.H., Lin, C.Y., Chen, C.W., You, Y.B., Jian, S.T., Yang, M.C., Hsu, Y.Y., Ho, J.C., Chen, Y.Y., Ku, H.C., Low Temperature Heat Capacity of Layered Superconductors SrNi_2Ge_2 and SrPd_2Ge_2 . *Journal of Low Temperature Physics*, 171, 148-155, 2013.

- [38] Samuely, T., Szabo, P., Rodrigo, J.G., Sung, N.H., Cho, B.K., Samuely, P., Magnetic Pair Breaking in Superconducting SrPd_2Ge_2 Investigated by Scanning Tunnelling Spectroscopy. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26, 1199-1203, 2013.
- [39] Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., Electronic band structure and Fermi surface of new 3.7 K superconductor LiCu_2P_2 from first-principles calculations. *Physica C-Superconductivity and Its Applications*, 471, 226-228, 2011.
- [40] Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., Electronic band structure of new "122" pnictogen-free superconductor SrPd_2Ge_2 as compared with SrNi_2Ge_2 and SrNi_2As_2 from first principles calculations. *Physica B-Condensed Matter*, 405, 3213-3216, 2010.
- [41] Ghebouli, M.A., Bouhemadou, A., Ghebouli, B., Fatmi, M., Bin-Omran, S., Prediction study of the elastic and thermodynamic properties of the newly discovered tetragonal SrPd_2Ge_2 phase. *Solid State Communications*, 151, 976-981, 2011.
- [42] Kittel, C., 'Katı Hal Fiziğine Giriş', Çev: Önengüt, G., Önengüt, D., Sekizinci baskıdan çeviri. *Palme Yayınları*, 1-22, 2014.
- [43] Jayalakshmi, D.S., Sundareswari, M., Effect of pressure on structural, electronic and bonding properties of CaTM_2Pn_2 (TM = Ni, Pd; Pn = P, As) compounds: A full potential computational study. *Journal of Alloys and Compounds*, 561, 268-275, 2013.
- [44] Shein, I.R., Skornyakov, S.L., Anisimov, V.I., Ivanovskii, A.L., Elastic and Electronic Properties of Superconducting CaPd_2As_2 and SrPd_2As_2 vs. Non-superconducting BaPd_2As_2 . *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27, 155-161, 2014.
- [45] Han, J.T., Zhou, J.S., Cheng, J.G., Goodenough, J.B., A new pnictide superconductor without iron. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 908-909, 2010.
- [46] Han, F., Zhu, X., Mu, G., Zeng, B., Cheng, P., Shen, B., Wen, H.-H., Absence of Superconductivity in LiCu_2P_2 . *Journal of the American Chemical Society*, 133, 1751-1753, 2011.
- [47] Anand, V.K., Kim, H., Tanatar, M.A., Prozorov, R., Johnston, D.C., Superconductivity and physical properties of CaPd_2Ge_2 single crystals. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 26, 40, 2014.

- [48] Kumagai, K., Ikeda, S., Roos, J., Mali, M., Brinkmann, D., 195Pt and 11B NMR studies of LaPt₂B₂C and YNi₂B₂C. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 272, 301-308, 1996.
- [49] Fujii, H., Kimura, T., Hirata, K., Mochiku, T., Kumakura, H., Togano, K., Phase stability and superconducting properties of YPd₂B₂C-YPt₂B₂C solid solutions. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 257, 143-150, 1996.
- [50] Murdoch, J., Salamati, H., Quirion, G., Razavi, F.S., Magnetic and high-pressure studies in the YPd₂B₂C system. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 321, 108-112, 1999.
- [51] Dezaneti, L.M., Xue, Y.Y., Sun, Y.Y., Ross, K., Chu, C.W., Direct identification of the 23 K superconducting phase in the Y-Pd-B-C system. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 334, 123-127, 2000.
- [52] Ghosh, G., Chinchure, A.D., Nagarajan, R., Godart, C., Gupta, L.C., Strong magnetic pair breaking and weak magnetic exchange interaction among R ions in (Y,R)Pd₂B₂C. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63, 2125051-2125054, 2001.
- [53] Bitterlich, H., Löser, W., Lindenkrenz, H.-G., Schultz, L., Superconducting YNi₂B₂C and YPd₂B₂C phase formation from undercooled melts. *Journal of alloys and compounds*, 325, 285-292, 2001.
- [54] Bitterlich, H., Löser, W., Behr, G., Constitution and superconductivity of Y(Ni_xPd_{1-x})₂B₂C alloys. *Materials Letters*, 57, 59-63, 2002.
- [55] Wang, Y.K., Hsu, L.S., Lan, M.D., Experimental and theoretical study of the electronic structures of Y_{1-x}R_xPd₂B₂C (R = Gd, Dy, Ho, and Er) superconductors. *Journal of Alloys and Compounds*, 389, 1-4, 2005.
- [56] Anand, V., Geibel, C., Hossain, Z., Superconducting and magnetic properties of Pt-based borocarbides RPt₂B₂C (R= La, Ce, Pr). *Physica C: Superconductivity and its applications*, 460, 636-638, 2007.
- [57] Ivanovskii, A.L., Platinum-based and platinum-doped layered superconducting materials: Synthesis, properties and simulation. *Platinum Metals Review*, 57, 87-100, 2013.

- [58] Grigereit, T.E., Lynn, J.W., Huang, Q., Santoro, A., Cava, R.J., Krajewski, J.J., Peck Jr, W.F., Observation of oscillatory magnetic order in the antiferromagnetic superconductor $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review Letters*, 73, 2756-2759, 1994.
- [59] Lin, M.S., Shieh, J.H., You, Y.B., Guan, W.Y., Ku, H.C., Yang, H.D., Ho, J.C., Magnetic transitions and nearly reentrant superconducting properties of $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review B*, 52, 1181-1186, 1995.
- [60] Huang, Q., Santoro, A., Grigereit, T.E., Lynn, J.W., Cava, R.J., Krajewski, J.J., Peck Jr, W.F., Neutron-powder-diffraction study of the nuclear and magnetic structures of the antiferromagnetic superconductor $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review B*, 51, 3701-3708, 1995.
- [61] Cho, B.K., Canfield, P.C., Johnston, D.C., Onset of superconductivity in the antiferromagnetically ordered state of single-crystal $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review B*, 52, 3844-3847, 1995.
- [62] Schmidt, T., Jeitschko, W., Preparation and crystal structure of the ternary lanthanoid platinum antimonides $\text{Ln}_3\text{Pt}_7\text{Sb}_4$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{and Sm}$) with $\text{Er}_3\text{Pd}_7\text{P}_4$ type structure. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 628, 927-932, 2002.
- [63] Sánchez, D.R., Baggio-Saitovitch, E.M., Micklitz, H., Lee, S.I., Observation of a pair-breaking field in the magnetically diluted antiferromagnetic superconductor $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 71, 2005.
- [64] Jensen, J., Hedegard, P., Competing magnetic and superconducting order in the rare-earth borocarbides $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{R}=\text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$). *Physical Review B*, 76, 094504, 2007.
- [65] DeBeer-Schmitt, L., Eskildsen, M.R., Ichioka, M., Machida, K., Jenkins, N., Dewhurst, C., Abrahamsen, A.B., Bud'ko, S., Canfield, P., Pauli paramagnetic effects on vortices in superconducting $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical review letters*, 99, 167001, 2007.
- [66] Schneider, M., Fuchs, G., Müller, K.H., Nenkov, K., Behr, G., Souptel, D., Drechsler, S.L., Magnetic pair breaking in superconducting $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ studied on a single crystal by thermal conductivity in magnetic fields. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80, 224522, 2009.

- [67] Weigand, M., Civale, L., Baca, F.J., Kim, J., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C., Maiorov, B., Strong enhancement of the critical current at the antiferromagnetic transition in $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ single crystals. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 87, 140506, 2013.
- [68] Wulferding, D., Yang, I., Yang, J., Lee, M., Choi, H.C., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C., Yeom, H.W., Kim, J., Spatially resolved penetration depth measurements and vortex manipulation in the ferromagnetic superconductor $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 92, 014517, 2015.
- [69] Müller, K.-H., Narozhnyi, V., Rare earth transition metal borocarbides (nitrides): Superconducting, magnetic and normal state properties. Vol. 14. Springer Science & Business Media, 2012.
- [70] Tomilo, Z.M., Molchan, P.V., Shestak, A.S., Finskaya, V.M., Prytkova, N.A., Ustinovich, S.N., Influence of annealing on the superconductivity of $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 361, 95-98, 2001.
- [71] Zandbergen, H., Jansen, J., Cava, R., Krajewski, J., Peck Jr, W., Structure of the 13-K superconductor $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ and the related phase LaNiBN . *Nature*, 372, 759, 1994.
- [72] Michor, H., Krendelsberger, R., Hilscher, G., Bauer, E., Dusek, C., Hauser, R., Naber, L., Werner, D., Rogl, P., Zandbergen, H., Superconducting properties of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_{3-\delta}$. *Physical Review B*, 54, 9408, 1996.
- [73] Blaschkowski, B., Meyer, H.J., X-ray single crystal refinement and superconductivity of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 629, 129-132, 2003.
- [74] Singh, D.J., Pickett, W.E., Electronic and structural properties of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$. *Physical Review B*, 51, 8668-8671, 1995.
- [75] Huang, Q., Chakoumakos, B., Santoro, A., Cava, R., Krajewski, J., Peck, W., Neutron powder diffraction study of the 12 K superconductor $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_{3-x}$. *Physica C: Superconductivity*, 244, 101-105, 1995.
- [76] Cava, R.J., Zandbergen, H.W., Batlogg, B., Eisaki, H., Takagi, H., Krajewski, J.J., Peck, W.F., Gyorgy, E.M., Uchida, S., Superconductivity in Lanthanum Nickel Boro-Nitride. *Nature*, 372, 245-247, 1994.

- [77] Mattheiss, L.F., Band structure and superconducting properties of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$. *Solid State Communications*, 94, 741-744, 1995.
- [78] Imai, Y., Nabeshima, F., Yoshinaka, T., Miyatani, K., Kondo, R., Komiya, S., Tsukada, I., Maeda, A., Superconductivity at 5.4 K in beta- Bi_2Pd . *Journal of the Physical Society of Japan*, 81, 113708, 2012.
- [79] Zhuravlev, N., Thermal, microscopic and x-ray investigation of the bismuth-palladium system. *Soviet physics jetp-ussr*, 5, 1064-1072, 1957.
- [80] Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., Electronic band structure and Fermi surface of tetragonal low-temperature superconductor Bi_2Pd as predicted from first principles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26, 1-4, 2013.
- [81] Sharma, R., Dwivedi, S., Sharma, Y., Bhattacharyya, D., Chitra, R., Sahoo, N., Electron-phonon coupling in superconducting $\beta\text{-PdBi}_2$. AIP Publishing, AIP Conference Proceedings, 1665, 130003, 2015.
- [82] Tütüncü, H., Bağcı, S., Srivastava, G., Akbulut, A., Electrons, phonons and superconductivity in rocksalt and tungsten-carbide phases of CrC. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, 455704, 2012.
- [83] Tütüncü, H., Bağcı, S., Srivastava, G., Electronic structure, phonons, and electron-phonon interaction in Mo_3Si . *Physical Review B*, 82, 214510, 2010.
- [84] Bağcı, S., Tütüncü, H., Duman, S., Srivastava, G., Phonons and superconductivity in fcc and dhcp lanthanum. *Physical Review B*, 81, 144507, 2010.
- [85] Liu, A.Y., Quong, A.A., Linear-response calculation of electron-phonon coupling parameters. *Physical Review B*, 53, R7575, 1996.
- [86] Bauer, R., Schmid, A., Pavone, P., Strauch, D., Electron-phonon coupling in the metallic elements Al, Au, Na, and Nb: A first-principles study. *Physical Review B*, 57, 11276, 1998.
- [87] Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A., Giannozzi, P., Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, 73, 515, 2001.

- [88] Weber, F., Rosenkranz, S., Pintschovius, L., Castellan, J.P., Osborn, R., Reichardt, W., Heid, R., Bohnen, K.P., Goremychkin, E.A., Kreyssig, A., Hradil, K., Abernathy, D.L., Electron-phonon coupling in the conventional superconductor YNi_2B_2C at high phonon energies studied by time-of-flight neutron spectroscopy. *Physical Review Letters*, 109, 2012.
- [89] Uzunok, H.Y., YPd_2B_2C ve YPt_2B_2C malzemelerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [90] Nay, B., SrX ($X=Se, Te$) yarıiletken bileşiklerinin sezyum klorür yapıda yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [91] Ekiz, A., Kübik yapıdaki Pd_2XAl ($X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu$) ve Pt_2XAl ($X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu$) heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [92] Koçak, B., Bazı ikili bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab-initio yöntem ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [93] Hook, J.R., Hall, H.E., “Solid State Physics 2nd Edition”, Köksal, F., Dinçer, M., Altubaş, M., Başaran, E. John Wiley and Sons. 13, 1999.
- [94] Dikici, M., “Kristal yapılar”, Katıhal Fiziğine Giriş. “Kristal yapılar”, Katıhal Fiziğine Giriş. Ondokuz Mayıs Üniv., Samsun, 1-21, 1993.
- [95] Tilley, R.J.D., “Crystals and crystal structures”. John Wiley and Sons, England, 1-38, 2006.
- [96] Durlu, T.N., “Katıhal Fiziğine Giriş”, Üçüncü baskı. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, , 1-65, 1992.
- [97] Setyawan, W., Curtarolo, S., High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, 49, 299-312, 2010.

- [98] Zhang, Y.-Z., Kandpal, H.C., Opahle, I., Jeschke, H.O., Valentí, R., Microscopic origin of pressure-induced phase transitions in the iron pnictide superconductors AFe_2As_2 : An ab initio molecular dynamics study. *Physical Review B*, 80, 094530, 2009.
- [99] Tütüncü, H.M., *Lattice Dynamics of Semiconductors And Their Surfaces*. University of Exeter, Physics, Ph.D. Thesis, 1998.
- [100] Candan, A., Kübik yapıdaki Co_2Mn_x ($x=Al, Ga, Ge, Si$) heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [101] Soyalp, F., Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile bazı bileşiklerin elektronik yapılarının ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora Tezi, 2006.
- [102] Wilson, J., Hawkes, J.F.B., *Optoelectronics : and introduction*. 2nd edition. Englewood Cliffs, N.J. : Prentice-Hall, 1988.
- [103] Fermi, E., Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48, 73-79, 1928.
- [104] Fermi, E., Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, 602-607, 1927.
- [105] Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev B*, 136, 864-871, 1964.
- [106] Kohn, W., Sham, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140, A1133, 1965.
- [107] Gürler, S., Yoğunluk fonksiyonel teorisi metoduyla ideal oktahedral $Co(ii)$ bileşiklerinde kovalensi faktör analizi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [108] Koch, W., Holthausen, M., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 2000. Wiley-VCH, 1989.

- [109] Asker, E., XRh ($X=Mg, Sc, Y$) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve titreşimsel özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [110] Ekinci, F., Kübik yapıdaki Fe_2YSi ($Y=Co, Cr, Mn$ ve Ni) heusler bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [111] Yılmaz, S., Zirkonyum dioksit kristalinin yapısal ve mekaniksel özelliklerinin incelenmesi. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans, 2012.
- [112] Szabo, A., Ostlund, N.S., Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Revised. McGraw-Hill, New York, 1989.
- [113] Güler, S., Örgü sabiti uyuşmayan tek cins atomlu hetero yapıların elektronik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [114] Özdoğan, K., Katkı ve düzensizliğin yarı-metalik ferromanyetik heusler alaşımların manyetik özelliklerine etkisinin teorik incelenmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora Tezi, 2009.
- [115] Körüzlü, N., $Cd_xZn_{1-x}X$ ($X=Te, Se, S$) alaşımlarının ve WP, GdX ($X=Bi, Sb$) bileşiklerinin temel fiziksel özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)'ne dayalı yöntemlerle hesaplanması. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora Tezi, 2009.
- [116] Şimşek, Ş., ABO_3 ($A=Ag, Na; B=Nb, Ta$) tipi kristallerin dinamik özelliklerinin ab initio yöntemiyle incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora Tezi, 2011.
- [117] Slater, J.C., Note on Hartree's method. Physical Review, 35, 210, 1930.
- [118] Özkapı, B., Örgü sabitleri uyuşmayan III-V yarıiletken nanotellerinin elektronik ve geometrik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisiyle incelenmesi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora Tezi, 2012.

- [119] Jones, R.O., Gunnarsson, O., The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61, 689, 1989.
- [120] Lieb, E.H., Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules. *Reviews of Modern Physics*, 53, 603, 1981.
- [121] Ünlü, Y., TiX ($X = C, N, O$) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve elastik özelliklerinin ab-initio yöntemle incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [122] Harrison, W.A., *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*. Courier Corporation, 2012.
- [123] Srivastava, G.P., *The Physics of Phonons*. Adam Hilger, Bristol, 1990.
- [124] Pavone, P., *Lattice Dynamics of Semiconductors from Density-functional perturbation theory*. ISASPhd Thesis, 1990.
- [125] Stokes, H., *Solid State Physics*. Massachusetts, Allyn & Bacon, 1987.
- [126] Dove, M.T., *Introduction Lattice Dynamics*. Cambridge University Press, 1993.
- [127] Kaplan, S., ZrX ($X=Zn, Os, Ru, Pt$) bileşiklerinin sezyum klorür yapıda yapısal, elektronik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [128] İyigör, A., Bazı kübik yapıdaki CoZ ($Z=Al, Be, Sc, Zr$) ikili bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [129] Duman, S., Magnezyum kalkojenlerin yapısal elektronik ve titreşim özellikleri. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora Tezi, 2007.
- [130] Giannozzi, P., De Gironcoli, S., Pavone, P., Baroni, S., Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Physical Review B*, 43, 7231, 1991.

- [131] Baroni, S., Giannozzi, P., Testa, A., Green's-function approach to linear response in solids. *Physical Review Letters*, 58, 1861, 1987.
- [132] Hellmann, H., Einführung in die Quantenchemie (Introduction to Quantum Chemistry, in German). Franz Deuticke, Leipzig Germany, 1937.
- [133] Feynman, R.P., Forces in Molecules. *Physical Review*, 56, 340-343, 1939.
- [134] Baroni, S., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Giannozzi, P., Cavazzoni, C., Ballabio, G., Scandolo, S., Chiarotti, G., Focher, P., Pasquarello, A., Quantum ESPRESSO: open-source package for research in electronic structure, simulation, and optimization. Code available from <http://www.quantum-espresso.org>, 2005.
- [135] Karakoç, A., ScX_3 (X=Ir, Pd, Pt ve Rh) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve fonon özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [136] Ersen, M., Ti_3Al ve Y_3Al Bileşiklerinin elektronik yapısının ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [137] Cansu, A., Sezyum klorür (CsCl) Yapıdaki IrX (x=Al, Sc ve Ga) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve fonon özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [138] Karaduman, A., NaCl VE CsCl yapıdaki zirkonyum karbit ve zirkonyum nitrit bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [139] Murnaghan, F., The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30, 244-247, 1944.
- [140] Tütüncü, H.M., Karaca, E., Srivastava, G.P., Theoretical investigation of superconductivity in ternary silicide NaAlSi with layered diamond-like structure. *Philosophical Magazine*, 96, 1006-1019, 2016.
- [141] Kuroiwa, S., Kawashima, H., Kinoshita, H., Okabe, H., Akimitsu, J., Superconductivity in ternary silicide NaAlSi with layered diamond-like structure. *Physica C: Superconductivity*, 466, 11-15, 2007.

- [142] Schoop, L., Müchler, L., Schmitt, J., Ksenofontov, V., Medvedev, S., Nuss, J., Casper, F., Jansen, M., Cava, R., Felser, C., Effect of pressure on superconductivity in NaAlSi. *Physical Review B*, 86, 174522, 2012.
- [143] Qin, J., Lu, W., Zhang, D., Fan, T., First principles calculation of thermodynamic properties of NaAlSi ternary. *Physica B: Condensed Matter*, 407, 193-197, 2012.
- [144] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77, 3865, 1996.
- [145] McMillan, W., Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Physical Review*, 167, 331, 1968.
- [146] Allen, P.B., Neutron spectroscopy of superconductors. *Physical Review B*, 6, 2577, 1972.
- [147] Vanderbilt, D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41, 7892, 1990.
- [148] Rappe, A.M., Rabe, K.M., Kaxiras, E., Joannopoulos, J., Optimized pseudopotentials. *Physical Review B*, 41, 1227, 1990.
- [149] Stumpf, R., Gonze, X., Scheffler, M., A list of separable, norm-conserving, ab-initio pseudopotentials: Fotocopia. Fritz-Haber-Institute, 1990.
- [150] Monkhorst, H.J., Pack, J.D., Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13, 5188, 1976.
- [151] Migdal, A., Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. *Sov. Phys. JETP*, 7, 996-1001, 1958.
- [152] Eliashberg, G., Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Sov. Phys.-JETP (Engl. Transl.);(United States)*, 11, 696, 1960.
- [153] Karaca, E., Tütüncü, H.M., Uzunok, H.Y., Srivastava, G.P., Uğur, Ş., Theoretical investigation of superconductivity in SrPd₂Ge₂, SrPd₂As₂, and CaPd₂As₂. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 93, 054506, 2016.

- [154] Karaca, E., Arslan, E., Tütüncü, H.M., Srivastava, G.P., Physical properties of the body-centred tetragonal CaPd_2Ge_2 . *Philosophical Magazine*, 97, 1-18, 2017.
- [155] Banu, I.B.S., Rajagopalan, M., Vaitheeswaran, G., Structural and bonding properties of intermetallic compounds ARh_2P_2 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). *Solid State Communications*, 116, 451-456, 2000.
- [156] Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., Band structure of new layered superconductors BaRh_2P_2 and BaIr_2P_2 . *Jetp Letters*, 89, 357-361, 2009.
- [157] Karaca, E., Tütüncü, H.M., Srivastava, G.P., Uğur, Ş., Electron-phonon superconductivity in the ternary phosphides BaM_2P_2 ($M=\text{Ni}, \text{Rh}, \text{and Ir}$). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 94, 054507, 2016.
- [158] Banu, I.S., Rajagopalan, M., Yousuf, M., Shenbagaraman, P., Electronic and bonding properties of ANi_2P_2 ($A= \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). *Journal of alloys and compounds*, 288, 88-95, 1999.
- [159] Jayalakshmi, D.S., Sundareswari, M., A comparative density functional study of newly proposed '122' compounds with their parent low-temperature superconductors. *Indian Journal of Physics*, 89, 201-208, 2015.
- [160] Terashima, T., Kimata, M., Satsukawa, H., Harada, A., Hazama, K., Imai, M., Uji, S., Kito, H., Iyo, A., Eisaki, H., Harima, H., Fermi Surface in BaNi_2P_2 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 78, 033706, 2009.
- [161] Tütüncü, H.M., Uzunok, H.Y., Karaca, E., Srivastava, G.P., Özer, S., Uğur, Ş., Ab initio investigation of BCS-type superconductivity in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -type superconductors. *Physical Review B*, 92, 054510 2015.
- [162] Siegrist, T., Cava, R.J., Krajewski, J.J., Peck, W.F., Crystal-Chemistry of the Series $\text{LnT}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{Ln}=\text{Rare Earth}, \text{T}=\text{Transition Element}$). *Journal of Alloys and Compounds*, 216, 135-139, 1994.
- [163] Gao, L., Qiu, X., Cao, Y., Meng, R., Sun, Y., Xue, Y., Chu, C., Superconductivity in $(\text{LuC})_2(\text{Ni}_2\text{B}_2)$ and $(\text{LuC})(\text{Ni}_2\text{B}_2)$. *Physical Review B*, 50, 9445, 1994.

- [164] Nohara, M., Isshiki, M., Takagi, H., Cava, R.J., Magnetic field dependence of the low-temperature specific heat of the borocarbide superconductor $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66, 1888-1891, 1997.
- [165] Narozhnyi, V.N., Freudenberger, J., Kochetkov, V.N., Nenkov, K.A., Fuchs, G., Handstein, A., Muller, K.H., Hall effect in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ borocarbides: A comparative study. *Physical Review B*, 59, 14762-14771, 1999.
- [166] Zarestky, J., Stassis, C., Goldman, A., Canfield, P.C., Shirane, C., Shapiro, S., Phonon profiles in superconducting $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review B*, 60, 11932-11934, 1999.
- [167] Zarestky, J.L., Stassis, C., Goldman, A.I., Canfield, P.C., Shirane, G., Shapiro, S.M., Phonon-phonon interactions in $(\text{Lu}, \text{Y})\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63, 811-814, 2002.
- [168] Weht, R., Cappannini, O.M., Rodriguez, C.O., Christensen, N.E., First-principles calculation of compressibilities and their pressure dependence in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica C*, 260, 125-129, 1996.
- [169] Mattheiss, L.F., Electronic-Properties of Superconducting $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and Related Boride Carbide Phases. *Physical Review B*, 49, 13279-13282, 1994.
- [170] Mattheiss, L., Siegrist, T., Cava, R., Superconductivity in the $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ intermetallics via boron A_{1g} phonons. *Solid state communications*, 91, 587-590, 1994.
- [171] Pickett, W.E., Singh, D.J., $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$: A novel Ni-based strong-coupling superconductor. *Physical Review Letters*, 72, 3702-3705, 1994.
- [172] Coehoorn, R., Electronic structure of superconducting $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ and related intermetallic compounds. *Physica C: Superconductivity and its applications*, 228, 331-335, 1994.
- [173] Kim, H., Hwang, C.D., Ihm, J., Ab initio pseudopotential calculations for the electronic structure of low- T_c $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and the related compound LuNiBC . *Physical Review B*, 52, 4592-4596, 1995.

- [174] Ravindran, P., Kjekshus, A., Fjellvåg, H., Puschnig, P., Ambrosch-Draxl, C., Nordström, L., Johansson, B., Raman-and infrared-active phonons in superconducting and nonsuperconducting rare-earth transition-metal borocarbides from full-potential calculations. *Physical Review B*, 67, 104507, 2003.
- [175] Park, H.-J., Shin, H.-S., Lee, H.-G., Yang, I.-S., Lee, W., Cho, B., Canfield, P., Johnston, D., Raman modes of RNi₂B₂C (R= Lu, Ho, Y) single crystals. *Physical Review B*, 53, 2237, 1996.
- [176] Cava, R., Takagi, H., Zandbergen, H., Krajewski, J., Peck, W., Siegrist, T., Batlogg, B., Van Dover, R., Felder, R., Mizuhashi, K., Superconductivity in the quaternary intermetallic compounds LnNi₂B₂C. *Nature*, 367, 252-253, 1994.
- [177] Carter, S.A., Batlogg, B., Cava, R.J., Krajewski, J.J., Peck, W.F., Takagi, H., Electron-Density of States in the Borocarbide Intermetallic Superconductors. *Physical Review B*, 50, 4216-4219, 1994.
- [178] Michor, H., Holubar, T., Dusek, C., Hilscher, G., Specific-heat analysis of rare-earth transition-metal borocarbides: An estimation of the electron-phonon coupling strength. *Physical Review B*, 52, 16165-16175, 1995.
- [179] Andreone, A., Cassinese, A., Gianni, L., Iavarone, M., Palomba, F., Vaglio, R., Superconducting gap anisotropy of LuNi₂B₂C thin films from microwave surface impedance measurements. *Physical Review B*, 64, 100505(R), 2001.
- [180] Lu, X., Park, W.K., Yeo, S., Oh, K.H., Lee, S.I., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C., Greene, L.H., Superconducting order parameter in nonmagnetic borocarbides RNi₂B₂C (R = Y, Lu) probed by point-contact Andreev reflection spectroscopy. *Physical Review B*, 83, 104519, 2011.
- [181] Ku, H.C., Lai, C.C., You, Y.B., Shieh, J.H., Guan, W.Y., Superconductivity at 15-K in the Metastable ScNi₂B₂C Compound. *Physical Review B*, 50, 351-353, 1994.
- [182] Muller, K.H., Narozhnyi, V., Superconducting, Magnetic and Normal State Properties. Dresden, Germany, 21, 2001.
- [183] Kiruthika, G.V.M., Behr, G., Kulkarni, R., Dhar, S.K., Gupta, L.C., Y-induced stabilization of the superconducting phase in the Sc_{1-x}Y_xNi₂B₂C system. *Physica C-Superconductivity and Its Applications*, 405, 245-252, 2004.

- [184] Huang, C.L., Lin, J.Y., Sun, C.P., Lee, T.K., Kim, J.D., Choi, E.M., Lee, S.I., Yang, H.D., Comparative analysis of specific heat of $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ using nodal and two-gap models. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73, 2006.
- [185] Baba, T., Yokoya, T., Tsuda, S., Watanabe, T., Nohara, M., Takagi, H., Oguchi, T., Shin, S., Angle-resolved photoemission observation of the superconducting-gap minimum and its relation to the nesting vector in the phonon-mediated superconductor $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review B*, 81, 180509 (R), 2010.
- [186] Tütüncü, H.M., Karaca, E., Srivastava, G.P., Electron-phonon interaction and superconductivity in the $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$. *Philosophical Magazine*, 97, 128-143, 2017.
- [187] Michor, H., Hilscher, G., Krendelsberger, R., Rogl, P., Bouree, F., Effect of Ni-site substitutions in superconducting $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ -delta. *Physical Review B*, 58, 15045-15052, 1998.
- [188] Saib, S., Karaca, E., Tütüncü, H.M., Srivastava, G.P., Electron-phonon interaction and superconductivity in the multiband superconductor beta- Bi_2Pd . *Intermetallics*, 84, 136-141, 2017.

EKLER

EK A: Hacim merkezli yapıya sahip Pt₂Si malzemesinin yapısal hesaplamalar sonucunda elde edilen örnek Quantum espresso çıktısının bir kısmı

Program PWSCF v.5.2.0 starts on 23Nov2016 at 13: 3:28

This program is part of the open-source Quantum ESPRESSO suite for quantum simulation of materials; please cite "P. Giannozzi et al., J. Phys.:Condens. Matter 21 395502 (2009); URL <http://www.quantum-espresso.org>", in publications or presentations arising from this work. More details at <http://www.quantum-espresso.org/quote>

Parallel version (MPI), running on 4 processors
R & G space division: proc/nbgrp/npool/nimage = 4
Waiting for input...
Reading input from standard input

Current dimensions of program PWSCF are:
Max number of different atomic species (ntypx) = 10
Max number of k-points (npk) = 40000
Max angular momentum in pseudopotentials (lmaxx) = 3
file Pt.pbe-mt_fhi.UPF: wavefunction(s) 5f renormalized
file Si.pbe-mt_fhi.UPF: wavefunction(s) 4f renormalized

Subspace diagonalization in iterative solution of the eigenvalue problem:
a serial algorithm will be used

Parallelization info

```
-----  
sticks: dense smooth PW G-vecs: dense smooth PW  
Min 237 237 79 4851 4851 932  
Max 238 238 80 4852 4852 933  
Sum 951 951 317 19407 19407 3729
```

bravais-lattice index = 7
lattice parameter (alat) = 7.4211 a.u.
unit-cell volume = 310.0001 (a.u.)³
number of atoms/cell = 3
number of atomic types = 2
number of electrons = 24.00
number of Kohn-Sham states = 16
kinetic-energy cutoff = 60.0000 Ry
charge density cutoff = 240.0000 Ry

```

convergence threshold = 1.0E-09
mixing beta           = 0.7000
number of iterations used = 8 plain mixing
Exchange-correlation = PBE ( 1 4 3 4 0 0)
nstep                 = 50

celldm(1)= 7.421108 celldm(2)= 0.000000 celldm(3)= 1.517000
celldm(4)= 0.000000 celldm(5)= 0.000000 celldm(6)= 0.000000

```

```

crystal axes: (cart. coord. in units of alat)
a(1) = ( 0.500000 -0.500000 0.758500 )
a(2) = ( 0.500000 0.500000 0.758500 )
a(3) = ( -0.500000 -0.500000 0.758500 )

```

```

reciprocal axes: (cart. coord. in units 2 pi/alat)
b(1) = ( 1.000000 -1.000000 0.000000 )
b(2) = ( 0.000000 1.000000 0.659196 )
b(3) = ( -1.000000 0.000000 0.659196 )

```

```

PseudoPot. # 1 for Pt read from file:
/home/karaca/espresso-5.2.1/pseudo/Pt.pbe-mt_fhi.UPF
MD5 check sum: 0d5854c1ec68d3282f5d00c08f41335f
Pseudo is Norm-conserving, Zval = 10.0
Generated using FHI98PP, converted with fhi2upf.x v.5.0.2
Using radial grid of 567 points, 3 beta functions with:
l(1) = 0
l(2) = 2
l(3) = 3

```

```

PseudoPot. # 2 for Si read from file:
/home/karaca/espresso-5.2.1/pseudo/Si.pbe-mt_fhi.UPF
MD5 check sum: 259057c2adf9952f9ced37ae3d9e311d
Pseudo is Norm-conserving, Zval = 4.0
Generated using FHI98PP, converted with fhi2upf.x v.5.0.2
Using radial grid of 495 points, 3 beta functions with:
l(1) = 0
l(2) = 1
l(3) = 3

```

```

atomic species valence mass pseudopotential
Pt      10.00 195.08400 Pt( 1.00)
Si       4.00 28.08500 Si( 1.00)

```

16 Sym. Ops., with inversion, found

Cartesian axes

```

site n.  atom           positions (alat units)
1        Pt tau( 1) = ( 0.0000000 0.5000000 0.3792500 )
2        Pt tau( 2) = ( 0.5000000 0.0000000 0.3792500 )
3        Si tau( 3) = ( 0.0000000 0.0000000 0.0000000 )

```

number of k points= 59 Methfessel-Paxton smearing, width (Ry)=
0.0200

```

cart. coord. in units 2pi/alat
k( 1) = ( 0.0000000 0.0000000 0.0000000), wk = 0.0039062
k( 2) = ( -0.1250000 0.0000000 0.0823995), wk = 0.0312500
k( 3) = ( -0.2500000 0.0000000 0.1647989), wk = 0.0312500

```

k(4) = (-0.3750000 0.0000000 0.2471984), wk = 0.0312500
 k(5) = (0.5000000 0.0000000 -0.3295979), wk = 0.0156250
 k(6) = (-0.1250000 0.1250000 0.1647989), wk = 0.0312500
 k(7) = (-0.2500000 0.1250000 0.2471984), wk = 0.0625000
 k(8) = (-0.3750000 0.1250000 0.3295979), wk = 0.0625000
 k(9) = (0.5000000 0.1250000 -0.2471984), wk = 0.0625000
 k(10) = (0.3750000 0.1250000 -0.1647989), wk = 0.0625000
 k(11) = (0.2500000 0.1250000 -0.0823995), wk = 0.0625000
 k(12) = (0.1250000 0.1250000 0.0000000), wk = 0.0156250
 k(13) = (-0.2500000 0.2500000 0.3295979), wk = 0.0312500
 k(14) = (-0.3750000 0.2500000 0.4119974), wk = 0.0625000
 k(15) = (0.5000000 0.2500000 -0.1647989), wk = 0.0625000
 k(16) = (0.3750000 0.2500000 -0.0823995), wk = 0.0625000
 k(17) = (0.2500000 0.2500000 0.0000000), wk = 0.0156250
 k(18) = (-0.3750000 0.3750000 0.4943968), wk = 0.0312500
 k(19) = (0.5000000 0.3750000 -0.0823995), wk = 0.0625000
 k(20) = (0.3750000 0.3750000 0.0000000), wk = 0.0156250
 k(21) = (0.5000000 -0.5000000 -0.6591958), wk = 0.0078125
 k(22) = (0.0000000 0.0000000 0.1647989), wk = 0.0078125
 k(23) = (-0.1250000 0.0000000 0.2471984), wk = 0.0312500
 k(24) = (-0.2500000 0.0000000 0.3295979), wk = 0.0312500
 k(25) = (0.6250000 0.0000000 -0.2471984), wk = 0.0312500
 k(26) = (0.5000000 0.0000000 -0.1647989), wk = 0.0312500
 k(27) = (0.3750000 0.0000000 -0.0823995), wk = 0.0312500
 k(28) = (0.2500000 0.0000000 0.0000000), wk = 0.0156250
 k(29) = (-0.1250000 0.1250000 0.3295979), wk = 0.0312500
 k(30) = (-0.2500000 0.1250000 0.4119974), wk = 0.0625000
 k(31) = (0.6250000 0.1250000 -0.1647989), wk = 0.0625000
 k(32) = (0.5000000 0.1250000 -0.0823995), wk = 0.0625000
 k(33) = (0.3750000 0.1250000 0.0000000), wk = 0.0312500
 k(34) = (-0.2500000 0.2500000 0.4943968), wk = 0.0312500
 k(35) = (0.6250000 0.2500000 -0.0823995), wk = 0.0625000
 k(36) = (0.5000000 0.2500000 0.0000000), wk = 0.0312500
 k(37) = (0.2500000 0.2500000 0.1647989), wk = 0.0312500
 k(38) = (0.6250000 -0.6250000 -0.6591958), wk = 0.0156250
 k(39) = (0.3750000 -0.6250000 -0.4943968), wk = 0.0312500
 k(40) = (0.2500000 -0.6250000 -0.4119974), wk = 0.0625000
 k(41) = (0.5000000 -0.5000000 -0.4943968), wk = 0.0156250
 k(42) = (0.3750000 -0.5000000 -0.4119974), wk = 0.0625000
 k(43) = (0.2500000 -0.5000000 -0.3295979), wk = 0.0312500
 k(44) = (0.3750000 -0.3750000 -0.3295979), wk = 0.0312500
 k(45) = (0.0000000 0.0000000 0.3295979), wk = 0.0078125
 k(46) = (-0.1250000 0.0000000 0.4119974), wk = 0.0312500
 k(47) = (0.7500000 0.0000000 -0.1647989), wk = 0.0312500
 k(48) = (0.6250000 0.0000000 -0.0823995), wk = 0.0312500
 k(49) = (0.5000000 0.0000000 0.0000000), wk = 0.0156250
 k(50) = (-0.1250000 0.1250000 0.4943968), wk = 0.0312500
 k(51) = (0.7500000 0.1250000 -0.0823995), wk = 0.0625000
 k(52) = (0.6250000 0.1250000 0.0000000), wk = 0.0312500
 k(53) = (0.7500000 -0.7500000 -0.6591958), wk = 0.0156250
 k(54) = (0.5000000 -0.5000000 -0.3295979), wk = 0.0078125
 k(55) = (0.0000000 0.0000000 0.4943968), wk = 0.0078125
 k(56) = (0.8750000 0.0000000 -0.0823995), wk = 0.0312500
 k(57) = (0.7500000 0.0000000 0.0000000), wk = 0.0156250
 k(58) = (0.8750000 -0.8750000 -0.6591958), wk = 0.0156250
 k(59) = (0.0000000 0.0000000 -0.6591958), wk = 0.0039062

Dense grid: 19407 G-vectors FFT dimensions: (40, 40, 40)

Largest allocated arrays	est. size (Mb)	dimensions
Kohn-Sham Wavefunctions	0.15 Mb	(614, 16)
NL pseudopotentials	0.35 Mb	(614, 37)
Each V/rho on FFT grid	0.24 Mb	(16000)
Each G-vector array	0.04 Mb	(4852)
G-vector shells	0.01 Mb	(1192)
Largest temporary arrays	est. size (Mb)	dimensions
Auxiliary wavefunctions	0.60 Mb	(614, 64)
Each subspace H/S matrix	0.06 Mb	(64, 64)
Each $\langle \psi_i \beta_j \rangle$ matrix	0.01 Mb	(37, 16)
Arrays for rho mixing	1.95 Mb	(16000, 8)

Initial potential from superposition of free atoms

starting charge 23.99889, renormalised to 24.00000
 Starting wfc are 48 randomized atomic wfcs

total cpu time spent up to now is 9.7 secs

per-process dynamical memory: 17.5 Mb

Self-consistent Calculation

iteration # 1 ecut= 60.00 Ry beta=0.70
 Davidson diagonalization with overlap
 ethr = 1.00E-02, avg # of iterations = 2.5

total cpu time spent up to now is 16.9 secs

total energy = -112.65773218 Ry
 Harris-Foulkes estimate = -112.84922719 Ry
 estimated scf accuracy < 0.28394676 Ry

iteration # 2 ecut= 60.00 Ry beta=0.70
 Davidson diagonalization with overlap
 ethr = 1.18E-03, avg # of iterations = 2.0

total cpu time spent up to now is 25.3 secs

total energy = -112.72802339 Ry
 Harris-Foulkes estimate = -112.83818423 Ry
 estimated scf accuracy < 0.21952207 Ry

iteration # 3 ecut= 60.00 Ry beta=0.70
 Davidson diagonalization with overlap
 ethr = 9.15E-04, avg # of iterations = 2.0

total cpu time spent up to now is 32.5 secs

total energy = -112.77199440 Ry
 Harris-Foulkes estimate = -112.77215138 Ry
 estimated scf accuracy < 0.00098690 Ry

iteration # 4 ecut= 60.00 Ry beta=0.70
 Davidson diagonalization with overlap
 ethr = 4.11E-06, avg # of iterations = 4.2

total cpu time spent up to now is 43.7 secs

total energy = -112.77271948 Ry
 Harris-Foulkes estimate = -112.77278781 Ry
 estimated scf accuracy < 0.00014000 Ry

iteration # 5 ecut= 60.00 Ry beta=0.70
 Davidson diagonalization with overlap
 ethr = 5.83E-07, avg # of iterations = 2.0

total cpu time spent up to now is 50.9 secs

total energy = -112.77274027 Ry
 Harris-Foulkes estimate = -112.77274021 Ry
 estimated scf accuracy < 0.00000348 Ry

iteration # 6 ecut= 60.00 Ry beta=0.70
 Davidson diagonalization with overlap
 ethr = 1.45E-08, avg # of iterations = 2.4

total cpu time spent up to now is 59.2 secs

total energy = -112.77274120 Ry
 Harris-Foulkes estimate = -112.77274153 Ry
 estimated scf accuracy < 0.00000063 Ry

iteration # 7 ecut= 60.00 Ry beta=0.70
 Davidson diagonalization with overlap
 ethr = 2.61E-09, avg # of iterations = 2.0

total cpu time spent up to now is 66.8 secs

total energy = -112.77274137 Ry
 Harris-Foulkes estimate = -112.77274146 Ry
 estimated scf accuracy < 0.00000020 Ry

iteration # 8 ecut= 60.00 Ry beta=0.70
 Davidson diagonalization with overlap
 ethr = 8.42E-10, avg # of iterations = 2.0

total cpu time spent up to now is 73.5 secs

total energy = -112.77274140 Ry
 Harris-Foulkes estimate = -112.77274140 Ry
 estimated scf accuracy < 1.7E-09 Ry

iteration # 9 ecut= 60.00 Ry beta=0.70
 Davidson diagonalization with overlap
 ethr = 7.09E-12, avg # of iterations = 3.0

total cpu time spent up to now is 82.3 secs

End of self-consistent calculation

k = 0.8750-0.8750-0.6592 (2422 PWs) bands (ev):

5.4294 7.0193 9.5038 9.5829 9.8749 11.1094 11.2243
 11.3977

11.5224 12.9155 13.2886 13.9496 14.7195 15.8701 20.6788
22.9336

k = 0.0000 0.0000-0.6592 (2402 PWs) bands (ev):

5.3852 6.6392 9.3561 9.9559 10.1092 11.0120 11.0120
11.2945
11.2945 13.6005 14.3198 14.3198 14.6700 15.1541 19.8294
22.3217

the Fermi energy is 15.3158 ev

! total energy = -112.77274140 Ry
Harris-Foulkes estimate = -112.77274140 Ry
estimated scf accuracy < 1.4E-10 Ry

The total energy is the sum of the following terms:

one-electron contribution = 18.99147437 Ry
hartree contribution = 13.26309187 Ry
xc contribution = -20.72732119 Ry
ewald contribution = -124.30009396 Ry
smearing contrib. (-TS) = 0.00010751 Ry

convergence has been achieved in 9 iterations

Forces acting on atoms (Ry/au):

atom 1 type 1 force = 0.00000000 -0.00000000 -0.00000000
atom 2 type 1 force = 0.00000000 0.00000000 -0.00000000
atom 3 type 2 force = 0.00000000 0.00000000 0.00000000

Total force = 0.000000 Total SCF correction = 0.000000

entering subroutine stress ...

total stress (Ry/bohr**3)			(kbar) P= 90.04		
0.00070486	-0.00000000	-0.00000000	103.69	-0.00	-0.00
0.00000000	0.00070486	0.00000000	0.00	103.69	0.00
-0.00000000	0.00000000	0.00042643	-0.00	0.00	62.73

BFGS Geometry Optimization

bfgs converged in 1 scf cycles and 0 bfgs steps
(criteria: energy < 1.0E-04, force < 1.0E-03)

End of BFGS Geometry Optimization

Final energy = -112.7727413965 Ry

Begin final coordinates

ATOMIC_POSITIONS (crystal)

Pt -0.500000000 0.750000000 0.250000000
Pt 0.500000000 0.250000000 -0.250000000
Si 0.000000000 0.000000000 0.000000000

End final coordinates

Writing output data file Pt2Si.save

init_run : 9.07s CPU 9.25s WALL (1 calls)
electrons : 71.72s CPU 72.69s WALL (1 calls)

forces : 0.74s CPU 0.76s WALL (1 calls)
 stress : 2.13s CPU 2.35s WALL (1 calls)

Called by init_run:

wfcinit : 8.60s CPU 8.73s WALL (1 calls)
 potinit : 0.10s CPU 0.10s WALL (1 calls)

Called by electrons:

c_bands : 62.24s CPU 63.09s WALL (9 calls)
 sum_band : 9.11s CPU 9.21s WALL (9 calls)
 v_of_rho : 0.34s CPU 0.34s WALL (10 calls)
 mix_rho : 0.04s CPU 0.04s WALL (9 calls)

Called by c_bands:

init_us_2 : 1.54s CPU 1.49s WALL (1239 calls)
 cegterg : 60.41s CPU 61.24s WALL (531 calls)

Called by sum_band:

Called by *egterg:

h_psi : 55.13s CPU 55.77s WALL (1898 calls)
 g_psi : 0.18s CPU 0.22s WALL (1308 calls)
 cdiaghg : 2.87s CPU 2.89s WALL (1839 calls)

Called by h_psi:

add_vuspsi : 3.36s CPU 3.32s WALL (1898 calls)

General routines

calbec : 4.32s CPU 4.41s WALL (2193 calls)
 fft : 0.20s CPU 0.18s WALL (117 calls)
 fftw : 52.60s CPU 53.33s WALL (58876 calls)
 davcio : 0.01s CPU 0.01s WALL (59 calls)

Parallel routines

fft_scatter : 9.94s CPU 10.24s WALL (58993 calls)

PWSCF : 1m24.03s CPU 1m25.73s WALL

This run was terminated on: 13: 4:54 23Nov2016

 JOB DONE.

EK B: Tezden üretilen yayınlar.

- 1) Karaca, E., Tütüncü, H.M., Uzunok, H.Y., Srivastava, G.P., Uğur, Ş., Theoretical investigation of superconductivity in SrPd_2Ge_2 , SrPd_2As_2 , and CaPd_2As_2 . *Physical Review B*, 93, 054506, 2016.
- 2) Karaca, E., Tütüncü, H.M., Srivastava, G.P., Uğur, Ş., Electron-phonon superconductivity in the ternary phosphides BaM_2P_2 (M=Ni,Rh,and Ir). *Physical Review B*, 94, 054507, 2016.
- 3) Tütüncü, H.M., Uzunok, H.Y., Karaca, E., Srivastava, G.P., Özer, S., Uğur, Ş., Ab initio investigation of BCS-type superconductivity in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -type superconductors. *Physical Review B*, 92, 054510, 2015.
- 4) Karaca, E., Arslan, E., Tütüncü, H.M., Srivastava, G.P., Physical properties of the body-centred tetragonal CaPd_2Ge_2 . *Philosophical Magazine*, 97, 1-18, 2017.
- 5) Tütüncü, H.M., Karaca, E., Srivastava, G.P., Electron-phonon interaction and superconductivity in the $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$. *Philosophical Magazine*, 97, 128-143, 2017.
- 6) Saib, S., Karaca, E., Tütüncü, H.M., Srivastava, G.P., Electron-phonon interaction and superconductivity in the multiband superconductor beta- Bi_2Pd . *Intermetallics*, 84, 136-141, 2017.
- 7) Tütüncü, H.M., Karaca, E., Srivastava, G.P., Electron-phonon interaction and superconductivity in the borocarbide superconductor $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Philosophical Magazine*, Published online, 04.07.2017.

EK C: Tezden üretilen uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (proceedings) basılan bildiriler.

- 1) Karaca, E., Arslan, E., Tütüncü, H. M., Srivistava, G.P., Ab initio Calculation of Superconductivity and Electron-Phonon Interaction in the Body Centered Tetragonal CaPd_2Ge_2 , 2nd International Congress on The World of Technology and Advanced Materials 28 September-02 October 2016 Kırşehir/Turkey (Poster).
- 2) Karaca, E., Tütüncü, H. M., Srivistava, G.P., Uğur, Ş., Threotical Calculation of Absence Of Superconductivity in LiCu_2P_2 , Adım Fizik Günleri V, Osmangazi University 21-23 April 2016, Eskişehir, Turkey (Poster)
- 3) Karaca, E., Tütüncü, H. M., Uzunok, H.Y., Srivastava, G.P., Uğur, Ş., Electron-Phonon Interaction and Superconductivity in SrPd_2Ge_2 with the Body Centered Tetragonal ThCr_2Si_2 Structure, 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union – BPU9, 24-27 August 2015, Istanbul University , Istanbul , Turkey (Poster)
- 4) Karaca, E., Karaman, S., Uzunok, H.Y., Tütüncü, H.M., Srivastava, G.P., Uğur, Ş., An AB INITIO Investigation of Superconductivity in the Body Centered Tetragonal $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{LaPt}_2\text{B}_2\text{C}$, 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union – BPU9, 24-27 August 2015 , Istanbul University , Istanbul , Turkey (Poster)

ÖZGEÇMİŞ

Ertuğrul Karaca 1987 yılında Çorum'un İskilip ilçesinde doğdu. 2006 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü'nü 2010 yılında bölüm birincisi olarak tamamladı. 2011 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda başladı. "Dik Mıknatıslanmaya Sahip Pt/Co/CoO ve Pt/Co/IrMn İnce Filmlerde Exchange Bias Etkisinin Elektrik Alan ile Manipülasyonu" adlı tübitak projesinde bursiyer olarak yer aldı. 2014 yılında Doktora eğitimine Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda başladı. "ThCr₂Si₂ ve LuNi₂B₂C tipi süperiletkenlerin yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak incelenmesi" adlı tübitak projesinde bursiyer olarak yer aldı. 2017 yılında Sakarya Üniversitesi'nde Uzman olarak çalışmaya başladı ve halen Sakarya Üniversitesi Biyomedikal, Manyetik, Yarıiletken Malzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezi (BİMAYAM)'nde Uzman olarak görev yapmaktadır.