

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZrRuP BİLEŞİĞİNİN SÜPERİLETKENLİK
ÖZELLİĞİNE FAZ GEÇİŞİ ETKİSİNİN TEORİK
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Manolya CİN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sadık BAĞCI

Aralık 2020

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.

Manolya CİN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisan yaptığım süre boyunca desteğini ve bilgisini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hüseyin Murat Tütüncü'ye teşekkürlerimi sunarım. Eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini aldığım saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Hüseyin Yasin Uzunok ve danışman hocam Doç. Dr. Sadık Bağcı'ya teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez yazımı boyunca sabırla bana destek olan başta ailem ve arkadaşım Başak Nur Taşlıpınar'a teşekkürü borç bilirim. Yine her türlü desteğini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam Öğr. Gör. Dr. Ertuğrul Karaca'ya da gönülden teşekkür ederim. Yine desteklerinden ötürü sayın Prof. Dr. G. P. Srivastavaya'da teşekkür ederim.

Ayrıca Sakarya Üniversitesi BAPK Daire Başkanlığı'na da tezime vermiş olduğu destekten ötürü (Proje No:2019-7-42-137) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

TEORİ	6
2.1. Süperiletkenlik	6
2.1.1. Süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanması	7
2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	10
2.2.1. Çok-cisim problemi	10
2.2.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı	11
2.2.3. Hohenberg-Kohn teoremleri	11
2.2.4. Kohn-Sham teoremi	12
2.3. Değiş-tokuş-korelasyon Fonksiyonelleri	14
2.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	15
2.3.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)	15
2.3.3. Sözde-potansiyel (pseudopotansiyel) metodu	15
2.4. Örgü Sabitleri ve Hacim Modülünün Belirlenmesi	17
2.5. Elastik ve Mekanik Hesaplamalar	18

2.6. <i>Ab initio</i> Örgü Dinamiği Teorisi	21
BÖLÜM 3.	
HESAPLAMA VE SONUÇLAR	23
3.1. Yapısal ve Elektronik Özellikler	24
3.2. Elastik ve Mekanik Özellikler	30
3.3. Fononlar ve elektron-fonon etkileşimi	34
BÖLÜM 4.	
TARTIŞMA VE SONUÇ	43
KAYNAKLAR	45
EKLER	55
ÖZGEÇMİŞ	56

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angström
ASOE	: Antisimetrik Spin-orbit Etki
BCS	: Bardeen-Cooper-Schrieffer
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
eV	: Elektron-Volt
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
GS	: Geleneksel Süperiletkenlik
GOS	: Geleneksel Olmayan Süperiletkenlik
\hbar	: İndirgenmiş Planck Sabiti ($1.054571726 \times 10^{-34}$ j.s)
K	: Kelvin
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
NC	: Merkezi Simetrik Olmayan
$N(E_F)$: Fermi Seviyesi Elektronik Durum Yoğunluğu
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
\vec{q}	: Dalga Vektörü
Ry	: Rydberg
SOE	: Spin-Orbit Etki
T_c	: Süperiletkenliğe Geçiş Sıcaklığı (Kritik Sıcaklık)
THz	: TeraHertz
TA	: Enine Akustik
LA	: Boyuna Akustik

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	h-ZrRuP bileşiğinin kristal yapısının gösterimi	25
Şekil 3.2.	o-ZrRuP bileşiğinin kristal yapısının gösterimi	26
Şekil 3.3.	h-ZrRuP bileşiğinin hesaplanmış elektronik bant yapısı.	27
Şekil 3.4.	h-ZrRuP bileşiği için hesaplanmış elektronik durum yoğunluğu grafiği.....	28
Şekil 3.5.	o-ZrRuP bileşiğinin hesaplanmış elektronik bant yapısı.	29
Şekil 3.6.	o-ZrRuP bileşiği için elektronik durum yoğunluğu grafiği	31
Şekil 3.7.	(a) h-ZrRuP bileşiği ve (b) o-ZrRuP bileşiği için hesaplanmış Fermi yüzeylerinin gösterimi	32
Şekil 3.8.	o-ZrRuP bileşiği için hesaplanmış (a) fonon dağılımı ve (b) fonon durum yoğunluğu grafikleri	36
Şekil 3.9.	h-ZrRuP bileşiği için hesaplanmış (a) fonon dağılımı, (b) TA fonon modunun elektron-fonon etkileşimine katkısı ve (c) fonon durum yoğunluğu grafikleri	40
Şekil 3.10.	h-ZrRuP ve o-ZrRuP bileşikleri için hesaplanmış Eliashberg spektral fonksiyonunun ve elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansa göre değişim grafiği	42

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. Hekzagonal ZrRuP bileşigi için hesaplanmış yapısal değerler ve önceki veriler ile kıyaslanması	27
Tablo 3.2. Ortorombik ZrRuP bileşigi için hesaplanmış yapısal değerler ve önceki veriler ile kıyaslanması	28
Tablo 3.3. o-ZrRuP ve h-ZrRuP fazları için hesaplanmış elastik sabitler.....	33
Tablo 3.4. ZrRuP'nin her iki fazı için de hesaplanmış bulk modülü (B_{VRH}), shear modülü (G_{VRH}), Young modülü (E), B_H/G_H oranı, Poisson oranı (σ), uluslararası anizotropik indeks (A_U) ve oran anizotropisi	33
Tablo 3.5. ZrRuP'nin ortorombik ve hekzagonal fazları için enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama elastik dalga hızları (V_M) ve Debye sıcaklığının (Θ_D) hesaplanan değerleri ve önceki veriler ile kıyaslaması	33
Tablo 3.6. Hesaplanan serbest bölge merkezli fonon frekansları ile bunların elektron fonon etkileşim parametreleri (λ) ile ortorombik TiNiSi yapıya sahip ZrRuP için öz karakterleri.	37
Tablo 3.7. Hesaplanan serbest bölge merkezli fonon frekansları ile bunların elektron fonon etkileşim parametreleri (λ) ile hekzagonal ZrNiAl yapıya sahip ZrRuP için öz karakterleri.	38
Tablo 3.8. h-ZrRuP ve o-ZrRuP'de süperiletkenlik ile ilişkili elektronik durum yoğunluğu ($N(E_F)$), ortalama logaritmik fonksiyon (ω_{ln}), elektron-fonon etkileşim parametresi (λ), ve süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değerleri. Karşılaştırma için önceki deneysel veriler ve teorik sonuçlar da dahil edilmiştir.....	41

ÖZET

Anahtar kelimeler: Süperiletkenlik, elektron-fonon etkileşimi, fononlar

Hekzagonal ZrRuP (h-ZrRuP) ve ortorombik ZrRuP (o-ZrRuP) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, mekanik, titreşimsel ve elektron-fonon etkileşimi özellikleri ilk-prinsipler pseudopotansiyel yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Fermi enerjisine yakın her iki fazın elektronik hallerinin oluşumunda geçiş metali atomlarının d elektronları etkindir ve bu elektronlar ZrRuP'nin her iki fazında da süperiletken hal oluşumunda daha aktif bir rol oynamaktadır. Elastik ve mekanik özelliklerinin incelenmesi ile h-ZrRuP bileşiğinin o-ZrRuP'den daha yumuşak olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Tez çalışmasında deneysel olarak süperiletken oldukları belirlenmiş farklı kristal yapıya sahip malzemelerin yapısal, elektronik, titreşim ve elektron-fonon etkileşim özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda spin-orbit etkisinin bileşiklerin incelenen fiziksel özellikleri üzerinde nasıl bir etki oluşturduğu araştırılmıştır. Elde edilen veriler tez kapsamında sunulmuştur. Bileşiğin farklı kristal yapılarının incelenmesi sonucunda spin-orbit etkisinin her bir faz için farklı etkiler ortaya çıkardığı bulunmuştur. Her iki faz için fonon dağılım eğrilerinin karşılaştırılması, h-ZrRuP'nin düşük enerjili enine akustik fonon modunun o-ZrRuP'den çok daha yumuşak olduğunu gösterir. Bu fonon modunun yumuşak karakteri h-ZrRuP'de güçlü elektron-fonon etkileşimi sağlar. Bu nedenle, h-ZrRuP için elektron-fonon etkileşim parametresi, o-ZrRuP için karşılık gelen 0.57 değerinden oldukça büyük olan 1.25'e eşittir. Sonuç olarak, elde edilen fonon ve elektron-fonon etkileşimi özellikleri, süperiletken geçiş sıcaklığının h-ZrRuP için o-ZrRuP'den daha yüksek olmasını sağlamıştır. Süperiletkenliğe geçiş sıcaklık değeri h-ZrRuP için 12.49 K ve o-ZrRuP için 3.89 K olarak hesaplanmış olup, deneysel değerler olan 12.93 K ve 3.82 K uyum içerisinde bulunmuştur.

THEORETICAL INVESTIGATION OF PHASE TRANSITION OF SUPERCONDUCTING PROPERTIES FOR ZrRuP COMPOUND

SUMMARY

Keywords: Superconductivity, electron-phonon interaction, phonons

The structural, electronic, elastic, mechanical, vibrational and electron-phonon interaction properties of hexagonal ZrRuP (h-ZrRuP) and orthorhombic ZrRuP (o-ZrRuP) compounds are investigated by using first-principles pseudopotential method. The calculations show that the electronic density of states near the Fermi level is dominated by the d orbitals of transition metals for both phases. With investigating elastic and mechanical properties of studied compounds, it is realized that h-ZrRuP is softer than o-ZrRuP compound.

In this thesis, superconductor compounds with different crystal structures are investigated for structural, electronic, vibrational and electron-phonon interaction properties by using density functional theory. In these calculations the effect of spin-orbit interaction for these compounds is investigated. A comparison of phonon dispersion curves for both phases indicates that the lower transverse acoustic branch of h-ZrRuP is much softer than that of o-ZrRuP. The soft character of this phonon branch gives rise to strong electron-phonon interaction in h-ZrRuP. Therefore, the electron-phonon coupling parameter for h-ZrRuP equals to 1.25 which is considerably larger than the corresponding value of 0.57 for o-ZrRuP. As a consequence, phonon and electron-phonon interaction properties are crucial in making superconducting transition temperature much higher for h-ZrRuP than o-ZrRuP. At the end, the value of this temperature is found to be 12.49 K for h-ZrRuP and 3.89 K for o-ZrRuP which are in good agreement with their experimental values of 12.93 and 3.82 K.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1911 senesinde, süperiletkenlik fenomeni olarak bilinen sıvı helyumun 4 K sıcaklığına kadar indirilmesi fizikte ve teknolojide yepyeni bir çığır açmıştır [1]. Bu olayı keşfeden Kamerlingh Onnes'in ardından süperiletkenlik teorisi 1957'ye kadar mikroskobik boyutta bir teoriye sahip olamadı. 1957'de Bardeen-Cooper-Schrieffer [1;2] tarafından ortaya atılan BCS teorisi ile süperiletkenliğin "Cooper çifti" adı verilen, aralarında sanal bir fonon alışverişi ile bağlı elektronlar sayesinde oluştuğu öngörüsünde bulunulmuştur. BCS teorisine göre bu çiftler Fermi seviyesine yakın serbest elektronlar tarafından oluşturulmaktadır. Elementlerin ve alaşımların süperiletkenlik durumlarını açıklamak için ise Matthias deneysel kuralları [3] uygulanabilir.

Süperiletkenliğin ilk kuantum mekaniksel teorisi BCS teorisi olarak kabul edilir. Bu teori ilk ortaya atıldığında 30 K'e kadar süperiletkenliğe geçiş sıcaklığına sahip süperiletkenler için çoğu kuralı açıklamaktaydı [4]. BCS teorisi ile açıklanabilen süperiletkenlik durumlarına "Geleneksel Süperiletkenlik-GS", buna karşılık, BCS teorisi ile açıklanamayan süperiletkenlik durumları da "Geleneksel Olmayan Süperiletkenlik-GOS" adı verilmektedir.

Eş atomlu ara-metal $TT'X$ (T =elektron-fakir geçiş metali, T' =elektron-zengin geçiş metali, X =P, As, Si veya Ge) bileşikleri sahip oldukları ilginç yapısal [5-17] ve manyetik [18-31] özellikler nedeni ile son elli senedir geniş bir inceleme alanı bulmuşlardır. Geçiş metalinin büyüklüğüne ve elektron sayısına bağlı olarak bu tip bileşikler ya ortorombik TiNiSi-tipi [5] ya da hekzagonal ZrNiAl-tipi [7] yapıda kristalleşir. Her iki yapı da süperiletkenlik özelliği göstermeye elverişlidir ve bu nedenle $TT'X$ bileşiklerindeki asıl ilgi süperiletkenlik davranışının üzerinde

yoğunlaşmıştır [32-54]. ZrRuP bileşiği farklı yapılarda kristalleşme özelliği sergileyip hem hekzagonal ZrNiAl yapıda (h-ZrRuP) [32;35;53] hem de ortorombik TiNiSi yapıda (o-ZrRuP) [35;36;54] bulunabildiğinden metallar arası $TT'X$ süperiletkenlerinin önemli bir üyesi kabul edilir. ZrRuP için ortorombik fazdan hekzagonal faza geçiş şartları 3,5 GPa basınç ve 1100 °C sıcaklıkta oluşmaktadır [39]. Hekzagonal ZrNiAl tipi süperiletkenler içerisinde h-ZrRuP bileşiği 13 K süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) ile en yüksek T_c değerine sahiptir [32]. Diğer yandan ortorombik faz için T_c değeri 4 K civarında olup hekzagonal yapıdan çok daha düşük bir değerdir [53]. h-ZrRuP'nin o-ZrRuP'den daha büyük T_c değerine sahip olması dikkat çeken bir araştırma konusu olarak sürekli ilgi çekmiştir. Barz ve çalışma arkadaşları [32] o-ZrRuP bileşiğine kıyasla daha yüksek T_c değerine sahip h-ZrRuP bileşiğinin T_c değerindeki artışın Ru-Ru arasındaki mesafe değişimine bağlı olabileceğini öne sürmüşlerdir. Bu çalışmaya göre h-ZrRuP bileşiğinde Ru atomları arasındaki fark 2,63 Å değerine sahip olup bu değer Ru metalindeki atomlar arası mesafe olan 2,68 Å değerinden daha kısadır. Bu değerdeki azalış 4d kabuğunun band genişliğinin azalmasına ve böylece h-ZrRuP için Fermi enerji seviyesi durum yoğunluğu ($N(E_F)$) değerinde artışa neden olabilir. Bunun sonucunda h-ZrRuP bileşiğinin yüksek T_c değerine sahip olması $N(E_F)$ değerinin yüksek olmasına bağlanabilir [32]. Fakat h-ZrRuP bileşiği üzerine yapılmış olan özgül ısı ölçümleri [53] Ru metaline kıyasla % 30 daha küçük bir $N(E_F)$ değeri olan 0,76 Durum/eV.atom değerine sahip olduğunu göstermektedir. Bu deneysel gözlem Barz ve arkadaşları tarafından öne sürülen açıklamayı çürütmektedir [32]. o-ZrRuP bileşiği için de 2 K ile 5 K arasında özgül ısı ölçümleri yapılmıştır [36]. Bu ölçümlerden o-ZrRuP için hesaplanmış $N(E_F)$ değeri 0,72 Durum/eV.atom olup bu değer h-ZrRuP nin değeriyle aynıdır. Bu gözlem h-ZrRuP ve o-ZrRuP bileşiklerindeki yüksek T_c değeri farkının $N(E_F)$ değerleri ile açıklanamayacağını göstermektedir. Her ne kadar her iki yapıda benzer değerlere sahip olsada debye sıcaklıkları [36;53] ($\Theta_D^{h-ZrRuP}=345$ K ve $\Theta_D^{o-ZrRuP}=454$ K) birbirinden % 30 farklıdır. Bu da fonon modlarının frekanslarındaki azalmanın elektron fonon etkileşim parametresine pozitif katkı yapacağı bilindiğinden, h-ZrRuP için daha yüksek bir T_c değeri oluşmasına neden olmaktadır çünkü Θ_D değerindeki bu azalış fonon modlarının frekanslarında azalmaya neden olmuştur. Bu durumun daha iyi anlaşılması için her iki faz için de

fonon hesaplamalarının yapılmasını gerektirmektedir ancak ne yazık ki bu durum literatürde tamamen göz ardı edilmiştir. Shirotani ve arkadaşları [38] h-ZrRuSi bileşiğinin h-ZrRuP'den her ne kadar % 9'luk bir Ru-Ru bağ uzunluğu fazlalığı olsa da 12 K civarında süperiletkenlik gösterdiğini buldular. Bu gözlem Barz ve çalışma arkadaşlarının [32] önerilerinin aksine süperiletkenlik sıralılığının Ru-Ru arası mesafeden bağımsız olduğunu göstermektedir. Shirotani ve arkadaşları [41-45] yaptıkları deneysel çalışmalarla h-HfRuP, h-ZrRuP, h-ZrRuAs, h-ZrRuSi, o-ZrRuGe ve o-NbPS bileşiklerinin süperiletkenlik parametrelerini, valans elektronları sayısını ve formül başına hacim değerlerini karşılaştırmışlardır. Bu karşılaştırma sonucunda her ne kadar birim hücre başına hacimleri farklılık gösterecek şekilde incelenen tüm bileşiklerin 10 K üzerinde süperiletkenlik gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Bu sonuç incelenen eş atomlu bileşiklerin göstermiş oldukları süperiletkenliğin birim hücre hacminden bağımsız olduğunu göstermiştir. Daha da önemlisi fosfidler ve arsenit bileşiklerinde 17 valans elektronu varken silisid bileşiklerinde bu değer 16 olmasına rağmen T_c değerleri neredeyse aynıdır. Bu gözlem [41-45] her ne kadar incelenen bileşiklerin elektriksel özellikleri valans elektronlarına bağlı olsa da süperiletkenlik özelliklerinin valans elektronlarına bağlı olmadığını göstermiştir. Yukarıda bahsi geçen tüm deneysel çalışmalar h-ZrRuP ve o-ZrRuP bileşikleri arasındaki yüksek T_c farkının literatürde yer almayan fonon ve elektron fonon etkileşimi hesaplamalarıyla açıklanabileceği sinyalini vermiştir.

Her iki fazında da süperiletken olduğu gözlemlenen ZrRuP bileşiği teorisyenleri yapısal ve elektronik çalışmaya teşvik ederken, elastik, titreşim ve elektron-fonon etkileşim özellikleri henüz çalışılmamıştır. Seo ve çalışma arkadaşları [55] genişletilmiş Huckel sıkı paketleme (EHTB) yöntemi ile ZrRuP'nin her iki fazı içinde bant yapı hesaplamalarını yapmıştır. Hesaplama sonucu [55] h-ZrRuP ve o-ZrRuP için $N(E_F)$ değerleri sırası ile 0,21 Durum/eV.atom ve 0,29 Durum/eV.atom olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, her iki faz için belirli ısı ölçümleri ile elde edilen deneysel değerlerden önemli ölçüde düşük olmasına rağmen [36;53] bu teorik çalışmada yalnızca $N(E_F)$ değeri benzerliğinden dolayı, elektronik yapı hesaplarının her iki faz arasındaki T_c değerlerindeki bu büyük farkı açıklayabilmek için yeterli olmadığını göstermiştir. h-ZrRuP ve o-ZrRuP'nin elektronik özellikleri, yerel yoğunluk yaklaşımı

(LDA) içindeki tam potansiyel doğrulaştırılmış artırılmış düzlem dalga (FLAPW) yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir [56;57]. Bu teorik çalışmalar, Fermi seviyesine yakın her iki fazdaki bantların çoğunlukla d-orbital kabuğuna bağlı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu teorik çalışmalar, $N(E_F)$ 'nin değerini her iki faz için 0.71 Durum/eV.atom olarak verir. Her iki faz da eşit $N(E_F)$ değerine sahip olduğundan, elektronik özelliklerinden çok fonon özellikleri bileşiklerin süperiletken durumlarında etkin bir rol oynamaktadır. Bahsi geçen çalışmalara ilaveten, h-ZrRuP ve o-ZrRuP'nin elektronik bant özellikleri LDA yaklaşımı kullanılarak ortogonalize lineer kombinasyon atomik orbital metodu ile yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplanmıştır [58]. Bu çalışma da önceki teorik çalışmalarla benzer şekilde bileşiklerin Fermi seviyelerine P atomlarından gelen katkının çok küçük olduğunu ve geçiş metallerinin d kabuklarının tüm Fermi seviyesine hâkim olduklarını göstermiştir. Her ne kadar her iki faz için de yapısal ve elektronik özellikleri sunulup tartışılmış olsa da fonon ve elektron fonon etkileşimi hesaplamaları literatürde tamamen göz ardı edilmiştir. Bu eksiklik metalik sistemlerde elektrik ve termal direnç, termal genleşme, süperiletkenlik gibi önemli fiziksel özelliklerin fononlar ve fononların elektronlarla etkileşimine bağlı olduğu düşünüldüğünde mutlaka giderilmesi gereken bir eksiklik olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sebeple bu tezin asıl amacı aralarında yüksek süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı farkı olan h-ZrRuP ve o-ZrRuP bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, mekanik, fonon ve elektron fonon etkileşimi özelliklerini inceleyerek bu sıcaklık farkının nedenini ortaya koymaktır.

Bu tezde DFT'nin genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) [59;60] kullanılarak h-ZrRuP ve o-ZrRuP bileşiklerinin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Zor-zorlama metodu [61;62] kullanılarak ikinci derece elastik sabitlerin değerleri hesaplanacaktır. Bu değerler hesaplandıktan sonra bulk modülü (B), shear modülü(G), Young modülü(E) ve Poisson oranı (σ) değerleri Voigt-Reuss-Hill (VHR) [63-65] yaklaşımı kullanılarak elde edilecektir. Elde edilen yapısal ve elektronik sonuçlar kullanılarak her iki bileşiğin fonon özellikleri lineer tepki metodu ile elde edilecektir. Fonon hesaplamaları yapıldıktan sonra lineer tepki metodu [59;60] ve Migdal-Eliashberg yaklaşımı [66;67] beraber kullanılarak elektron fonon matris elemanları her iki faz için de hesaplanacaktır. Son olarak fonon hesaplamaları ve

elektron fonon matris elemanları beraber kullanılarak Eliashberg spektral fonksiyonu elde edilecek ve bu fonksiyon kullanılarak ortalama elektron fonon parametresi, logaritmik ortalama fonon frekansı ve süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı hesaplamaları yapılacaktır.

Bu tezin giriş bölümünde tez ve incelenecek malzemeler hakkında genel bir bilgi verilmiştir. Tezin ikinci bölümünde tez kapsamında kullanılan yöntemler ele alınmıştır. Üçüncü bölümde hesaplama değerleri ve sonuçlar sunulmuştur. Dördüncü ve son bölümde ise elde edilen sonuçlar yorumlanarak tartışılmıştır.

BÖLÜM 2. TEORİ

2.1. Süperiletkenlik

1911 senesinde Onnes'in sıvı helyumu keşfi [68] ile cıvanın sıcaklığı 4 K civarında öz direncinin aniden sıfıra indiği görülmüştür. "Süperiletkenlik" adı verilen bu fenomen, bazı malzemeler kritik bir sıcaklık altında akımın dirence maruz kalmadan hareketi anlamını taşımaktaydı. Bu tip malzemeler süperiletkenliklerini dış bir manyetik alanın etkisinde olduklarında kaybedebiliyorlardı. Bu durumda özel bir kritik manyetik alanla tanımlanan nicelik ortaya çıkmıştı [69]. Meissner ve Oschenfeld, 1933 senesinde süperiletkenlik özelliği gösteren malzemelerin dış manyetik alana karşı mükemmel diyamanyetizma gösterdiğini keşfettiler ve bu olaya Meissner etkisi" adı verildi [70]. Süperiletken bir malzemede mükemmel diyamanyetizma fenomenleri ve sıfır direnç birbirlerinden bağımsız iki olay olarak karşımıza çıkmaktadır. Süperiletkenliği ilk olarak açıklamaya çalışan teoriler fenomenolojik teorilerdi. Bunlardan London teorisi [71-73] ve Ginzburg-Landau teorileri [73;74] ile süperiletkenliğe mikroskobik olarak açıklayan BCS teorisi oldukça ilgi çekici sonuçlar ortaya sunmuştu. Süperiletkenlik fenomeninin ilk mikroskobik açıklamasını Bardeen, Cooper ve Schrieffer (BCS) 1957 senesinde ortaya atmışlardır [1;72;73;75]. BCS teorisine göre Fermi seviyesinin hemen üstünde iki adet elektron aralarında çekici bir etkileşim oluşturarak bir çift oluştururlar. Bu bir çift elektrona "Cooper çifti" adı verilir [1;72;73;75]. BCS'ye göre bu çiftin oluşmasının temel nedeni elektronlar arasında değiş-tokuşu gerçekleşen bir sanal fonon alış-verişidir ve bu olay "elektron-fonon etkileşimi" olarak tanımlanır. Bu etkileşimin büyüklüğü Cooper çiftleri arasındaki çekici etkileşimi tanımlayacak birimsiz bir elektron-fonon etkileşim parametresi ile tanımlanabilir.

2.1.1. Süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanması

Fonon durum yoğunluğu;

$$g_{(k+q)m;kn}^{qj} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{qj}}} \langle \Phi_{(k+q)m} | \mathbf{e}_{qj} \cdot \vec{\nabla} V^{\text{SCF}}(\mathbf{q}) | \Phi_{kn} \rangle \quad (2.1)$$

şeklinde verilebilir. 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 türevidir.

Elektron-fonon matris elemanları kullanılarak;

$$\gamma_{qj} = 2\pi\omega_{qj} \sum_{knm} |g_{(k+q)m;kn}^{qj}|^2 \delta(\varepsilon_{kn} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{(k+q)m} - \varepsilon_F) \quad (2.2)$$

eşitliğinden γ_{qj} fonon çizgi genişliği hesaplanabilir. Malzemenin elektron-fonon etkileşimi ise;

$$\lambda_{qj} = \frac{\gamma_{qj}}{\pi N(E_F) \omega_{qj}^2} \quad (2.3)$$

bağıntısından belirlenebilir. Burada $N(E_F)$ Fermi seviyesinde elektronik durum yoğunluğudur. Elektron-fonon etkileşme parametresi ve fonon genişliği hesaplamalarında fonon spektrumlarında görülen beklenmedik durumlar etkili olmaktadır. Elektron-fonon etkileşim parametresini elde edebilmek için izotropik Eliashberg spektral fonksiyonunu kullanmak uygundur [76;77]. Spin-tekli süperiletkenlik için bağlı Eliashberg eşitlikleri;

$$Z_m = 1 + \frac{\pi T}{\omega_m} \sum_{m'} \frac{\omega_{m'}}{\sqrt{\omega_{m'}^2 + \Delta_m^2}} \lambda(\omega_m - \omega_{m'}) \quad (2.4)$$

ve

$$\Delta_m = \frac{\pi T}{Z_m} \sum_{m'} \frac{\Delta(\omega_{m'})}{\sqrt{\omega_{m'}^2 + \Delta_m^2}} \lambda(\omega_m - \omega_{m'} - \mu^*) \quad (2.5)$$

olarak verilir. Z_m kütle renormalizasyon fonksiyonunu, Δ_m çift-frekanslı spin-tekli süperiletkenlik fonksiyonunu, μ^* Anderson-Morsel Coulomb itme potansiyelini ve λ ise elektron-fonon etkileşmesini ifade etmektedir [78]. Bu iki denklem kullanılarak momentuma bağlı isotropik Eliashberg spektral fonksiyonu $\omega_{\vec{q}j}$ fonon frekansları olmak üzere;

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_F)} \sum_{\vec{q}j} \frac{\gamma_{\vec{q}j}}{\hbar\omega_{\vec{q}j}} \delta(\omega - \omega_{\vec{q}j}) \quad (2.6)$$

eşitliği ile bulunur. Elektron-fonon etkileşim parametresini elde etmek için momentuma bağlı isotropik Eliashberg spektral fonksiyonu kullanılır. Buradan momentuma bağlı ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi λ_{ep} [79;80];

$$\lambda_{ep} = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.7)$$

formülünden elde edilir. Süperiletkenlik çalışmalarında anafikirlerden birisi elektron-fonon etkileşiminin gücünü tayin etmektir. λ_{ep} parametresi hesaplandıktan sonra süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı;

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1,2} \exp\left(-\frac{1,04(1 + \lambda_{ep})}{\lambda_{ep} - \mu^*(1 + 0,62\lambda_{ep})}\right) \quad (2.8)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Bu ifadeye Migdal-Eliashberg yaklaşımı [81] adı verilir. Burada ω_{ln} , logaritmik ortalama fonon frekansı aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$\omega_{ln} = \exp\left(2\lambda_{ep}^{-1} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \ln\omega\right). \quad (2.9)$$

μ^* Coulomb itme sabiti parametresinin değeri 0,10 ile 0,16 arasında değişmektedir [75]. Bu parametrelere ek olarak ortalama fonon frekansları;

$$\langle\omega\rangle = \frac{\int_0^{\infty} \omega^n \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega}{\int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega} \quad (2.10)$$

formülüyle hesaplanır. Özellikle $\langle\omega^2\rangle$ değeri oldukça önemlidir, çünkü bu değer büyük olması elektron-fonon etkileşimine negatif katkı yapmaktadır. Bu negatif etki aşağıdaki formülden;

$$\lambda = \frac{\eta}{M\langle\omega^2\rangle} \quad (2.11)$$

açık bir şekilde görülebilir. BCS teorisinde Cooper çiftlerinin ayrılması için gerekli olan boşluk enerjisi $2\Delta_k$, T_c 'ye aşağıdaki gibi bağlıdır;

$$2\Delta_k = 3.53 k_B T_c. \quad (2.12)$$

Burada k_B , Boltzmann sabitidir. Elektron-fonon etkileşim parametresi, elektronik özgül ısı sığası katsayısının hesaplanmasında kullanılabilir. Elektronik özgül ısı sığası katsayısı(γ) bileşiğin elektronları arasındaki korelasyon büyüklüğünü tanımlayan bir parametre olup;

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) (1 + \lambda + \mu^*). \quad (2.13)$$

eşitliği ile hesaplanabilir.

2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Temeli yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan *ab initio* teorileri, kristallerin yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerini araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin temelleri 1960'lı yıllarda Hohenberg-Kohn [82] ve Kohn-Sham [83] tarafından atılmıştır. Günümüzde bilgisayar sistemlerinin gelişmesi ve bu sayede bilgisayarların işlemleri çok daha hızlı bir şekilde yapabilmeleri, bu metotların önemini iyice artırmıştır. Şimdiye kadar bu metotlarla yapılan araştırmalar, deneysel sonuçlarla mükemmel uyumlar vermiştir. Bununla birlikte deneysel çalışma yapmanın çok zor olduğu kristallerin taban durum özellikleri de bu metotlarla belirlenerek, katıhal fiziğinin ve elektronüğün kullanımına sunulabilir. Şimdi yoğunluk fonksiyonel teorisinin uygulanışından kısaca bahsedelim.

2.2.1. Çok-cisim problemi

Kuantum mekaniğinde katı bir sistemin tanımlanması için çok-cisim (elektron ve çekirdek) dalga fonksiyonunun tanımlanması gerekir. Bu sistemi tanımlamak için ilk önce zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde yola çıkılır;

$$\hat{H}\psi = \hat{E}\psi. \quad (2.14)$$

Burada \hat{H} Hamiltonyen operatörü olup ψ dalga fonksiyonunu, \hat{E} ise enerji operatörünü temsil etmektedir. Çok-cisim için Hamiltonyen ifadesi [84];

$$E_{el}[n] = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.15)$$

olarak yazılır. $R = \{R_I, I = 1, 2, \dots, N\}$ olacak şekilde çekirdek koordinatlarını temsil ederken $r = \{r_i, i = 1, 2, \dots, n\}$ elektron koordinatlarını temsil eder. Denklem 2.15'de ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim elektron-elektron arası etkileşimi, üçüncü terim çekirdeğin kinetik enerjisini, dördüncü terim elektron-çekirdek arası potansiyel etkileşimini ve beşinci terim çekirdek-çekirdek etkileşimini temsil etmektedir. Bu denklemin çözülmesi analitik olarak çok zordur ve bazı yaklaşımların yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

2.2.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Bu yaklaşımda elektronların durumları çekirdeğin hareketinden bağımsız olarak ele alınır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük olduğu için çekirdeklerin kinetik enerjileri ihmal edilebilir bir seviyededir. Bu durumda elektronlar çekirdeklerin oluşturduğu sabit bir potansiyel altında hareket eden yüklü parçacıklar gibi düşünülebilir. Böylece Denklem 2.15'de üçüncü terim ihmal edilirken son terim sabit bir potansiyel halini alır [84];

$$E_{el}[n] = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + E_{sabit} \quad (2.16)$$

Bu denklemde birimler atomik birim (a.u.) sistemine göre alınmış olup $\hbar = e = m_e = 1$ 'dir. Bu durumda taban durumu enerjisi E_o , n elektron sayısı ve çekirdeğe bağlı dış potansiyelin bir fonksiyonu yani $E_o = E[n, V_{dış}]$ halini alır.

2.2.3. Hohenberg-Kohn teoremleri

1964 senesinde Hohenberg ve Kohn [82] iki adet teorem ortaya attılar. İlk teoreme göre elektron yoğunluğu dış potansiyeli belirlemekteydi ve taban durumu için parçacık yoğunluğu $\rho_o(r)$ ile tanımlanmaktaydı. Bu durumda $\rho_o(r)$ ifadesinin verilmesi durumunda, taban durum dalga fonksiyonu $\psi_o(r)$ bulunabileceği gibi bu durumun tersi de geçerliydi. Her iki durumda da aynı sonuçlar ortaya çıkmaktadır.

İkinci teoreme göre ise yoğunluğa bağlı genel bir $E(\rho)$ fonksiyoneli tanımlanabilir ve terimleri yine yoğunluğa bağlı olarak yazılabilir. Kesin taban durumu bu tanımlanan fonksiyonelin minimum değerini aldığı yer olarak belirlenir. Bu durumda verilmiş taban durumu yoğunluğu için enerji ifadesi;

$$E_o = \min_{\psi \rightarrow \rho_o} \langle \psi | T_e + V_{dış} + V_H | \psi \rangle \quad (2.17)$$

olur. T_e elektronların kinetik enerjisi, $V_{dış}$ elektronlara etkiyen çekirdekten kaynaklı dış potansiyel enerjisi tanımlarken, V_H Hartree enerjisi olup elektronların Coulomb potansiyel enerjisini tanımlamaktadır.

2.2.4. Kohn-Sham teoremi

Yukarıda sözünü ettiğimiz denklemler Kohn ve Sham'ın önerileriyle 1965 yılında çözüme ulaşmıştır [83]. Bu kısımda Denklem 2.16 ile verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun $\rho_o(r)$ olduğunu kabul edeceğiz. Bu durumda Hohenberg ve Kohn tarafından yazılan enerji ifadesi;

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_o[\rho] + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int \int dr' dr \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{XC}[n] \quad (2.18)$$

şeklini alır. Öncelikle aşağıdaki gibi tanımlanan bir $\rho(r)$ elektron yoğunluğu tanımlayabiliriz;

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(r)|^2. \quad (2.19)$$

Buradaki toplam dolu durumlar ($i=1,2,3,\dots,n$) üzerinden yapılmaktadır. $\Phi_i(r)$ ise, aşağıdaki gibi bir Schrödinger eşitliğini sağlayan, birbirleriyle etkileşmediğini kabul ettiğimiz elektronların dalga fonksiyonlarıdır;

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{den}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r). \quad (2.20)$$

Bu ifadede $V_{den}(r)$ tek parçacık deneme potansiyeli olarak tanımlanır. Bu eşitliğin bir çözümünü şu şekilde yazabiliriz;

$$\sum_i \varepsilon_i = \sum_i \left[\Phi_i \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{den}(r) \right) \Phi_i \right] = T_0[\rho] + \int dr V_{den}(r) \rho(r). \quad (2.21)$$

Bu durumda denklem 2.18 aşağıdaki şekli alacaktır;

$$E_{el}[\rho] = \sum_j \varepsilon_j + \int dr V_{den}(r) \rho(r) + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int \int dr' dr \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{XC}[\rho]. \quad (2.22)$$

Bu ifadeyi $\rho(r)$ 'yi, V_{den} 'in bir fonksiyonu kabul edip, V_{den} 'e bağlı olarak, ya da V_{den} 'i, $\rho(r)$ 'nin bir fonksiyonu kabul edip, $\rho(r)$ 'ye bağlı olarak minimum hale getirmemiz gerekir. Biz $\rho(r)$ 'ye bağlı bir döngü alarak, $E_{el}[\rho]$ 'yu minimum yapacak olan $V_{den}(r)$ 'yi aşağıdaki gibi yazabiliriz;

$$V_{den}(r) = V_{dış}(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} = V_{KS}(r) + E_{sabit}. \quad (2.23)$$

Denklemdaki V_{KS} , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilir[83];

$$\begin{aligned} V_{KS}(r) &= V_{dış}(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \\ &= V_{dış}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Daha önce de belirttiğimiz gibi V_H “Hartree enerjisi” olarak bilinen enerjidir ve Coulomb potansiyeline eşdeğerdir. Yukarıdaki eşitlikte karşılığı;

$$V_H(r) = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \quad (2.25)$$

şeklindedir. V_{XC} ifadesi ise;

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.26)$$

olup etkin bir tek elektron değiş-tokuş potansiyelidir. Artık Denklem 2.19 ve denklem 2.20’i sırasıyla, temel hal durumunu temsil edecek şekilde aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\rho_o(r) = \sum_{j=1}^N |\Phi_j(r)|^2. \quad (2.27)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \Phi_j(r) = \epsilon_j \Phi_j(r) \quad (2.28)$$

Bu denklemler kendini doğrularak çözülebilmektedir. Bu yüzden bu denklemlere “kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri” adı verilir [83]. Enerjinin minimum değerini veren $\rho_o(r)$ fonksiyonu bizim aradığımız doğru taban hali yoğunluk fonksiyonu olur.

2.3. Değiş-tokuş-korelasyon Fonksiyonelleri

Yukarıda bahsi geçen eşitliklerin çözülenebilmesi için bir yaklaşım yapma zorunluluğu doğmuştur. DFT kapsamında değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonellerini tanımlamak için iki adet yaklaşım mevcuttur. Bunlar “Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)” ve “Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA)” olarak adlandırılır.

2.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

LDA şeması değiş-tokuş-korelasyon enerjisi olarak homojen elektron gazını kullanır. İyon çekirdek homojen pozitif bir yük yoğunluğu ile yer değiştirir ve elektronlar sürekli sabit bir dış potansiyele maruz kalırlar. Sistem için toplam LDA değiş-tokuş-korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int dr \epsilon_{XC}^{homojen}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (2.29)$$

olarak yazılır [85]. $\epsilon_{XC}^{homojen}$ ifadesi $\rho(\vec{r})$ yoğunluğunda etkileşen homojen elektron gazındaki her bir parçacık için değiş-tokuş-korelasyon enerjisini temsil etmektedir. LDA özellikle zayıf şekilde pertürbe olan elektron gazı için ideal bir yaklaşım olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle metal karakteristik gösteren bileşikler için ideal bir yaklaşım olsa da bütünleşik enerjiyi ve bulk modülünü daha büyük hesaplarken örgü parametrelerini daha küçük hesaplama eğilimi vardır.

2.3.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)

LDA'da bir \vec{r} noktasındaki yoğunluk kullanılırken gerçek uzayda yoğunluk her bir noktadan noktaya değişim gösterir. Gerçek bir malzeme incelenmesinde yoğunluğun gradyanı ($\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$) di göz önüne alınmalıdır. GGA'da bu değişim de göz önüne alınarak yeni bir şema tasarlanmış ve değiş-tokuş-korelasyon enerji ifadesi;

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int f^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})]dr \quad (2.30)$$

şeklinde ifade edilmiştir [86-88].

2.3.3. Sözde-potansiyel (pseudopotansiyel) metodu

Çoğu malzemenin tüm fiziksel ve kimyasal özelliklerini sahip oldukları değerlik elektronları ile ifade edebileceğimiz için malzemelerdeki elektronik özellikleri

çekirdek (core) ve değerlik elektronları olarak ayırıp sözde-potansiyel metodunu uygulayabiliriz. Bu tip sistemlerde çekirdek elektronlarının birbir etkileşimi yerine sözde-potansiyel ifadesi yazılarak hesaplamalar yapılacaktır. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme “iyon çekirdeği” adı verilir. Böyle bir sistemdeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile iyon çekirdeği elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olsun. Sözde-potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon çekirdeği hiçbir rol oynamaz. Denklem 2.31.’de verilen Schrödinger dalga fonksiyonu ψ ise, değerlik elektronlarından gelen etkisi az olan bir ϕ fonksiyonu ile, iyon çekirdeklerinden kaynaklanan ϕ_c fonksiyonlarının toplamı şeklinde aşağıdaki gibi yazılabilir [89];

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c. \quad (2.31)$$

Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayıları ψ ile ϕ_c ’nin;

$$\langle \psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (2.32)$$

şeklinde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Sistem için elektronik enerji ifadesini yeniden yazarsak;

$$H\phi + \sum_c (\epsilon - E_c | \phi_c \rangle \langle \phi_c | \phi) = \epsilon \phi \quad (2.33)$$

olur. Son denklemdaki E_c ifadesi, kor bölgesindeki özdeğerlerden biridir. Bulduğumuz son eşitlikten aşağıdaki gibi iki denklem yazabiliriz [59];

$$(H + V_R)\phi = \epsilon \phi, \quad (2.34)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \epsilon \phi. \quad (2.35)$$

Yukarıdaki ilk denklemden tanımlanan V_R , itici bir potansiyel operatörüdür. İkinci denklemden V_{ps} potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar ve onlardan bağımsız olarak Artencik tarafından yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan sözde-potansiyel operatörüdür [89];

$$V_{ps} = V_A + V_R. \quad (2.36)$$

Bu potansiyel 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} potansiyeline sözde potansiyel ve ϕ 'ye de sözde dalga fonksiyonu denir.

2.4. Örgü Sabitleri ve Hacim Modülünün Belirlenmesi

Bir kristalin toplam enerjisinin bulunması oldukça önemlidir. Çünkü toplam enerjinin bulunması ile materyalin fiziksel özelliklerinin tayini mümkün olur. Toplam enerjiyi hesaplamak için denge durumundaki örgü sabitlerinin tayin edilmesi gerekir. Örgü sabitlerinin belirlenebilmesi için öncelikle kristalin yapısı bilinmelidir. Bu kristal yapıda denge durumu örgü sabitlerini belirlemek için aşağıda verilen enerji ifadesi kullanılarak;

$$E_{l,j,m,m'}^{I,\sigma,\sigma'} = E_{l,j}^I \sum_{m_j=-j}^j \alpha_{m_j}^{\sigma,l,j} U_{m_j,m}^{\sigma,l,j} \cdot \alpha_{m_j}^{\sigma',l,j} U_{m_j,m'}^{*,\sigma,l,j}. \quad (2.37)$$

farklı hacim değerlerine karşılık gelen enerjiler hesaplanır. Elde edilen sonuçlardan yararlanılarak, enerji-hacim grafiği çizilir. Bu grafikte enerjinin minimum olduğu yerde hacmin değeri belirlenir. Toplam enerji ve denge durumundaki örgü sabiti bulunduktan sonra aşağıda verilen Murnaghan eşitliklerinden [90];

$$P = \frac{B_0}{B_0'} \left[\left(\frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (2.38)$$

$$E = \frac{\Omega_0 B_0}{B_0'} \left[\frac{1}{B_0' - 1} \left(\frac{\Omega}{\Omega_0'} \right)^{B_0' - 1} + \frac{\Omega}{\Omega_0} \right] - \frac{\Omega_0 B_0}{B_0' - 1} + E(\Omega_0) \quad (2.39)$$

hacim modülü (B_0) ve onun basınca göre birinci türevi (B') hesaplanabilir.

2.5. Elastik ve Mekanik Hesaplamalar

Tek kristalin elastik hesaplamalarını yapmak malzemenin işlenebilirliği hakkında bize önemli fikirler verecektir. Hekzagonal bir sistem için birbirinden bağımsız C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} ve C_{44} şeklinde bağımsız beş elastik sabit vardır. Altıncı sabit $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ ile bulunabilir. Ortorombik bir sistem için C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} ve C_{66} olmak üzere dokuz adet bağımsız elastik sabit mevcuttur. Bu elastik sabitlerin üretilmesinde iyi bilinen gerilme-gerinim metodu [61;62] kullanılmıştır ve burada bir kez daha belirtilmesine ihtiyaç duyulmamaktadır. Mekanik kararlılık şartı [91] hekzagonal ve ortorombik sistemler için farklı ifadelerdir. Hekzagonal faz için;

$$C_{44} > 0; C_{11} > |C_{12}|; \text{ ve } (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13} \quad (2.40)$$

iken ortorombik faz için;

$$\begin{aligned} C_{ii} > 0 \ (i = 1, 6), \ C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0, \ C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0, \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, \ C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0, \\ C_{ii} > 0 \ (i = 1, 6), \ C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0, \ C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0, \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, \ C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0 \end{aligned} \quad (2.41)$$

şeklinde ifade edilir. Çok kristal hacim modülü (B_{VRH}) ve çoklu-kristal shear modülü (G_{VRH}) direk olarak Voigt-Reuss-Hill (VRH) [92;93] yaklaşımı ile hesaplanabilir. Voigt yaklaşımı [63] mekanik modüllerinin sabit zorlama altında üst sınırını belirlerken Reuss yaklaşımı sabit zor altında alt limiti belirler. Hill yaklaşımı [94] ise Voigt ve Reuss yaklaşımlarının ortalama mekanik modüllerinin değerini gösterir. B_H

ve G_H değerleri Young modülü E ve Poisson oranı (σ) değerlerinin bulunması için aşağdaki ifadelerde kullanılırlar;

$$E = \frac{9G_H B_H}{(3B_H + G_H)} \text{ ve } \sigma = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (2.42)$$

Bulk modülü bir malzemenin sertliği ile ilgili ön bilgi verse de diğer mekanik özelliklerin de incelenmesi gerekir. Shear modülü sertlik konusunda daha fazla bilgi içerdiğinden yüksek bulk modülü her zaman sert malzeme anlamına gelmemektedir. Young modülü ise bir malzemenin esnekliği hakkında bilgi verir. Young modülünün değeri büyüdükçe malzeme esnekliğini kaybetmektedir. Pugh kriterlerine [95] göre B_H/G_H oranı 1,75'den büyükse malzeme esnek özellik göstermektedir, değil ise kırılığandır. Ayrıca Poisson oranı 0,1 civarında olan malzemeler kovalent bağ hakimiyeti altındayken 0,33 civarlarında olan malzemeler de metalik bağ daha baskındır [96].

Tek kristal için anizotropinin ne kadar uzadığını bilmek önemlidir. Bazı anizotropik katsayılar elastik anizotropiyi hesaplamak için kullanılmaktadır. Hesaplamalarımızda evrensel anizotropi katsayı (A^U) ve yüzde anizotropi indeksleri (A_B ve A_G) aşağdaki şekilde hesaplanabilir;

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0, \quad A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R}, \quad A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R}. \quad (2.43)$$

Eğer bu sabitler sıfır ise malzeme izotropik özellik gösterirken sıfırdan farklı olması durumunda anizotropik özellik göstermektedir.

Debye sıcaklığı (Θ_D) bir malzemenin ısısal iletkenliği, özgül ısısı, elastik sabitleri ve süperiletkenliği ile doğrudan ilişkilidir. Düşük sıcaklıklarda titreşim uyarılmaları genelde akustik titreşimlerden kaynaklanır ve bu nedenle ortalama akustik dalga hızı (V_M) kullanılarak Θ_D değeri aşağdaki denklem ile hesaplanabilir [97].

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n N_A \rho}{4\pi M} \right)^{1/3} V_M \quad (2.44)$$

Burada h , k_B , N_A , M , n ve ρ parametreleri sırasıyla Planck sabiti, Boltzmann sabiti, avagadro sayısı, moleküler ağırlık, bir moleküldeki atom sayısı ve kütle yoğunluğunu ifade eder. Akustik dalga hızları [97];

$$V_T = \left(\frac{G_H}{\rho}\right)^{1/2}, V_L = \left(\frac{3B_H+4G_H}{3\rho}\right)^{1/2}, V_M = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{V_T^3} + \frac{1}{V_L^3}\right)\right]^{-1/3} \quad (2.45)$$

şeklinde verilir. Burada V_T ve V_L enine ve boyuna akustik dalga hızlarını temsil eder. Aynı zamanda bu hızlar kullanılarak fonon dağılım eğrilerinin eğimleri yardımıyla bazı elastik sabitler de hesaplanabilir. Ortorombik faz için aşağıdaki hesaplamalar yapılabilmektedir [98].

$\Gamma - X$ ([100]) yolu boyunca;

$$[100]V_{LA} = \sqrt{C_{11}/\rho}, \quad [001]V_{TA_1} = \sqrt{C_{55}/\rho}, \quad [010]V_{TA_2} = \sqrt{C_{66}/\rho}, \quad (2.46)$$

$\Gamma - Y$ ([010]) yolu boyunca;

$$[010]V_{LA} = \sqrt{C_{22}/\rho}, \quad [100]V_{TA_1} = \sqrt{C_{66}/\rho}, \quad [001]V_{TA_2} = \sqrt{C_{44}/\rho}, \quad (2.47)$$

$\Gamma - Z$ ([001]) yolu boyunca;

$$[001]V_{LA} = \sqrt{C_{33}/\rho}, \quad [100]V_{TA_1} = \sqrt{C_{55}/\rho}, \quad [010]V_{TA_2} = \sqrt{C_{44}/\rho}. \quad (2.48)$$

Hekzagonal yapı için ise akustik hızlar kullanılarak aşağıdaki hesaplamalar sayesinde bazı elastik sabitler bulunabilir.

$\Gamma - A$ ([001]) yolu boyunca;

$$[001]V_{LA} = \sqrt{C_{33}/\rho}, \quad [100]V_{TA} = \sqrt{C_{44}/\rho}, \quad (2.49)$$

$\Gamma - M$ ([100]) yolu boyunca;

$$[100]V_{LA} = \sqrt{C_{11}/\rho}, \quad [010]V_{TA_1} = \sqrt{C_{66}/\rho}, \quad [001]V_{TA_2} = \sqrt{C_{44}/\rho}. \quad (2.50)$$

2.6. *Ab initio* Örgü Dinamiği Teorisi

Bu metotta kristaldeki elektron-iyon potansiyeli atomik yerdeğiştirmelere bağlı olan bir $\lambda=(\lambda_i)$ parametresi cinsinden ifade edilebilir [89]. Böylece elektronların temel hal enerjisinin bu parametreye göre türevi;

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (2.51)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada $n_\lambda(r)$ elektron yoğunluk dağılımını ifade eder. Kullandığımız λ parametreleri, $u_{\alpha i}(R)$ ile ifade edilirse, sistemin kuvvet sabiti, atomik ve elektronik kuvvet sabitlerinin toplamı aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} = \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{iyon}}(R - R') + \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{elektron}}(R - R'). \quad (2.52)$$

İyonik kuvvet sabitleri aşağıda belirtilen iyonik enerjinin, yerdeğiştirmeye göre ikinci türevinden hesaplanabilir;

$$E_{\text{iyon-iyon}} = \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|}. \quad (2.53)$$

Elektronik kuvvet sabitleri ise iyon-elektron etkileşiminden oluşan potansiyellerle kısaca aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{elektron}}(R - R') \\ = \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)} \frac{\partial V_{\text{iyon}}(r)}{\partial u_{\beta j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{\text{iyon}}(r)}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \right) dr. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Toplam kuvvet sabiti aşağıdaki gibi bir hareket denkleminde yerine konularak, hem iyonların titreşim vektörleri hem de titreşim enerjileri hesaplanır;

$$M_i \ddot{u}_i(R) = - \sum_{R',j} \Phi_{\alpha\beta}^{\text{iyon+elektron}} u_{\beta}(R'). \quad (2.55)$$

BÖLÜM 3. HESAPLAMA VE SONUÇLAR

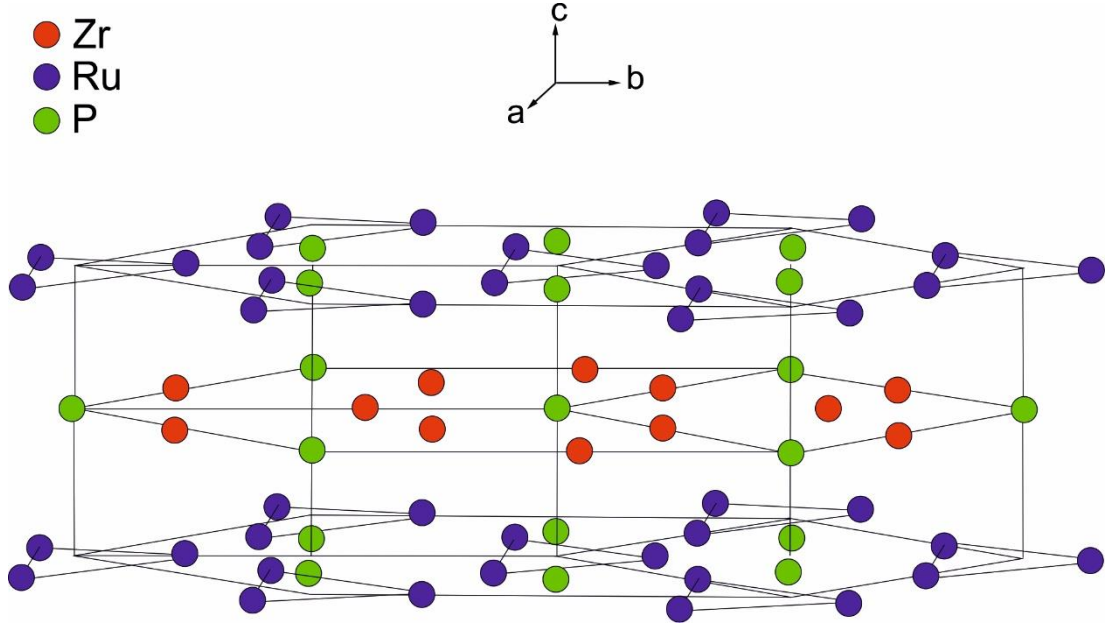
Tüm hesaplamalar ilk-prensipiler metodu kullanarak DFT yöntemiyle QUANTUM ESPRESSO [59;60] paket programı yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Kohn-Sham denklem çözümleri [83] için Perdew-Burke-Ernzerhof [99] tarafından bulunmuş pseudopotensiyeller GGA şeması altında kullanılmıştır. Elektron-iyon etkileşimlerini açıklamak için norm-korumalı pseudopotensiyellerden [99] faydalanılmıştır. Hesaplamalarımız boyunca 60 Ry değerinde bir düzlem-dalga kesme enerjisi kullanılarak genişlemedeki düzlem dalga sayısına karar verilmiştir. ZrRuP'nin her iki fazı için Broyden-Fletcher-Goldfrab-Shanno optimizasyon metodu [100] ile minimum enerji hesaplaması yapılmıştır. Monkhortst-Pack özel \vec{k} noktası örneklendirmeleri kullanılarak indirgenemez Brillouin bölgesi (IBZ) içerisinde momentum-uzay hesaplamaları gerçekleştirilmiştir [101]. Toplam enerji hesaplamaları yapılırken h-ZrRuP için (8x8x8) değerinde alan-merkezi bir kafes kullanılırken o-ZrRuP için (6x6x6) değerinde alan-merkezi bir kafes kullanılmıştır. Buna karşılık her iki faz için de daha yoğun bir (24x24x24)'lük alan-merkezi kafes kullanılmıştır.

Lineer tepki metodu [59;60] her iki faz için fonon hesaplamalarının kaynağı olmuştur. Fonon hesaplamaları yapılırken h-ZrRuP için (8x8x8) değerinde alan-merkezi bir kafes kullanılırken o-ZrRuP için (6x6x6) değerinde alan-merkezi bir kafes kullanılmıştır. h-ZrRuP için 4x4x4 \vec{q} -noktası ağında toplam olarak 12 adet dinamik matris elde edilmiştir. o-ZrRuP için ise 2x2x2 \vec{q} -noktası ağında toplam olarak 8 adet dinamik matris elde edilmiştir. Son olarak bu dinamik matrisler Fourier dönüşümü yardımı ile tam fonon spektrumunu ve kısmi fonon durum yoğunluğu elde edilmiştir. Lineer tepki metodu [59;60] ile Migdal-Eliashberg [66;102] teorisi beraber kullanılarak ZrRuP'nin her iki fazı için de elektron-fonon etkileşimi hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar için (24x24x24) değerinde bir \vec{k} noktası ağı kullanılmıştır.

3.1. Yapısal ve Elektronik Özellikler

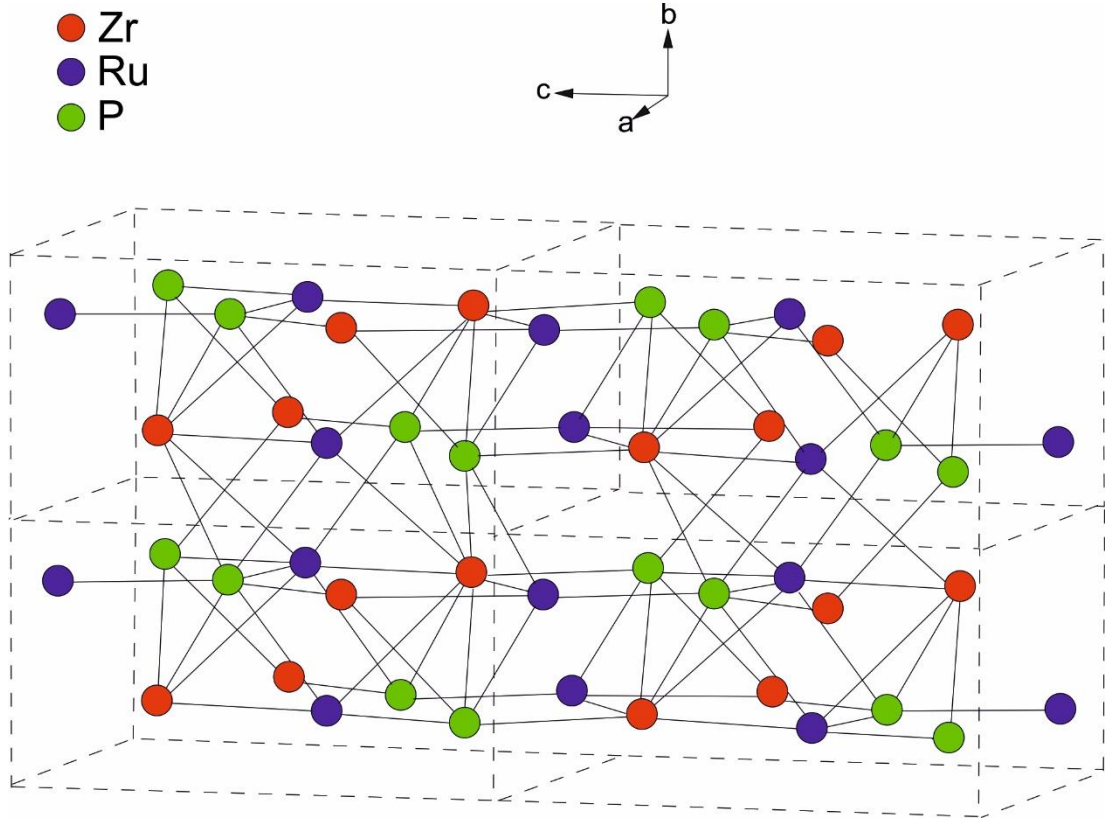
ZrRuP bileşiğinin hekzagonal yapıda kristalleşmesi Şekil 3.1.'de görülürken ortorombik yapıda kristalleşmesi Şekil 3.2.'de görülmektedir. Şekil 3.1.'den de görüleceği üzere hekzagonal yapıyı oluşturan her bir katman ya Zr-P ya da Ru-P atomlarını içermektedir. Buna karşılık ortorombik fazı oluşturan katmanlar üç atomu da (Zr, Ru ve P) bünyesinde barındırmaktadır. Bu nedenle hekzagonal fazdan farklı olacak şekilde ortorombik fazdaki tüm katmanlar birbirleriyle aynıdır. Çok bilinen ZrNiAl kristal yapıyla eş yapıda kristalleşen h-ZrRuP bileşiği $P\bar{6}2m$ uzay grubunda yer alıp Wyckoff pozisyonları üç adet Zr atomu için 3(f) $(x_{Zr}, 0, 0)$, üç adet Ru için 3(g) $(x_{Ru}, 0, 1/2)$, iki adet P(1) atomu 2(d) $(1/3, 2/3, 1/2)$ ve bir adet P(2) atomu 1(a) $(0, 0, 0)$ olarak verilir. Bu sebeple hekzagonal kristal yapıdaki ZrRuP ilkel birim hücresinde dokuz adet atom (3 formül birimi) içermekte ve iki adet iç parametre ile $(x_{Zr}$ ve x_{Ru}) belirlenebilmektedir. ZrRuP'nin ortorombik fazı Pnma uzay grubunda bulunan basit ortorombik TiNiSi yapıda kristalleşmekte ve atomların Wyckoff pozisyonları 4 Zr atomu için 4(c) $(x_{Zr}, \frac{1}{4}, z_{Zr})$, 4 Ru atomu için 4(c) $(x_{Ru}, \frac{1}{4}, z_{Ru})$ ve 4 P atomu için 4(c) $(x_P, \frac{1}{4}, z_P)$ olarak verilmiştir. Bunun sonucunda ortorombik ZrRuP fazı hekzagonal fazına kıyasla, barındırdığı ilkel birim hücredeki oniki atom (4 formül birimi) ve altı iç parametre $(x_{Zr}, z_{Zr}, x_{Ru}, z_{Ru}, x_P$ ve $z_P)$ ile daha karmaşık yapıdadır. Yaptığımız çalışmaların başlangıcında toplam enerji minimizasyonu ve sıfır iç kuvvet optimizasyonları kullanılarak ZrRuP'nin her iki fazı için de eş değer hacim örgü parametreleri ve iç parametreler hesaplanmıştır. Eş değer hacim sonuçlarına bakıldığında o-ZrRuP bileşiğinin h-ZrRuP bileşiğinden 0.1 meV/atom daha düşük enerjiye sahip olduğu görülmüştür. Bu küçük enerji farkı ZrRuP'nin neden çok kristalli yapıya sahip olduğunu açıklamaktadır. Her iki faz içinde eş değer hacim bulunduktan sonra enerjinin hacme bağlı verileri hesaplanmıştır. Daha sonra bu veriler Murnaghan durum denklemlerine [95] uyarlanarak hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi elde edilmiştir. Hesaplanan örgü parametresi, iç parametre, hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi hesaplamaları Tablo 3.1. ve Tablo 3.2.'de daha önceki deneysel ve teorik çalışmalarla [32;33;35;36;39;46;58] kıyaslanarak her iki faz için de sunulmuştur. Özel olarak h-ZrRuP'nin hesaplamış

olduğumuz a ve c örgü parametreleri daha önce ölçülmüş olan örgü parametrelerinden sadece sırasıyla % 1 ve % 2 farklılık göstermektedir [32;33;103]. o-ZrRuP için ise hesaplanmış olan a , b ve c örgü parametreleri daha önceki deneysel verilerle sırasıyla % 1, % 1 ve % 0.5 kadar farklılık göstermektedir [35;36;38].



Şekil 3.1. h-ZrRuP bileşiğinin kristal yapısının gösterimi

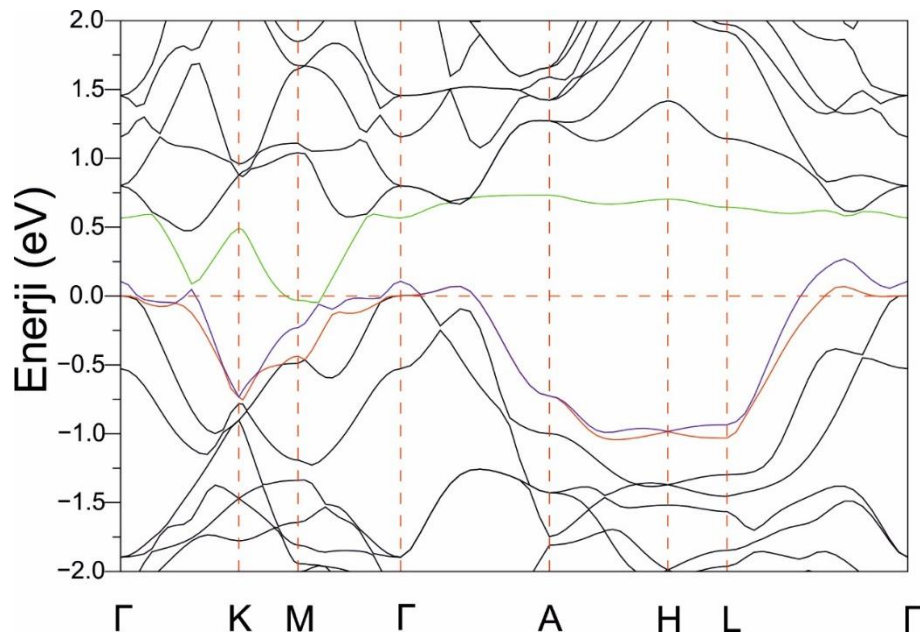
Şekil 3.3.'te h-ZrRuP bileşiği için GGA şeması ile hesaplanmış elektronik bant yapısı görülmektedir. Zr bileşiği A-H ve H-L yönleri hariç diğer her yön boyunca Fermi seviyesini kesen üç adet enerji bandı ile 3-boyutlu metalik bir karakter sergiler. Bu kesen bantlar kırmızı, mavi ve yeşil çizgiler ile Şekil 3.3.'te gösterilmiştir. A-H ve H-L simetri yönlerinde valans ve iletkenlik bantlarının birbirlerinden bariz biçimde ayrıldıkları görülmektedir.



Şekil 3.2. o-ZrRuP bileşiğinin kristal yapısının gösterimi.

Yaptığımız bu çalışmada Şekil 3.4.'te h-ZrRuP bileşiğinin tam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu (DOS) sunulmuştur. Tam DOS özelliklerinin bazıları kısmi DOS incelendiğinde daha iyi açıklanabilmektedir. İlk bakışta -11,5 eV enerjisindeki tepenin P 3s durumlarından oluşsa da Zr ve Ru elektronik durumlarından da hatırı sayılır bir katkının geldiği görülmektedir. Bu tepe ana valans bant bölgesi olan -7,3 ile 0 eV bölgesinden 3,7 eV'luk geniş bir enerji boşluğu ile ayrılmıştır. -7,3 eV ile -3,9 eV arasında P-p, Ru-d ve Zr-d durumlarının birbirleriyle önemli miktarda hibritleştiği görülmektedir. -3,9 eV ve Fermi seviyesi arası geçiş metallerinin d orbitallerinin baskınlığı altında olsa da P 3p, Ru 5p ve Zr 5p durumlarından da az da olsa bir katkı gelmektedir. Bilindiği üzere BCS teorisine göre metalik özellik gösteren malzemelerde süperiletkenliğin kaynağı Fermi seviyesinin civarındaki serbest elektronlar olduğundan $N(E_F)$ değeri oldukça büyük önem arz etmektedir. Daha önceki çalışmalarla uyumlu olacak şekilde [56;58] Fermi seviyesi civarındaki pikin değeri 0,61 Durum/eV.atom olarak hesaplanmıştır. Bu değer daha önceki hesaplanmış FP-LAPW [56] değeri olan 0,71 Durum/eV.atom'dan küçük iken

OLCAO değeri [58] olan 0,44 Durum/eV.atom'dan büyük olduğu görülmektedir. $N_{(E_F)}$ değerine en büyük katkı % 40 ($N^{Ru(4d)}(E_F) = 0,24$ Durum/eV.atom) ile Ru atomlarının 4d kabuğundan gelirken ikinci en büyük katkı Zr atomlarının yine 4d kabuğundan ($N^{Zr(4d)}(E_F) = 0,23$ Durum/eV.atom) gelmektedir. Bu nedenle Zr ve Ru atomlarının katkıları birbirleriyle kıyaslanabilecek seviyedeysen P atomundan gelen katkı çok daha küçük bir değer olan % 18 ($N^P(E_F) = 0,11$ Durum/eV.atom) oranında kalmıştır. Ru ve Zr atomlarının d elektronları $N(E_F)$ ye yüksek miktarda katkı yaptığından elektriksel iletimde önemli bir rol oynadıkları düşünülebilir.



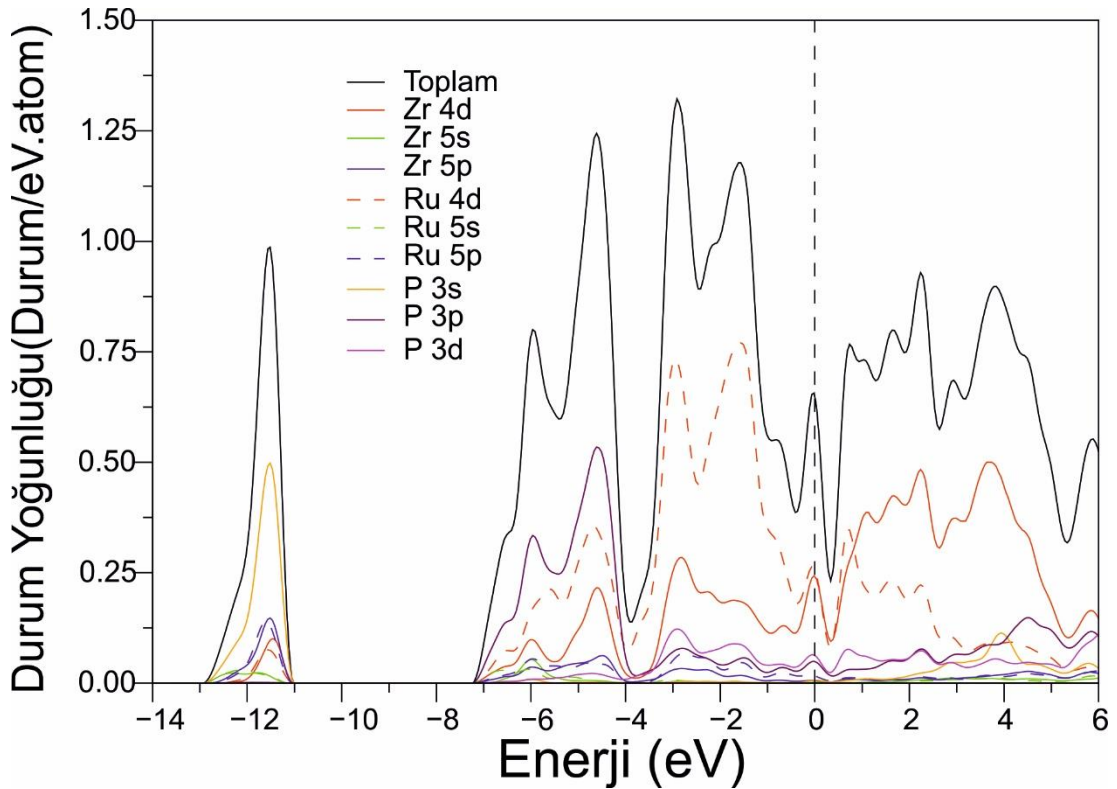
Şekil 3.3. h-ZrRuP bileşiğinin hesaplanmış elektronik bant yapısı. 0 eV değeri Fermi seviyesine denk gelmektedir.

Tablo 3.1. Hekzagonal ZrRuP bileşiği için hesaplanmış yapısal değerler ve önceki veriler ile kıyaslanması.

	a (°Å)	c (°Å)	x_{Zr}	x_{Ru}	B (GPa)	B'
h-ZrRuP	6.4630	3.8584	0.5825	0.2455	210.4	3.59
Deneysel [32;33]	6.459	3.778	0.5854	0.2354		
Deneysel [45]	6.445	3.765				
OLCAO-LDA [58]	6.4404	3.7649	0.5851	0.2447	237.9	2.95

Tablo 3.2. Ortorombik ZrRuP bileşiği için hesaplanmış yapısal değerler ve önceki veriler ile kıyaslanması.

	a (°A)	b (°A)	c (°A)	(x_{Zr} , x_{Ru} , x_P)	(z_{Zr} , z_{Ru} , z_P)	B (GPa)	B'
o-ZrRuP	6.4786	3.9072	7.3640	(0.0211, 0.1503, 0.2767)	(0.6802, 0.0610, 0.3790)	208.3	4.55
Deneysel [35]	6.4169	3.8623	7.3215	(0.0225, 0.1508, 0.2744)	(0.6804, 0.0606, 0.3778)		
Deneysel [36]	6.4310	3.8610	7.3340				
Deneysel [38]	6.4012	3.8680	7.3200				
OLCAO-LDA [58]						235.2	3.84

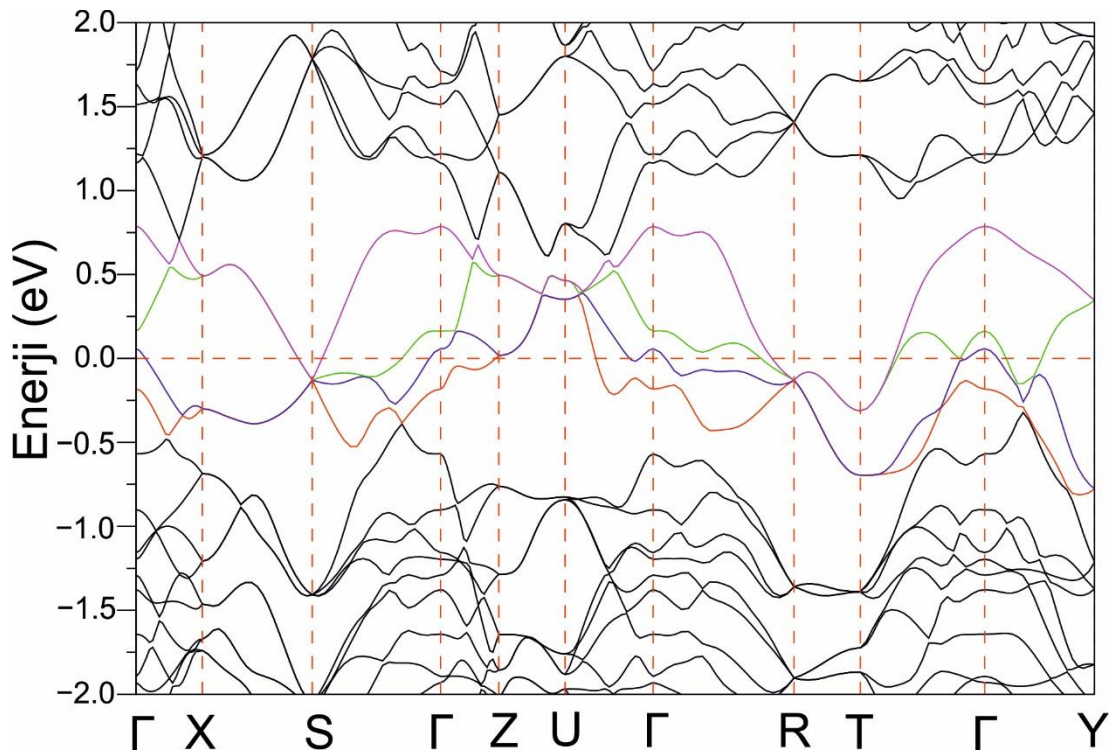


Şekil 3.4. h-ZrRuP bileşiği için hesaplanmış elektronik durum yoğunluğu grafiği. 0 eV değeri Fermi seviyesine denk gelmektedir.

Şekil 3.5.'de o-ZrRuP bileşiği için elektronik bant yapısı görünürken Şekil 3.6.'da aynı bileşiğin tam ve kısmi elektronik DOS grafikleri görülmektedir. Her iki grafiğin genel karakteristikleri daha önceki teorik çalışma [58] ile uyum göstermektedir. Dört adet elektronik bandın Fermi seviyesini kestiği göz önüne alındığında bileşiğin metalik özellik gösterdiği rahatlıkla söylenebilir. Fermi seviyesini kesen bu bantlar farklı

renklerle Şekil 3.5.'te gösterilmiştir. Fermi seviyesini kesen bantların her birisi X-S, Z-U ve R-T simetri yönlerinde üstüste gelme göstermektedir. o-ZrRuP'nin DOS yapısı ile h-ZrRuP'nin DOS yapısı birbirlerine benzese de hekzagonal fazda bantların daha dağınık özellik göstermesi bu fazın $N(E_F)$ seviyesinin h-ZrRuP'nin $N(E_F)$ seviyesi olan 0,54 Durum/eV.atom olarak hesaplanmıştır. o-ZrRuP'nin $N(E_F)$ değeri yaklaşık olarak % 16 P elektronik durumları ($N(E_F^P) = 0,09$ Durum/eV.atom), % 39 Zr elektronik durumları ($N(E_F^{Zr}) = 0,21$ Durum/eV.atom) ve % 45 Ru elektronik durumları ($N(E_F^{Ru}) = 0,24$ Durum/eV.atom) ile meydana gelmiştir. Özel olarak Zr 4d kabuğu $N(E_F)$ değerine % 37'lik bir katkıda bulunurken Ru 4d kabuğu % 42'lik katkı yapmaktadır.

Her iki faz için de Fermi seviyesi geçiş metallerinin atomlarınca baskılandığından, bu atomların 4d kabukları ve bunların titreşimleri BCS teorisi uyarınca süper iletkenliğin temel faktörü olarak karşımıza çıkmaktadır.

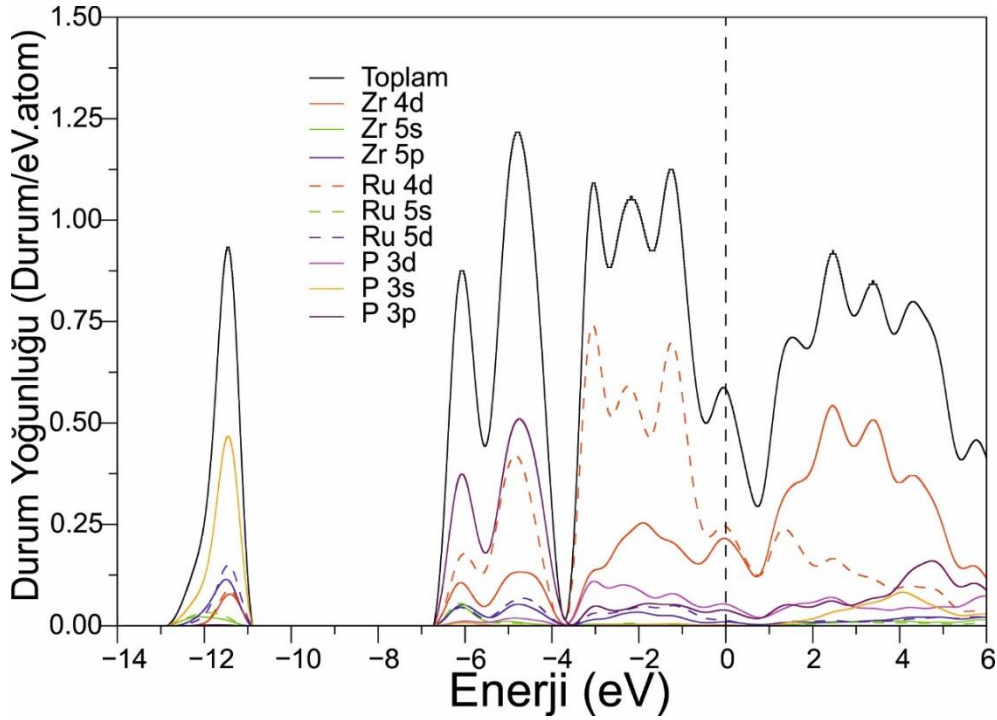


Şekil 3.5. o-ZrRuP bileşiğinin hesaplanmış elektronik bant yapısı. 0 eV değeri Fermi seviyesine denk gelmektedir.

h-ZrRuP ve o-ZrRuP fazları için hesaplanmış Fermi yüzeyleri Şekil 3.7.'de sırasıyla görülmektedir. h-ZrRuP'nin sahip olduğu üç adet Fermi yüzeyi Şekil 3.3.'te sırasıyla kırmızı, mavi ve yeşil renklerle gösterilmiştir. Buna karşılık o-ZrRuP bileşiğinin dört adet Fermi yüzeyi mevcut olup bunlar Şekil 3.5.'te sırasıyla kırmızı, mavi, yeşil ve magenta renkleri ile gösterilmiştir. Hesaplanan Fermi yüzeyleri daha önceki Fermi yüzeyi sonuçları ile iyi bir uyum göstermektedir [56;57]. Şekil 3.7. (a)'da ilk iki Fermi yüzeyi deşik karakteristiği gösterirken Γ yüksek simetri noktası etrafında simetrik bir yuvalanma oluşturmuştur. Bu iki yüzeyi oluşturan elektronik bantlar Γ -K, M- Γ , Γ -A ve L- Γ yönlerinde Fermi enerjisi civarında uzanmaktadır. Diğer yandan Şekil 3.7.(a)'daki Fermi yüzeyi M simetri noktası etrafında kapalı bir yüzey oluşturan elektron durumlarında meydana gelmiştir. o-ZrRuP bileşiği için ilk iki Fermi yüzeyi deşik karakteristiği gösterirken son iki Fermi yüzeyi elektron karakteristiği göstermiştir. Birinci Fermi yüzeyi Z noktası etrafında bir papyon şekli oluştururken ikinci Fermi yüzeyi Γ noktasını çevreleyen içi boş bir tüp şeklini oluşturmuştur. Üçüncü ve dördüncü Fermi yüzeyleri ise Şekil 3.5.'de görülebileceği üzere Γ -R, Γ -Y ve Γ -T simetri yönlerinde uzanan elektronik bantlarla oluşturulmuştur.

3.2. Elastik ve Mekanik Özellikler

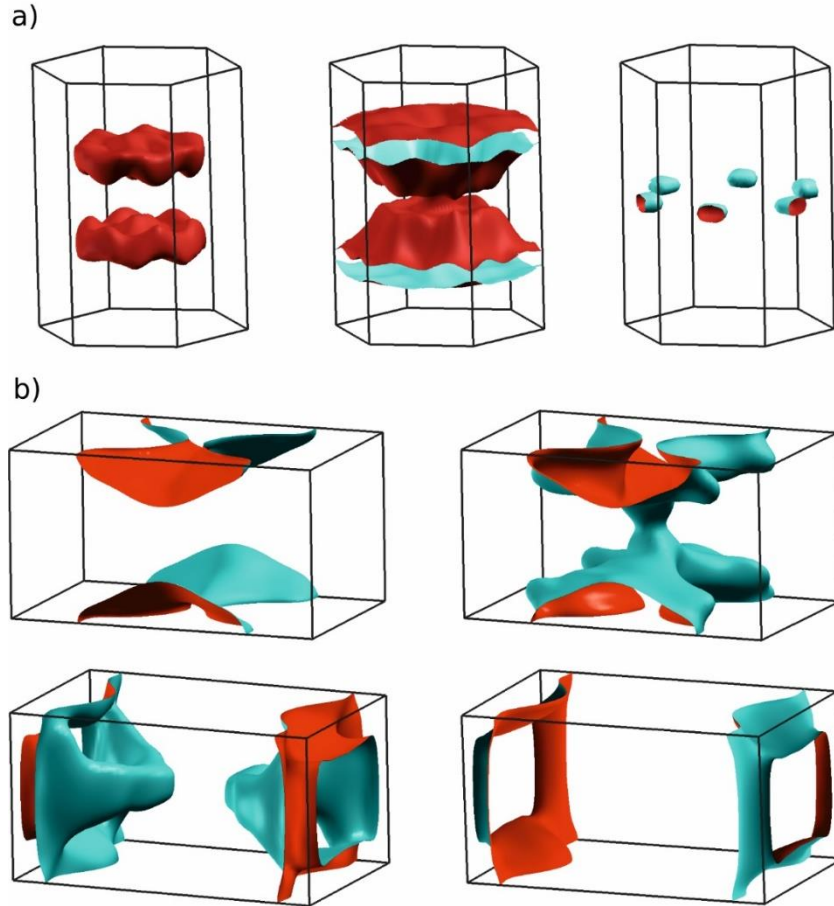
h-ZrRuP ve o-ZrRuP bileşikleri için hesaplanmış olan elastik sabitler Tablo 3.3.'de gösterilmiştir. Ne yazık ki hesaplanmış olduğumuz sonuçları kıyaslamak için daha önce yapılmış herhangi bir deneysel veya teorik çalışma mevcut değildir. h-ZrRuP bileşiğinin C_{44} değeri o-ZrRuP'ninkinden daha küçük olduğu için shear deformasyonuna karşı daha zayıftır. Her iki fazın C_{11} ve C_{33} değerleri diğer elastik sabitlerinden daha büyük olduğundan x ve z eksenleri boyunca zorlamaya karşı sıkıştırılmaz özellik gösterirler. Tablo 3.3.'den ve Bölüm 2.5'de belirtilen mekanik kararlılık şartlarından görülebileceği üzere her iki faz da mekanik olarak kararlı özellik göstermektedir.



Şekil 3.6.o-ZrRuP bileşiği için hesaplanmış elektronik durum yoğunluğu grafiği. 0 eV değeri Fermi seviyesine denk gelmektedir.

Hacim modülü (B_{vrh}), Shear modülü (G_{vhr}), Young modülü (E), B_H/G_H oranı ve Poisson oranı hesaplamaları her iki faz için de Tablo 3.4.'te sunulmuştur. Bildiğimiz kadarıyla elastik modüllerle alakalı daha önce yapılmış bir çalışma olmadığı için kıyaslama yapamamaktayız. Buna karşılık toplam enerji hesaplamalarında elde ettiğimiz B (bknz. Tablo 3.1.) değeri ile elastik hesaplamalarından elde ettiğimiz değer (B_H) oldukça iyi uyum göstermektedir. Hacim modülü malzemenin genel olarak dayanıklılığı hakkında bilgi verse de diğer modüllere de bakmak önemlidir. Her ne kadar h-ZrRuP'nin hacim modülü o-ZrRuP'ninkinden büyük olsa da shear modülü o-ZrRuP'ninkinden hatırı sayılır miktarda küçüktür. Bu durum o-ZrRuP'nin h-ZrRuP'den daha dayanıklı olduğunu gösterir. Dahası Young modülü E malzemenin sertliği ile ilişkilendirilebilir. E değeri büyükse malzeme serttir. Tablo 3.4.'e göre o-ZrRuP bileşiği h-ZrRuP'den % 20 daha serttir. Pugh [95] kriterlerinde B_H/G_H oranının sınır değeri olan 1,75 değerinden büyükse malzeme esnek özellik gösterirken küçük olması durumunda kırılğan özellik gösterir. Tablo 3.3. ZrRuP'nin her iki fazının da esnek bir doğaya sahip olsa da hegzagonal fazının ortorombikten daha esnek bir yapıda olduğunu gösterir. Poisson oranı kovalent malzemelerde 0,1 civarı iken metalik malzemelerde 0,33 civarındadır [96]. Bu da bize h-ZrRuP'nin güçlü metalik bağları nedeniyle esneklik

gösterdiğini kanıtlar. o-ZrRuP için ise Poisson oranı metalik bağların yanı sıra yönlenmiş kısa kovalent bağların varlığını da göstermektedir. Yukarıdaki tartışma h-ZrRuP yapısının o-ZrRuP'den daha yumuşak olduğunu gösterir.



Şekil 3.7. (a) h-ZrRuP bileşiği ve (b) o-ZrRuP bileşiği için hesaplanmış Fermi yüzeylerinin gösterimi.

h-ZrRuP'nin yumuşak örgü yapısı o-ZrRuP'ye kıyasla daha yüksek bir T_c değerine sahip olmasına neden olabilir. Bu olay daha önce denklem 2.11 ile verilmiş olan McMillan-Hopfield eşitliği ile açıklanabilir. Bu eşitlikle $M\langle\omega^2\rangle$ kuvvet sabitleri boyutunda olup yumuşak örgü bu sabit değerlerini azaltmaktadır. Bu da λ ve dolayısıyla T_c değerinde artışa neden olmaktadır.

Farklı anizotropik sabitler elastik anizotropikliğini açıklamak için kullanılmaktadır. Kendi hesaplamamızda evrensel anizotropi sabiti (A^U) ve orantılı anizotropi değerleri (A_B ve A_C) teori kısmında verildiği gibi hesaplanmıştır. Eğer bu sabitler sıfıra eşit olsaydı yapının izotropik olduğu sonucu ortaya çıkacaktı. Malzemeler için

hesaplanmış sabitler Tablo 3.4.'de verilmiştir. h-ZrRuP ve o-ZrRuP bileşiklerinin A_B değerleri A_G değerlerinden küçük olduğu için her ikisi için de zayıf anizotropiye sahiptir diyebiliriz. Ayrıca h-ZrRuP'nin A^U değeri o-ZrRuP'ninkinden büyük olduğundan h-ZrRuP yapının o-ZrRuP'ye göre daha güçlü anizotropiye sahip olduğu sonucu çıkarılabilir.

Debye sıcaklığı (Θ_D) termal iletkenlik, özgül ısı, elastik sabitler ve süperiletkenlik özellikleriyle doğrudan ilgilidir. Sıcaklıklarda titreşim hareketleri akustik fonon modlardan kaynaklıdır. Bu durumda Θ_D teori kısmında verilen Denklem 2.44 ile hesaplanabilir. Bu denklemde geçen akustik dalgaların hızları Denklem 2.45 ile hesaplanabilmektedir. Denklem 2.45'te verildiği gibi akustik dalga hızları hesaplanabilmektedir. Burada V_T , V_L ve V_M ifadeleri sırasıyla enine, boyuna ve ortalama akustik dalga hızlarını temsil etmektedir. Her iki faz için de hesaplanan V_T , V_L , V_M ve Θ_D değerleri Tablo 3.5'te daha önceki mevcut deneysel verilerle kıyaslanarak sunulmuştur. Hesaplanan Θ_D değerleri (bknz. Tablo 3.5) o-ZrRuP'nin akustik dalgalarının h-ZrRuP'dekinden daha hızlı olduğunu göstermiştir. Bu da h-ZrRuP nin daha yüksek Θ_D değerine sahip olmasını açıklar. Genelde yüksek Θ_D yüksek ısısal iletkenliğe işaret eder. Bu durum o-ZrRuP'nin h-ZrRuP'den daha iyi bir ısısal iletkenlik gösterdiğini kanıtlar son olarak düşük Θ_D değeri örgü sertliğinin bir göstergesidir. h-ZrRuP'nin o-ZrRuP'den daha yumuşak olmasını da buna bağlayabiliriz.

Tablo 3.3. o-ZrRuP ve h-ZrRuP fazları için hesaplanmış elastik sabitler.

Kaynak	C11	C12	C13	C22	C23	C33	C44	C55	C66
o-ZrRuP	336.48	150.57	129.46	334.49	156.02	376.54	131.04	126.48	114.81
h-ZrRuP	352.96	134.74	176.05	352.96	176.05	323.73	87.04	87.04	109.11

Tablo 3.4. ZrRuP'nin her iki fazı için de hesaplanmış bulk modülü (B_{VRH}), shear modülü (G_{VRH}), Young modülü (E), B_H/G_H oranı, Poisson oranı (σ), uluslararası anizotropik indeks ve oran anizotropisi.

Kaynak	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	B_H/G_H	σ	A^u	A_B	A_G
o-ZrRuP	213.29	212.78	213.03	115.23	113.16	114.19	290.65	1.866	0.273	0.0940	0.0010	0.0090
h-ZrRuP	222.59	222.52	222.55	92.83	90.526	91.66	241.82	2.428	0.319	0.1276	0.0002	0.0120

Tablo 3.5. ZrRuP'nin ortorombik ve hekzagonal fazları için enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama elastik dalga hızları (V_M) ve Debye sıcaklığının (Θ_D) hesaplanan değerleri ve önceki veriler ile kıyaslaması.

	V_T (m/s)	V_L (m/s)	V_M (m/s)	Θ_D (K)
o-ZrRuP	3789.13	6777.04	4218.01	503
Deneysel [33;36]				454
h-ZrRuP	3392.43	6579.01	3798.48	453
Deneysel [33;36]				345

3.3. Fononlar ve Elektron-fonon Etkileşimi

o-ZrRuP'nin ilkel birim hücresinde 12 atom mevcuttur. Bu nedenle 3 akustik ve 33 optik olmak üzere 36 adet fonon modu bulunur. o-ZrRuP'nin nokta grup simetrisi D_{2h} olduğundan Γ noktası optik fonon modları

$$\Gamma(D_{2h}) = 6A_g + 3B_{1g} + 6B_{2g} + 3B_{3g} + 3A_u + 5B_{1u} + 2B_{2u} + 5B_{3u} \quad (3.1)$$

olarak verilir. Burada A ve B modları tekli modlardır. Alan-merkezi fonon modlarının baskın iyon karakterleri, öz vektörleri, frekansları ve elektron-fonon etkileşim parametreleri Tablo 3.6.'da sunulmuştur. Bu tablodan da görüleceği üzere alan-merkezi fonon modlarının elektron-fonon etkileşimine katkısı çok küçüktür. Bu da o-ZrRuP'nin düşük süperiletkenliğe geçiş sıcaklığına sahip olmasına neden olan etmenlerden birisidir. o-ZrRuP'nin elektron-fonon etkileşim parametresi 0,413 olup zayıf bir etkileşim göstermektedir.

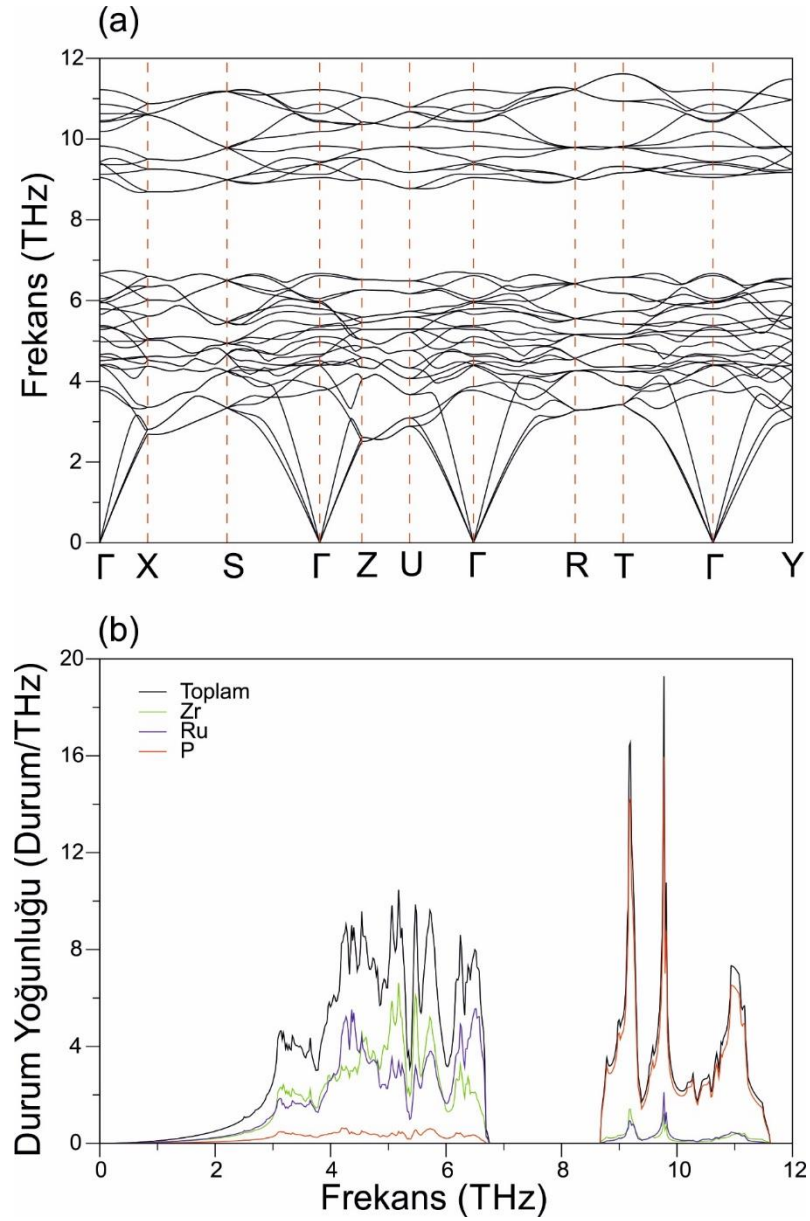
h-ZrRuP'nin ilkel birim hücresinde ise 9 atom mevcut olup 27 adet fonon modu mevcuttur. Bilindiği üzere bunlarda 3 tanesi akustik 24 tanesi ise optik moddur. h-ZrRuP'nin nokta grup simetrisi D_{3h} olup indirgenemez alan-merkezi optik fonon modları

$$\Gamma(D_{3h}) = 2E'' + 6E' + 2A' + A_1'' + 2A_2' + 3A_2'' \quad (3.2)$$

şeklinde gösterilir. Burada A tekli mod iken E ikili dejenere mod olarak sunulmuştur. Alan-merkezi modların öz vektör değerleri, frekansları ve elektron-fonon etkileşim

parametreleri Tablo 3.7.'de sunulmuştur. En düşük E'' fonon modunun alan-merkezi fonon modları içerisinde 0,239 değeri ile elektron-fonon etkileşimine katkısı en büyüktür. Bu durum iki nedene bağlanabilir. Birincisi bu fonon modunun frekansının en düşük olması nedeniyle McMillan-Hopfield denklemi uyarınca elektron-fonon etkileşim değeri en büyüktür. İkincisi ise bu fonon modlarını oluşturan titreşimler Zr ve Ru atomlarıdır. Bu iki atomun d-orbitalleri aynı zamanda Fermi seviyesi durum yoğunluğunu da baskılamıştır. Bu nedenle modun yüksek etkileşime sahip olması beklenir. h-ZrRuP için hesaplanmış olan elektron-fonon etkileşim parametresi 1,186 olup o-ZrRuP'nin değerinin neredeyse 3 katıdır. Bu sonuç h-ZrRuP'nin sahip olduğu yüksek süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını açıklayan bir başka özelliktir.

Her ne kadar alan-merkezi fonon hesaplamaları T_c değerleri arasındaki büyük farkı açıklasa da tam fonon spektrumu ve fonon durum yoğunluğu incelemelerinin sunulması büyük önem arz etmektedir. Bu fiziksel özellikler o-ZrRuP için Şekil 3.8'de sunulmuştur. Şekil 3.8.(a)'da görüldüğü gibi fonon dispersiyon grafiği sadece pozitif frekanslara sahip olup, o-ZrRuP'nin dinamik olarak kararlı olduğunu kanıtlar. Bu fonon spektrumu iki ayrı bölgede incelenebilir; 0-6,74 THz arası düşük frekans bölgesi(DFB) ve 8,66-11,60 THz arası yüksek frekans bölgesi(YFB). Bu iki bölge arasında atomların kütle farkından kaynaklı 1,92 THz lik bir boşluk bulunmaktadır. DFB kapsamında 3 akustik, 21 optik mod bulunurken YFB de 12 optik fonon modu mevcuttur. Burada o-ZrRuP'nin fonon modlarının çok büyük dağılım gösterdiğini söylemekte fayda vardır. Atomik titreşimlerin fonon bantlarına yapmış oldukları katkıyı daha iyi anlamak için toplam ve kısmi fonon durum yoğunluklarına bakmak faydalı olacaktır. DFB deki titreşimler ağır Zr ve Ru atomlarının titreşiminden oluşurken bu bölgeye P daha hafif olduğundan daha az katkıda bulunmaktadır. YFB ise tamamen hafif P atomlarının hâkimiyeti altında olup diğer atomlardan gelen katkı önemsizdir.



Şekil 3.8. o-ZrRuP bileşiği için hesaplanmış (a) fonon dağılımı ve (b) fonon durum yoğunluğu grafikleri.

h-ZrRuP için hesaplanmış olan fonon spektrumu Şekil 3.9(a)'da görülmektedir. İlk bakışta h-ZrRuP'nin fonon dispersiyon grafiği yapısal farklılıklardan kaynaklı olarak o-ZrRuP'ninkinden farklı görünmektedir. Bu fazın fonon spektrumu üç bölgede incelenebilir. İlk bölge 0-6,61 aralığında yer alıp 17 fonon modu içermektedir. Bu bölgeden 0,14 THz yukarıda, 6,75-7,59 THz aralığında tek optik fonon modu ile ikinci bölge yer alır. 0,60 THz boşluktan sonra ise kalan 9 fonon modu 8,21-11,06 THz aralığına dağılmıştır. Son olarak düşük enine akustik modun h-ZrRuP için o-ZrRuP'den daha yumuşak olduğunu söyleyebiliriz. Bu yumuşaklığın h-ZrRuP'nin

yüksek T_c değeri için büyük önem arz ettiğini düşünülmektedir. Bu yumuşak karakter ve elektron-fonon etkileşimi arasında bir ilişki kurabilmek için bu modun elektron-fonon etkileşim parametresi değerinin $\Gamma - K, M - K, \Gamma - M$ simetri yönlerinde gösterimi Şekil 3.9 (b)'de sunulmuştur. Bu gösterimden de anlaşılacağı üzere bu fonon modunun yumuşak karakteristiği güçlü elektron-fonon etkileşiminin h-ZrRuP için oluşmasına neden olmuştur. Bu sonuç daha önceki veriler ile uyum halindedir. Toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafikleri h-ZrRuP için Şekil 3.9 (c)'de sunulmuştur. Her ne kadar elektronik durum yoğunluğu her iki faz için de aynı görünsede fonon durum yoğunluğu birbirinden farklıdır. Bu gözlem fonon özelliklerinin yüksek T_c farkı için önemli olduğunun bir kanıtıdır. Her üç atomu da ilgilendiren atomik titreşimler ilk bölgede gösterilmektedir. Ru atomunun titreşimleri ise ikinci bölgeyi hakimiyeti altına almıştır. P-bazlı fonon yoğunlukları oldukça büyük dağılım göstermekte ve tüm fonon spektrumu boyunca titreşimlere katkı sağlamaktadır. Özel olarak P atomunun titreşimleri üçüncü frekans bölgesinde en fazladır.

Tablo 3.6. Hesaplanan serbest bölge merkezli fonon frekansları ile bunların elektron fonon etkileşim parametreleri (λ) ile ortorombik TiNiSi yapıya sahip ZrRuP için öz karakterleri.

Biçim	ν	λ	Öz Karakter	Biçim	ν	λ	Öz Karakter
B_{2g} (R)	3,78	0,087	Zr+Ru+P	A_u (S)	3,87	0,010	Zr+Ru+P
A_g (R)	4,39	0,016	Zr+Ru+P	B_{3u} (I)	4,40	0,038	Zr+Ru+P
B_{1u} (I)	4,41	0,012	Zr+Ru+P	B_{1g} (R)	4,51	0,009	Zr+Ru+P
A_u (S)	4,61	0,006	Zr+Ru+P	A_g (R)	4,67	0,013	Zr+Ru+P
B_{3g} (R)	4,97	0,012	Zr+Ru+P	B_{3u} (I)	5,11	0,015	Zr+ Ru+P
B_{3g} (R)	5,28	0,010	Zr+Ru+P	B_{2u} (I)	5,35	0,011	Zr+Ru
B_{2g} (R)	5,39	0,008	Zr+Ru+P	A_g (I)	5,66	0,010	Zr+Ru+P
B_{1g} (R)	5,79	0,013	Ru+ P	A_g (R)	5,95	0,018	Zr+Ru+P
B_{1u} (I)	5,96	0,004	Zr+Ru+ P	B_{2g} (R)	5,98	0,020	Zr+Ru+ P
B_{3u} (I)	6,05	0,005	Zr+Ru+P	B_{1u} (I)	6,62	0,005	Zr+ Ru+P
B_{2g} (R)	6,67	0,009	Zr+Ru+P	B_{1u} (I)	9,05	0,026	Zr+Ru+P
B_{1u} (R)	9,13	0,005	Zr+Ru+P	B_{2g} (R)	9,37	0,011	Zr+Ru+P
B_{3u} (I)	9,41	0,008	Zr+Ru+P	A_g (R)	9,44	0,007	Zr+Ru+P
B_{3u} (I)	9,83	0,004	Zr+Ru+P	A_g (R)	10,18	0,004	Zr+Ru+P
A_u (S)	10,42	0,001	Ru+P	B_{3g} (R)	10,46	0,008	Ru+P
B_{2u} (I)	10,63	0,001	Zr+Ru+P	B_{2g} (R)	10,87	0,004	Zr+Ru+P
B_{1g} (R)	11,23	0,003	Zr+Ru+P				

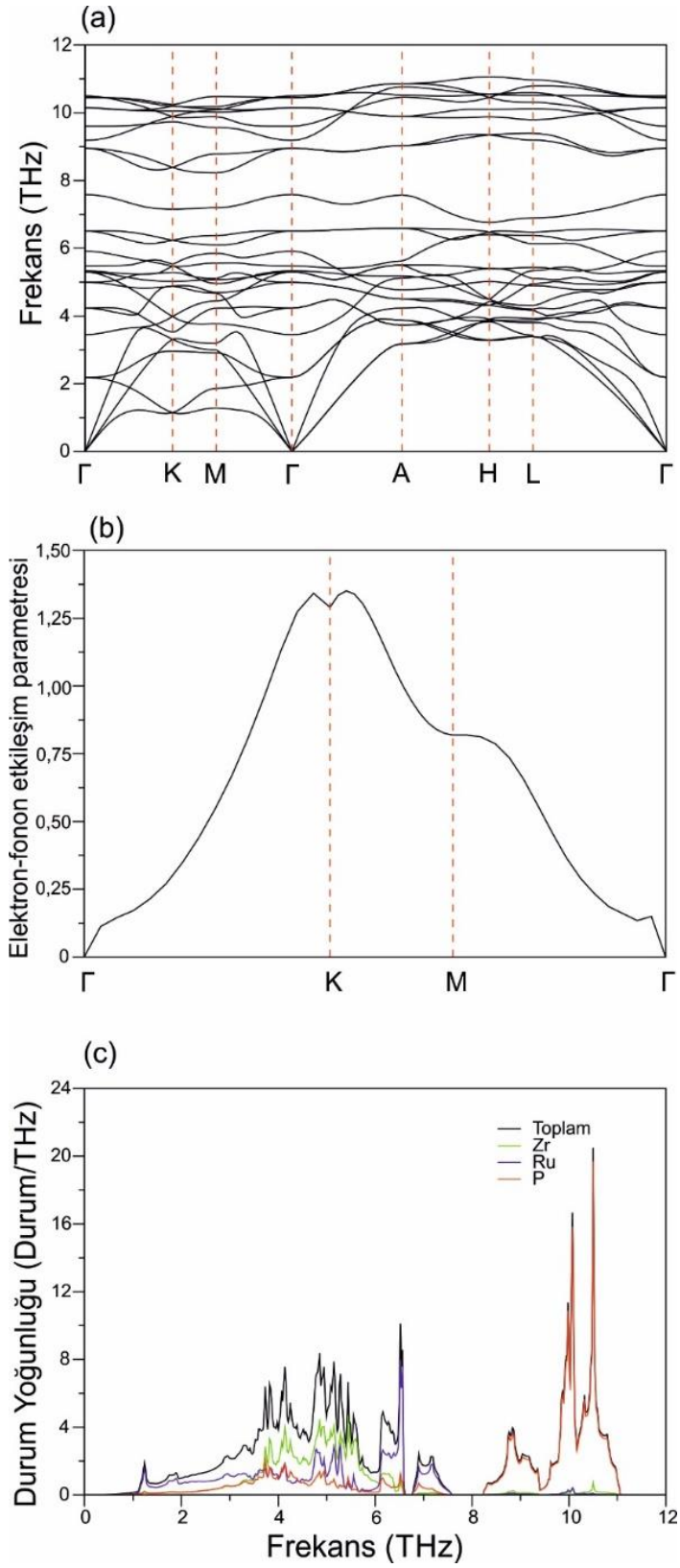
Boyuna ve enine akustik modlar uzun dalga limitlerinde normal bir davranış gösterdikleri için bazı elastik sabitler bu modların eğiminden hesaplanabilir. Ortorombik faz için teori kısmında belirtilen denklemler kullanılarak (bkz. Denklem 2.44, 2.45, 2.46) [98] C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} ve C_{66} elastik sabitleri sırasıyla 330,43, 285,64, 356,99, 125,77, 126,63 ve 102,27 GPa olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar zor-zorlama yöntemi ile elde edilen ve Tablo 3.3'te sunulan değerlerle uyum içerisindedir. h-ZrRuP için benzer yöntemle elde edilen elastik sabitler için farklı denklemler kullanılmıştır (bkz. Denklem 2.49, 2.50) [104]. Bahsi geçen denklemlerden C_{11} , C_{33} , C_{44} ve C_{66} değerleri sırasıyla 340,90, 327,79, 74,92 ve 107,60 GPa olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değerler de Tablo 3.3.'te sunulan değerlerle uyum içerisindedir. Burada kullanılan C_{44} değeri, elde edilen diğer C_{44} değerlerinin ortalaması alınarak elde edilmiştir.

Tablo 3.7. Hesaplanan serbest bölge merkezli fonon frekansları ile bunların elektron fonon etkileşim parametreleri (λ) ile ortorombik ZrNiAl yapıya sahip ZrRuP için öz karakterleri.

Biçim	ν	λ	Öz Karakter	Biçim	ν	λ	Öz Karakter
E'' (R)	2.19	0.239	Zr+Ru	A_2'' (I)	3.45	0.076	Zr+Ru+P
E' (I+R)	4.24	0.076	Zr+P	E' (I+R)	5.00	0.038	Zr+Ru+P
E'' (R)	5.30	0.014	Zr	A_2' (S)	5.34	0.029	Zr+Ru
A_1' (R)	5.48	0.045	Zr+Ru	A_2' (S)	5.92	0.019	Zr+Ru
E' (I+R)	6.51	0.032	Zr+Ru+P	A_1' (R)	7.58	0.024	Zr+Ru
E' (I+R)	8.96	0.065	Zr+Ru+P	A_1'' (S)	9.19	0.019	P
A_2'' (I)	9.61	0.013	Zr+Ru+P	E' (I+R)	10.15	0.006	Zr+Ru+P
E' (I+R)	10.45	0.007	Zr+Ru+P	A_2'' (I)	10.50	0.004	Zr+Ru+P

Çalışmamızın ana hedefi h-ZrRuP ve o-ZrRuP arasındaki yüksek T_c farkına elektron fonon etkileşiminin etkisini araştırmaktır. Bu nedenle her iki faz için de Eliashberg spectral fonksiyonu ($\alpha^2F(\omega)$) ve elektron fonon etkileşim parametresinin (λ) frekansla değişimi Şekil 3.10'da verilmiştir. Bu şekilden hekzagonal fazın akustik ve düşük optik fonon modlarının ortorombik faza kıyasla daha düşük frekanslarda titreştiği görülmüştür. Ayrıca $\alpha^2F(\omega)$ ve fonon DOS grafikleri kıyaslandığında 3 THz altındaki bölgede elektron fonon etkileşiminin daha fazla arttığı görülmektedir. Özel olarak 2 THz frekansında h-ZrRuP için keskin bir tepe $\alpha^2F(\omega)$ için görülmektedir. h-

ZrRuP'nin titreşim modlarında 3 THz altında olanların λ değerine katkısı % 56 olup toplam değer yarisından fazladır. Bu yüksek miktarda katkı h-ZrRuP'nin 3 THz altındaki fonon modlarının elektronların saçılmasında önemli rol oynadıklarını göstermektedir. h-ZrRuP'nin 3,0 ve 7,6 THz arasındaki fonon modlarının λ katkısı % 35 kadar olup ara frekans modlarının da elektron fonon etkileşimine önemli katkısı vardır. Son olarak h-ZrRuP'nin yüksek frekans fonon modlarının λ katkısı % 9 civarındadır. o-ZrRuP için fonon boşluğunun altında kalan bölgenin λ katkısı % 82 civarındadır. Buna karşılık boşluğun üstündeki fonon dallarının λ katkısı % 18'dir. Her iki katkı da düşük frekans fonon modları Zr ve Ru atomlarının titreşimleri ile baskılanmışken yüksek frekans optik modlarının neredeyse sadece P atomlarının durumlarından oluştuğu kabul edilebilir. h-ZrRuP için de benzer bir gözlem yapılmıştır. Tüm bu sonuçlar bir araya getirildiğinde yüksek T_c farkının kaynağının h-ZrRuP'nin o-ZrRuP'ye kıyasla daha yumuşak(düşük frekanslı) akustik ve düşük frekanslı optik modlarından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

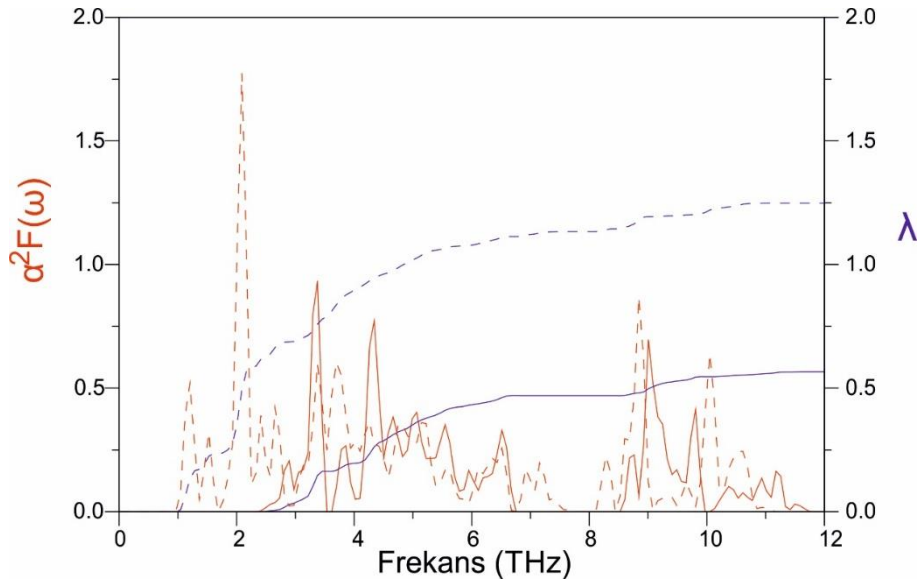


Şekil 3.9.h-ZrRuP bileşiği için hesaplanmış (a) fonon dağılımı, (b) TA fonon modunun elektron-fonon etkileşimine katkısı ve (c) fonon durum yoğunluğu grafikleri.

$\alpha^2F(\omega)$ hesaplamalarından h-ZrRuP için $\lambda=1,25$ ve o-ZrRuP için $\lambda=0,57$ hesaplanmıştır. Bu değerler yüksek T_c farkında elektron fonon etkileşimini oldukça büyük önem arz ettiğini ortaya koymaktadır. Hesaplamalarımızda T_c değerleri Allen-Dynes modifiyeli McMillan [81;105] denklemlerinden elde edilmiştir. Bu hesaplamalarda $\mu^* = 0,11$ seçilmiştir. Bunun sonucunda h-ZrRuP için T_c değeri 12,49 K olup o-ZrRuP için 3,89 K olarak hesaplanmıştır. Hesaplanmış bu değerler, daha önceki çalışmalar sonucunda elde edilen deneysel T_c değerleri h-ZrRuP [32;33;43-45] için 13 K ve o-ZrRuP için [35;36;53] 3,82 K ile uyum göstermektedir.

Tablo 3.8. h-ZrRuP ve o-ZrRuP'de süperiletkenlik ile ilişkili elektronik durum yoğunluğu ($N(E_F)$), ortalama logaritmik fonksiyon (ω_{ln}), elektron-fonon etkileşim parametresi (λ), ve süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değerleri. Karşılaştırma için önceki deneysel veriler ve teorik sonuçlar da dahil edilmiştir.

Faz	$N(E_F)$ (Durum/(eV.atom))	ω_{ln} (K)	λ	T_c (K)
h-ZrRuP	0.61	138.02	1.25	12.49
Deneysel [32;37;43;106]				13.00
Deneysel [33;36]	0.76		0.79	
Deneysel [33]				12.93
Deneysel [40]			1.1	
Deneysel [103]				10.1
Deneysel [47]				13.8
EHTBM [55]	0.21			
FLAPW [56]	0.71			
OLCAO-LDA [58]	0.44			
o-ZrRuP	0.54	231.62	0.57	3.89
Deneysel [33;36]	0.72		0.48	3.76
Deneysel [35]				3.82
EHTBM [55]	0.29			
FLAPW [56]	0.71			
OLCAO-LDA [58]	0.33			



Şekil 3.10. h-ZrRuP (kesikli çizgi) ve o-ZrRuP (düz çizgi) bileşikleri için hesaplanmış Eliashberg spektral fonksiyonunun (kırmızı çizgiler) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin (mavi çizgiler) frekansa göre değişim grafiği.

BÖLÜM 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tezde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı şeması kullanılarak hekzagonal-ZrRuP (h-ZrRuP) ve ortorombik-ZrRuP'nin (o-ZrRuP) yapısal ve elektronik özellikleri araştırılmıştır. ZrRuP'nin her iki fazı için örgü parametrelerinin ve diğer parametrelerin hesaplanan değerleri, mevcut deneysel sonuçlar ile çok iyi uyum göstermiştir. Her iki faz için Fermi seviyesine yakın durumlara geçiş metali atomları tarafından güçlü bir katkı geldiği için, bu katkı yapan atomların durum yoğunlukları ve titreşimleri süperiletkenliğin ana faktörü olmaktadır. Her iki fazın minimum enerjideki örgü parametrelerini elde ettikten sonra, ikinci dereceden elastik sabitleri, etkili zor-zorlama yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Elastik sabitlerin hesaplanan değerleri, ZrRuP'nin hekzagonal ZrNiAl-tipi ve ortorombik TiNiSi-tipi kristal yapılarında mekanik kararlılığını ortaya koymaktadır. İkinci dereceden elastik sabitleri elde ettikten sonra, her iki faz için polikristal Bulk modülü (B), shear modülü (G), Young modülü (E) ve Poisson oranı (σ) değerleri Voigt-Reuss-Hill yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. Shear modülünün (G) ve Young modülünün (E) hesaplanan değeri, o-ZrRuP'nin h-ZrRuP'den daha sert olduğunu gösterir. Pugh'un kriterlerine göre, ZrRuP'nin her iki fazı da doğal olarak yumuşaktır, ancak hekzagonal olan ortorombik olandan daha yumuşaktır. Buna ilaveten, h-ZrRuP için hesaplanan Poisson oranı, bu fazın güçlü metalik bağlanma nedeniyle yumuşak olduğunu onaylar. Bunun yanısıra, h-ZrRuP'nin düşük Debye sıcaklığı (Θ_D) değeri de yumuşaklığını doğrular. Yukarıdaki sonuçlar, h-ZrRuP'nin örgüsünün büyük ölçüde o-ZrRuP'den daha yumuşak olduğunu göstermektedir. h-ZrRuP'nin o-ZrRuP'ninkine kıyasla nispeten daha yumuşak olan yapısı T_c değerini o-ZrRuP'ninkinden çok daha yüksek sonucu çıkarılabilir. ZrRuP'nin her iki fazında da lineer tepki yöntemi ile fonon hesaplamaları yapılmıştır. Fonon sonuçları, ZrRuP'nin hekzagonal ve ortorombik yapılarında dinamik kararlılığını göstermiştir. Her iki fazın elektronik DOS'ları birbirine benzer olsada, fonon DOS'ları birbirlerinden farklı

görülmektedir. Bu gözlem, fonon özelliklerinin büyük T_c farklılıkları için önemini ortaya koymaktadır. Fonon dağılım eğrilerinin her iki faz için karşılaştırılması, h-ZrRuP'nin düşük frekanslı enine akustik modunun o-ZrRuP'den çok daha yumuşak olduğunu göstermiştir. Bu fonon modunun yumuşak karakteri h-ZrRuP'de güçlü elektron-fonon etkileşimi sağlar. Bu sonuç, birinci kısımda belirtilen sonuca tamamen uygundur. Her iki fazın hesaplanan enine ve boyuna akustik modları, dik eğimli uzun dalga sınırında normal olarak davrandığından, bazı elastik sabitlerin değerleri, fonon dağılım eğrilerindeki akustik modların eğimlerinden belirlenebilir. Her iki fazın fonon dağılım eğrilerinden hesaplanan bazı elastik sabitlerin değerleri, etkili zor-zorlama yöntemi hesaplamalarından elde edilen karşılık gelen değerlerle uyumlu bir şekilde elde edilmiştir. Fonon hesaplamalarından sonra, ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi (λ) ve logaritmik ortalamalarını (ω_{ln}) elde etmemizi sağlayan ZrRuP'nin her iki fazı için Eliashberg spektral fonksiyonunu hesaplamak için doğrusal tepki yaklaşımı ve Migdal Eliashberg yaklaşımı kullanılmıştır. Eliashberg spektral fonksiyonlarının bir karşılaştırması, hegzagonal fazın akustik ve düşük frekanslı optik fonon modlarının ortorombik fazınkine kıyasla nispeten daha yumuşak olduğunu ortaya koymaktadır. Bu nispeten daha yumuşak fonon modları, h-ZrRuP'de elektron-fonon etkileşimini o-ZrRuP'dekinden daha güçlü kılar. h-ZrRuP için λ değeri 1.25, o-ZrRuP için karşılık gelen 0.57'den daha büyüktür. Elektron-fonon etkileşimi hesaplamalarımız, h-ZrRuP'nin $N(E_F)$ değerinin o-ZrRuP'den biraz daha büyük olduğunu, (ω_{ln}) değerinin o-ZrRuP'den çok daha küçük olduğunu ortaya koymaktadır. Hem yumuşak mod hem de Fermi seviyesindeki yüksek elektronik DOS, süperiletkenlik için elverişlidir. Yumuşak mod daha küçük bir (ω_{ln})'ne yol açsa da, λ 'ya büyük katkı sağlar. Bu nedenle, h-ZrRuP'nin büyük λ değeri, süperiletkenlik geçiş sıcaklığını (T_c) o-ZrRuP'ninkinden çok daha yüksek yapar. Son olarak, T_c 'nin değeri h-ZrRuP için 12.49 K ve o-ZrRuP için 3.89 K olarak hesaplanmış olup, deneysel değerler olan 12.93 K ve 3.82 K uyum içerisinde bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Bardeen, J., Cooper, L.N., Schrieffer, J.R., Microscopic theory of superconductivity. Phys. Rev., 106, 162-164, 1957.
- [2] Bardeen, J., Cooper, L.N., and Schrieffer, J.R., Theory of Superconductivity. Phys. Rev., 108, 1175, 1957.
- [3] Pines, D., Superconductivity in the periodic system. Phys. Rev., 109, 280, 1958.
- [4] Waldram, J., Superconductivity of Metals and Cuprates. Institute of Phys. Publishing. London, 1996.
- [5] Shoemaker, C.B., Shoemaker, D.P., A ternary alloy with PbCl₂-type structure: TiNiSi (E). Acta Crystall., 18, 900-905, 1965.
- [6] Wa, P., The crystal structure of ZrFeP and related compounds. Acta Chem. Scand, 20, 6, 1966.
- [7] Dwight, A., Mueller, M., Conner, R., Downey, J., Knott, H., Ternary compounds with the Fe₂P-type structure. Trans. Met. Soc. AIME, 242, 1968.
- [8] Chaichit, N., Chalugune, P., Rukvichai, S., Choosang, P., Kaewchansilp, V., Pontchour, C.O., Phavanantha, P., Pramatus, S., crystal structure refinements of zirconium cobalt phosphide (zrcop), niobium cobalt phosphide (nbcop), niobium nickel phosphide (nbnip), and tantalum iron phosphide (Tafep). Chem. Inform., 9, 1-8, 1978.
- [9] Jeitschko, W., Reinbold, E.J., Strukturchemische Untersuchungen an Scandium-Cobalt-Phosphiden mit einem Metall: Phosphor-Verhältnis von 2: 1. Zeit. für Natur. B, 40, 900-905, 1985.
- [10] Marking, G.A., Franzen, H.F., ZrNbP and HfNbP, new phases with the Co₂Si structure. J. of alloy. compn., 204, L17-L20, 1994.

- [11] Kleinke, H., Franzen, H., Synthesis, Crystal Structure, and Properties of $\text{HfM}'\text{P}$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) in comparison to ZrNiP . *Zeitung für anorganische Chemie*, 622, 1893-1900, 1996.
- [12] Kleinke, H., Franzen, H.F., Sc-Sc Bonding in the New Ternary Phosphide ScNiP . *J. of Solid State Chem.*, 137, 218-222, 1998.
- [13] Pfannenschmidt, U., Rodewald, U.C., Hoffmann, R.-D., Poettgen, R., Metal-rich phosphides $\text{RE}_5\text{Ir}_{19}\text{P}_{12}$ with $\text{Sc}_5\text{Co}_{19}\text{P}_{12}$ type structure. *J. of Solid State Chem.*, 184, 2731-2737, 2011.
- [14] Dinges, T., Eul, M., Poettgen, R., Tarhge with TiNiSi -type structure. *Zeit. für Nat. B*, 65, 95-98, 2010.
- [15] Harmening, T., Eckert, H., Fehse, C.M., Sebastian, C.P., Poettgen, R., ^{45}Sc Solid State NMR studies of the silicides ScTSi ($\text{T} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ir}, \text{Pt}$). *J. of Solid State Chem.*, 184, 3303-3309, 2011.
- [16] Heying, B., Haverkamp, S., Rodewald, U.C., Eckert, H., Peter, S.C., Poettgen, R., The germanides ScTGe ($\text{T} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Au}$)—structure and ^{45}Sc solid state NMR spectroscopy. *Solid State Scien.*, 39, 15-22, 2015.
- [17] Hoffmann, R.-D., Rodewald, U.C., Haverkamp, S., Benndorf, C., Eckert, H., Heying, B., Pöttgen, R., The high-temperature modification of ScRuSi —Structure, ^{29}Si and ^{45}Sc solid state NMR spectroscopy. *Solid State Scien.*, 72, 109-115, 2017.
- [18] Kanomata, T., Kawashima, T., Utsugi, H., Goto, T., Hasegawa, H., Kaneko, T., Magnetic properties of the intermetallic compounds $\text{MM}'\text{X}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$, $\text{M}' = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$, and $\text{X} = \text{P}, \text{As}$). *J. of Appl. Phys.*, 69, 4639-4641, 1991.
- [19] Karakoç, A., ScX_3 ($\text{X} = \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ve Rh) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve fonon özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [20] Fang, Y.-K., Yeh, J.-C., Chang, W.-C., Li, X.-M., Li, W., Structures, magnetic properties, and magnetocaloric effect in $\text{MnCo}_{1-x}\text{Ge}$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$) compounds. *J. of Magn. Magn. Mater.*, 321, 3053-3056, 2009.

- [21] Wang, Z., Nie, Z., Zeng, J., Su, R., Zhang, Y., Brown, D.E., Ren, Y., Wang, Y., First-order magnetostructural transformation in Fe doped Mn–Co–Ge alloys. *J. of Alloy. Compnd.*, 577, 486-490, 2013.
- [22] Li, G., Liu, E., Zhang, H., Zhang, Y., Chen, J., Wang, W., Zhang, H., Wu, G., Yu, S., Phase diagram, ferromagnetic martensitic transformation and magneto-responsive properties of Fe-doped MnCoGe alloys. *J. of Magn Magn. Mater.*, 332, 146-150, 2013.
- [23] Lai, J., Zheng, Z., Montemayor, R., Zhong, X., Liu, Z., Zeng, D., Magnetic phase transitions and magnetocaloric effect of MnCoGe_{1-x}Si_x. *J. of Magn Magn. Mater.*, 372, 86-90, 2014.
- [24] Ma, S., Hou, D., Yang, F., Huang, Y., Song, G., Zhong, Z., Wang, D., Du, Y., The antiferromagnetic-ferromagnetic conversion and magnetostructural transformation in Mn-Ni-Fe-Ge ribbons. *App. Phys Lett*, 104, 202412, 2014.
- [25] Ma, S., Su, Y., Yang, M., Yang, F., Huang, Y., Liu, K., Zhang, L., Zhong, Z., Magnetic phase transition and magnetocaloric effect in Mn–Fe–Ni–Ge ribbons. *J. of Alloy. Compnd.*, 629, 322-325, 2015.
- [26]. Dutta, P., Pramanick, S., Majumdar, S., Das, D., Chatterjee, S., Multifunctional behavior of Fe-doped MnNiGe magnetic equiatomic compound. *J. of Magn Magn. Mater.*, 395, 312-315, 2015.
- [27] Liu, J., Si, Y., Gong, Y., Xu, G., Liu, E., Xu, F., Wang, D., Enhanced magnetic refrigeration performance in metamagnetic MnCoSi alloy by high-pressure annealing. *J. of Alloy. Compnd.*, 701, 858-863, 2017.
- [28] Zhao, J., Zhu, H., Zhang, C., Nie, Y., Shi, H., Ye, E., Han, Z., Wang, D., Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in a MnCoSi-based material system. *J. of Alloy. Compnd.*, 735, 959-963, 2018.
- [29] Onoue, M., Kobayashi, R., Mitsui, Y., Hiroi, M., Takahashi, K., Kondo, A., Kindo, K., Uwatoko, Y., Koyama, K., Magnetic and Structural Properties of MnCoGe with Minimal Fe and Sn Substitution. *Mat. Trans.*, 59, 1645-1650, 2018.
- [30] Mandal, K., Das, S., Dutta, P., Pramanick, S., Dasgupta, P., Chatterjee, S., Effect of hydrostatic pressure on the magnetic and magnetocaloric properties of Fe-doped MnCoGe alloys. *J. of Appld. Phys.*, 124, 215904, 2018.

- [31] Eriksson, T., Bergqvist, L., Burkert, T., Felton, S., Tellgren, R., Nordblad, P., Eriksson, O., Andersson, Y., Cycloidal magnetic order in the compound IrMnSi. *Phys. Rev. B*, 71, 174420, 2005.
- [32] Barz, H., Ku, H., Meisner, G., Fisk, Z., Matthias, B., Ternary transition metal phosphides: High-temperature superconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 77, 3132-3134, 1980.
- [33] Meisner, G., Ku, H., The superconductivity and structure of equiatomic ternary transition metal pnictides. *Appl. Phys. A*, 31, 201-212, 1983.
- [34] Kito, H., Iyo, A., Wada, T., New intermetallic M₁R₂P (M= Ti, Zr, Nb, Mo) and MgRuP compounds related with MoM₁P (M₁= Ni and Ru) superconductor. IOP Publishing, *Journal of Phys.: Conference Series*, 273, 012095, 2011.
- [35] Müller, R., Shelton, R., Richardson Jr, J., Jacobson, R., Superconductivity and crystal structure of a new class of ternary transition metal phosphides TT/T₁P (T=Zr, Nb, Ta and T/T₁= Ru, Rh). *J. of the Less Comm. Metals*, 92, 177-183, 1983.
- [36] Keiber, H., Wühl, H., Meisner, G., Stewart, G., Phonon anomalies in ZrRuP. *J. of Low Temp. Phys.*, 55, 11-15, 1984.
- [37] Shirai, M., Ōhata, Y., Suzuki, N., Motizuki, K., Electronic Structure and Ferromagnetic-Antiferromagnetic Transition in Cubic Perovskite-type Compound Mn₃GaC. *Japanese Journal of Applied Phys.*, 32, 250, 1993.
- [38] Shirotni, I., Tachi, K., Ichihashi, N., Adachi, T., Kikegawa, T., Shimomura, O., Phase transition of ZrRuP at high temperatures and high pressures. *Phys. Letters A*, 205, 77-80, 1995.
- [39] Shirotni, I., Tachi, K., Takeda, K., Todo, S., Yagi, T., Kanoda, K., Superconductivity of ZrRuSi prepared at high pressure. *Phys. Rev. B*, 52, 6197, 1995.
- [40] Salamati, H., Razavi, F., Quirion, G., Effect of pressure on the superconductivity of ZrRuP. *Phys. C: Superconductivity*, 292, 79-82, 1997.

- [41] Shirotani, I., Hori, M., Tachi, K., Todo, S., Yagi, T., Superconductivity of ZrRuGe with TiFeSi-type structure. *Journal of alloys and compounds*, 256, L1-L3, 1997.
- [42] Shirotani, I., Tachi, K., Konno, Y., Todo, S., Yagi, T., Superconductivity of the ternary ruthenium compounds HfRuP and ZrRuX (X= P, As, Si or Ge) prepared at a high pressure. *Philosophical Magazine B*, 79, 767-776, 1999.
- [43] Shirotani, I., Konno, Y., Kato, D., Sekine, C., Todo, S., Yaagi, T., Superconductivity of ternary equiatomic compounds with Tc of above 10 K. *Japanese Journal of Applied Phys.*, 39, 525, 2000.
- [44] Shirotani, I., Kato, D., Nishimoto, A., Yagi, T., Superconductivity and crystal structure of ZrRu_{1-x}Rh_xP alloys prepared at high pressure. *Journal of Phys.: Condensed Matter*, 13, 9393, 2001.
- [45] Shirotani, I., Superconductivity of ternary metal compounds prepared at high pressures. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 76, 1291-1307, 2003.
- [46] Schaak, R., Cava, R.J., Boron substitution in ternary metal phosphide superconductors. *Materials research bulletin*, 39, 1231-1235, 2004.
- [47]. Schoop, L.M., Ksenofontov, V., Gasi, T., Cava, R.J., Felser, C., The effect of Fe doping on superconductivity in ZrRuP. *Solid State Communications*, 151, 1504-1506, 2011.
- [48] Kase, N., Suzuki, H., Nakano, T., Takeda, N., Superconductivity in the ternary silicide TrIrSi (Tr= Ti, Zr, and Hf). *Superconductor Science and Technology*, 29, 035011, 2016.
- [49] Okamoto, Y., Inohara, T., Yamakawa, Y., Yamakage, A., Takenaka, K., Superconductivity in the hexagonal ternary phosphide ScIrP. *Journal of the Phys. Society of Japan*, 85, 013704, 2015.
- [50] Inohara, T., Okamoto, Y., Yamakawa, Y., Takenaka, K., Synthesis and Superconducting Properties of a Hexagonal Phosphide ScRhP. *Journal of the Phys. Society of Japan*, 85, 094706, 2016.
- [51] Ruan, B.-B., Wang, X.-C., Yu, J., Pan, B.-J., Mu, Q.-G., Liu, T., Chen, G.-F., Ren, Z.-A., Superconductivity at 3.1 K in the orthorhombic ternary silicide ScRuSi. *arXiv preprint arXiv:1711.05474*, 2017.

- [52] Benndorf, C., Heletta, L., Heymann, G., Huppertz, H., Eckert, H., Pöttgen, R., NbOsSi and TaOsSi—Two new superconducting ternary osmium silicides. *Solid State Sciences*, 68, 32-38, 2017.
- [53] Stewart, G., Meisner, G., Ku, H., Superconductivity in d-and f-Band Metals. by W. Buckel and W. Weber, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, 331, 1982.
- [54] Shirovani, I., Ichihashi, N., Nozawa, K., Kinoshita, M., Yagi, T., Suzuki, K., Enoki, T., Superconductivity of ZrRuP. *Japanese Journal of Applied Phys.*, 32, 695, 1993.
- [55] Seo, D.-K., Ren, J., Whangbo, M.-H., Canadell, E., Electronic band structure study of the transport properties of the intermetallic compounds ZrRuP and ZrRuSi. *Inorganic chemistry*, 36, 6058-6063, 1997.
- [56] Hase, I., Electronic structure of superconducting compounds h-ZrRuX (X= P, As, Si). *Phys. Rev. B*, 65, 174507, 2002.
- [57] Hase, I., Electronic structure of the superconducting compounds o-ZrRuP and MoRuP. *Phys. Rev. B*, 68, 064506, 2003.
- [58] Ching, W., Xu, Y.-N., Ouyang, L., Wong-Ng, W., Comparative study of the electronic structure of ternary superconductors MoRuP and ZrRuP in the orthorhombic and hexagonal phases. *Journal of applied Phys.*, 93, 8209-8211, 2003.
- [59] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of phys.: Condensed matter*, 21, 395502, 2009.
- [60] Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M.B., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Phys.: Condensed Matter*, 29, 465901, 2017.
- [61] Fast, L., Wills, J., Johansson, B., Eriksson, O., Elastic constants of hexagonal transition metals: Theory. *Phys. Rev. B*, 51, 17431, 1995.

- [62] Tütüncü, H., Uzunok, H., Karaca, E., Bağcı, S., Srivastava, G., Ab initio investigation of spin orbit coupling effect on the physical properties of IrGe superconductor. *Intermetallics*, 106, 107-114, 2019.
- [63] Voigt, W., *Lehrbuch der kristallphysik*. Vol. 962. Teubner Leipzig, 1928.
- [64] Reuss, A., Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9, 49-58, 1929.
- [65] Hill, R., The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Phys. Society. Section A*, 65, 349, 1952.
- [66] Migdal, A., Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. *Sov. Phys. JETP*, 7, 996-1001, 1958.
- [67] Eliashberg, G., Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Sov. Phys. JETP*, 11, 696-702, 1960.
- [68] Onnes, H.K., Further experiments with liquid helium. *Proceedings of the KNAW*, 13, 1910-1911, 1911.
- [69] Bertrand, D., A relativistic BCS theory of superconductivity. Universite Catholique de Louvain PhD thesis, available at <http://cp3.irmp.ucl.ac.be/upload/theses/phd/bertrand.pdf>, 2005.
- [70] Meissner, W., Ochsenfeld, R., Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Die Naturwissenschaften*, 21, 787-788, 1933.
- [71] London, F., London, H., The Electromagnetic Equations of the Supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Phys. Sciences*, 149, 71-88, 1935.
- [72] Timm, C., *Theory of superconductivity*. Institute of theoretical Phys. Dresden, 2012.
- [73] Kittel, C., 'Katı Hal Fiziğine Giriş', Çev: Önengüt, G., Önengüt, D., Sekizinci baskıdan çeviri. *Palme Yayınları*, 1-22, 2014.

- [74] Landau, L.D., Ginzburg, V., On the theory of superconductivity. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 20, 1064, 1950.
- [75] Smidman, M., Superconducting and magnetic properties of non-centrosymmetric systems. University of Warwick, 2014.
- [76] Aperis, A., Maldonado, P., Oppeneer, P.M., Ab initio theory of magnetic-field-induced odd-frequency two-band superconductivity in MgB₂. *Phys. Rev. B*, 92, 054516, 2015.
- [77] Bekaert, J., Vercauteren, S., Aperis, A., Komendova, L., Prozorov, R., Partoens, B., Milošević, M., Anisotropic type-I superconductivity and anomalous superfluid density in OsB₂. *Phys. Rev. B*, 94, 144506, 2016.
- [78] Bekaert, J., Aperis, A., Partoens, B., Oppeneer, P.M., Milošević, M.V., Advanced first-principles theory of superconductivity including both lattice vibrations and spin fluctuations: The case of FeB₄. *Phys. Rev. B*, 97, 014503, 2018.
- [79] McMillan, W., Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Phys. Rev.*, 167, 331, 1968.
- [80] Allen, P.B., Neutron spectroscopy of superconductors. *Phys. Rev. B*, 6, 2577, 1972.
- [81] Allen, P.B., Dynes, R., Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Phys. Rev. B*, 12, 905, 1975.
- [82] Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, 136, 864-871, 1964.
- [83] Kohn, W., Sham, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140, A1133, 1965.
- [84] Uzunok, H.Y., Spin-orbit etkileşiminin süperiletkenliğe etkisinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik, Doktora, 2019.

- [85] Perdew, J., and Zunger, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [86] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Letters, 77, 3865, 1996.
- [87] Becke, A.D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys. Rev. A, 38, 3098, 1988.
- [88] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys. Rev. B, 37, 785, 1988.
- [89] Srivastava, G.P., The Physics of Phonons. Adam Hilger, Bristol, 1990.
- [90] Murnaghan, F., The compressibility of media under extreme pressures. Proceedings of the National Academy of Sciences, 30, 244-247, 1944.
- [91] Wu, ZJ, Z.E., Xiang, H., Hao, X., Liu, X., Meng, J., Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles [J]. Phys. Rev. B, 76, 054115, 2007.
- [92] Palaz, S., Multiferoik BaMnF₄ Bileşiğın Yapısal, Mekanik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi: Temel Prensiş Yöntemi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 18, 434-440, 2018.
- [93]. Erkisi, A., Surucu, G., The Investigation DO₃-type Fe₃M (M= Al, Ga, Si and Ge) full-heusler alloys within first principles study. Politeknik Dergisi, 21, 927-936, 2018.
- [94] Barbero, N., Biswas, P.K., Isobe, M., Amato, A., Morenzoni, E., Hillier, A.D., Ott, H.-R., Mesot, J., Shiroka, T., Microscopic investigation of the weakly correlated noncentrosymmetric superconductor SrAuSi₃. Phys. Rev. B, 97, 024501, 2018.
- [95] Pugh, S., XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45, 823-843, 1954.

- [96] Haines, J., Leger, J., Bocquillon, G., Synthesis and design of superhard materials. *Annual Review of Materials Research*, 31, 1-23, 2001.
- [97] Anderson, O.L., A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *Journal of Phys. and Chemistry of Solids*, 24, 909-917, 1963.
- [98] Li, R., Duan, Y., Structural and anisotropic elastic properties of hexagonal MP (M= Ti, Zr, Hf) monophosphides determined by first-principles calculations. *Philosophical Magazine*, 96, 3654-3670, 2016.
- [99] Stumpf, R., Gonze, X., Scheffler, M., A list of separable, norm-conserving, ab-initio pseudopotentials: Fotocopia. Fritz-Haber-Institute, 1990.
- [100] Fischer, T.H., Almlof, J., General methods for geometry and wave function optimization. *The Journal of Phys. Chemistry*, 96, 9768-9774, 1992.
- [101] Monkhorst, H.J., Pack, J.D., Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13, 5188, 1976.
- [102] Eliashberg, G., Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Sov. Phys.-JETP (Engl. Transl.);(United States)*, 11, 1960.
- [103] Schaak, R.E., Cava, R.J., Boron substitution in ternary metal phosphide superconductors. *Materials research bulletin*, 39, 1231-1235, 2004.
- [104] Sarasamak, K., Limpijumnong, S., Lambrecht, W.R., Pressure-dependent elastic constants and sound velocities of wurtzite SiC, GaN, InN, ZnO, and CdSe, and their relation to the high-pressure phase transition: A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 82, 035201, 2010.
- [105] Allen, P., Dynes, R., Superconductivity at very strong coupling. *Journal of Phys. C: Solid State Phys.*, 8, L158, 1975.
- [106] Shirotani, I., Yamanashi, K., Hayashi, J., Tanaka, Y., Ishimatsu, N., Shimomura, O., Kikegawa, T., Phase transitions of LnAs (Ln= Pr, Nd, Sm, Gd, Dy and Ho) with NaCl-type structure at high pressures. *Journal of Phys. Condensed Matter*, 13, 1939, 2001.

EKLER

EK A: Tez kapsamında yayımlanmış makaleler

1. S. Bağcı, **M. Cin**, H. Y. Uzunok, Ertuğrul Karaca, H. M. Tütüncü, and G. P. Srivastava, Investigating the normal state and superconducting state properties of orthorhombic and hexagonal ZrRuP: A first-principles study, *Phys. Rev. B* 100, 184507 (2019).

ÖZGEÇMİŞ

Manolya Cin, 17.06.1995 tarihinde İstanbul'da dünyaya geldi. İlköğrenimini Uskumruköy İlkokulu'nda, Ortaöğrenimini Kumköy Ferhan Bedii Feyzioğlu Ortaokulu'nda, liseyi ise Ali Akkanat Lisesi'nde, tamamladı. 2013 senesinde Ali Akkanat Lisesinden mezun olarak Sakarya Üniversitesi Fizik bölümünü kazandı ve buradan mezun oldu. 2017 senesinde Sakarya Üniversitesinde Fizik üzerine yüksek lisansa başladı. Yüksek lisansı boyunca bölümde öğrenci-asistan olarak çalıştı.