

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LaPtSi KRİSTAL YAPIYA SAHİP BAZI MALZEMELERİN  
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Talha ZAFER

Fizik Anabilim Dalı

ŞUBAT 2024



T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LaPtSi KRİSTAL YAPIYA SAHİP BAZI MALZEMELERİN  
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Talha ZAFER**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ**

**ŞUBAT 2024**



Talha ZAFER tarafından hazırlanan “LaPtSi KRİSTAL YAPIYA SAHİP BAZI MALZEMELERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ ” adlı tez çalışması 01.02.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

### Tez Jürisi

- Jüri Başkanı :** **Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ** (Danışman) .....  
Sakarya Üniversitesi
- Jüri Üyesi :** **Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ** .....  
Sakarya Üniversitesi
- Jüri Üyesi :** **Doç. Dr. Sadık BAĞCI** .....  
Sakarya Üniversitesi
- Jüri Üyesi :** **Doç. Dr. Güldem ÜRER ÖZBİLEN** .....  
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
- Jüri Üyesi :** **Doç. Dr. Halil ARSLAN** .....  
Sakarya Uygulamalı Bilimleri Üniversitesi



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

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “LaPtSi Kristal Yapıya Sahip Bazı Malzemelerin Fiziksel Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığımı, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(01/01/2024).

Talha ZAFER





*Aileme, North ve Arthur'a...*



## TEŞEKKÜR

Tez konumun seçiminde ve tez sürecinde değerli vaktini ve tecrübesini paylaşan tez danışmanım sayın Prof. Dr. Hüseyin Murat Tütüncü'ye teşekkür ederim.

Doktora süresi boyunca birlikte çalıştığımız ve tüm samimiyetiyle bilgisini esirgmeden akademik mentorluk yapan Doç. Dr. Ertuğrul Karaca'ya teşekkür ederim. Tez teslimi öncesinde tezin detaylı ve özenli bir okumasını yapan Doç. Dr. Sadık Bağcı ve Doç. Dr. H. Yasin Uzunok'a teşekkür ederim. Ayrıca entelektüel katkıları ile bana destek olan Dr. Nabil Khossossi, Dr. Furkan Semih Dündar, Atalay Karaca ve Noor Ali Ameer'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın araştırmaları Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı'nca yürütülmekte olan 2214/A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı kapsamında desteklenmiştir. 2214 Program Kodlu projesi ile destek veren TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmaya Yükseköğretim Kurumu 100/2000 Projesi kapsamında destek veren YÖK'e teşekkür ederim.

Tez kapsamında yapılan hesaplamaların gerçekleştirilebilmesi için imkan veren Uppsala Multidisciplinary Center for Advanced Computational Science (UPPMAX)'a teşekkür ederim.

Akademik hayatımda desteklerini tek bir an bile benden esirgemeyen babam Kemal Zafer, annem Fethiye Zafer ve kardeşlerim Enes Zafer ve İrem Zafer'e sonsuz teşekkür ederim.

Talha ZAFER



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>ix</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>xi</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>xiii</b>
<b>SİMGELER</b> .....	<b>xv</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>xvii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xix</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xxi</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xxiii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORİK ALTYAPI</b> .....	<b>7</b>
2.1. Giriş .....	7
2.2. Çoklu Cisim Problemi .....	7
2.3. Adyabatik Yaklaşım .....	9
2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	10
2.4.1. Thomas–Fermi yaklaşımı .....	11
2.4.2. Hohenberg ve Kohn teoremleri .....	12
2.4.3. Kohn-Sham ansatz (yaklaşımı) .....	14
2.5. Değiş-Tokuş Potansiyeli Yaklaşımları .....	17
2.5.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) .....	17
2.5.2. Genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA) .....	18
2.6. Bilgisayımsal (Kompütasyonel) Yöntemler .....	18
2.6.1. Baz seti .....	18
2.6.2. Bloch teoremi .....	20
2.6.3. Sözdepotansiyel (pseudopotansiyel) .....	21
2.7. Süperiletkenlik .....	24
2.8. Spin-Orbit Etkileşimi (SOC).....	26
<b>3. SONUÇLAR</b> .....	<b>31</b>
3.1. Giriş .....	31
3.2. Kristal Yapı .....	33
3.3. Elektronik Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu .....	35
3.3.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin uygulanışı .....	35
3.3.2. Elektronik sonuçlar .....	36
3.4. Lineer Tepki Metodunun Fonon Özelliklerine Uygulanışı .....	51
3.4.1. Fononik ve süperiletkenlik sonuçlar .....	52
<b>4. KRİTİK DEĞERLENDİRME</b> .....	<b>75</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>79</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>85</b>



## KISALTMALAR

<b>ASOC</b>	: Antisimetrik Spin-Orbit Etki
<b>BCT</b>	: Hacim Merkezli Tetragonal
<b>BCS</b>	: Bardeen-Cooper-Schrieffer
<b>DFT</b>	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
<b>GGA</b>	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
<b>GPa</b>	: GigaPascal
<b>K</b>	: Kelvin
<b>KS</b>	: Kohn-Sham
<b>LDA</b>	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
<b>NCS</b>	: Merkezi Simetrik Olmayan
<b>PZ</b>	: Perdew-Zunger
<b>QE</b>	: Quantum Espresso
<b>SOC</b>	: Spin-Orbit Etkileşim
<b>THz</b>	: Terahertz ( $10^{12} s^{-1}$ )





## SİMGELER

$\text{\AA}$	: Uzunluk birimi ( $10^{-10}$ ) [m]
$\alpha^2F(\omega)$	: Eliashberg spektral fonksiyonu
$\hbar$	: İndirgenmiş Planck sabiti ( $1.054571726 \times 10^{-34}$ ) [j.s]
$\lambda$	: Elektron-fonon etkileşim parametresi [sabit]
$N(E_F)$	: Fermi seviyesi elektronik durum yoğunluğu [durum/ev]
$T_c$	: Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı [Kelvin]



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

- Tablo 3.1.** LaXX' (X= Rh, Ir, Pt; X'= P, As, Ge) bileşiklerinin hacim, örgü parametreleri, iç parametreler, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi değerlerinin literatürdeki diğer verilerle karşılaştırılması. 35
- Tablo 3.2.** LaRhP bileşiği için hesaplanan süperiletkenlik ile ilişkili niceliklerin değerleri ve literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılması. 55
- Tablo 3.3.** LaRhAs bileşiği için hesaplanan süperiletkenlik ile ilişkili niceliklerin değerleri ve literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılması . 58
- Tablo 3.4.** LaIrP bileşiği için hesaplanan süperiletkenlik ile ilişkili niceliklerin değerleri ve literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılması. 62
- Tablo 3.5.** LaIrAs bileşiği için hesaplanan süperiletkenlik ile ilişkili niceliklerin değerleri ve literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılması. 65
- Tablo 3.6.** LaIrGe bileşiği için hesaplanan süperiletkenlik ile ilişkili niceliklerin değerleri ve literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılması. 69
- Tablo 3.7.** LaPtGe bileşiği için hesaplanan süperiletkenlik ile ilişkili niceliklerin değerleri ve literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılması. 73



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak enerjinin şematik gösterimi. .....	14
Şekil 2.2. Kohn-Sham denklemlerinin çözümü için algoritma akış şeması. ....	16
Şekil 2.3. Pseudopotansiyel kavramının şematik gösterimi. ....	22
Şekil 3.1. LaXX' bileşiklerinin LaPtSi kristal yapısı ve kartezyen koordinatlarda indirgenmiş Brillouin bölgesi.....	33
Şekil 3.2. LaIrP malzemesi için elde edilen enerji-hacim grafiği.....	34
Şekil 3.3. LaRhP bileşiğinin elektronik bant yapısı (SOC'suz ve SOC'lu).....	36
Şekil 3.4. LaRhP bileşiği için elektronik durum yoğunluğu (SOC'suz ve SOC'lu). 38	
Şekil 3.5. LaRhAs bileşiğinin elektronik bant yapısı (SOC'suz ve SOC'lu). ....	39
Şekil 3.6. LaRhAs bileşiği için elektronik durum yoğunluğu (SOC'suz ve SOC'lu). .....	40
Şekil 3.7. LaIrP bileşiğinin elektronik bant yapısı (SOC'suz ve SOC'lu).....	41
Şekil 3.8. LaIrP bileşiği için elektronik durum yoğunluğu (SOC'suz ve SOC'lu). ..	43
Şekil 3.9. LaIrAs bileşiğinin elektronik bant yapısı (SOC'suz ve SOC'lu). ....	44
Şekil 3.10. LaIrAs bileşiği için elektronik durum yoğunluğu (SOC'suz ve SOC'lu). .....	45
Şekil 3.11. LaIrGe bileşiğinin elektronik bant yapısı (SOC'suz ve SOC'lu). ....	46
Şekil 3.12. LaIrGe bileşiği için elektronik durum yoğunluğu (SOC'suz ve SOC'lu). .....	47
Şekil 3.13. LaPtGe bileşiğinin elektronik bant yapısı (SOC'suz ve SOC'lu). ....	49
Şekil 3.14. LaPtGe bileşiği için elektronik durum yoğunluğu (SOC'suz ve SOC'lu). .....	51
Şekil 3.15. LaRhP bileşiğinin hacim merkezli tetragonal Brillouin bölgesi simetri yönlerinde çizilen fonon spektrumu.....	53
Şekil 3.16. LaRhP bileşiğinin toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları. ....	54
Şekil 3.17. LaRhP bileşiği için $\alpha^2 F(\omega)$ - $\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi (kesikli çizgiler SOC'suz). ....	55
Şekil 3.18. LaRhAs bileşiğinin hacim merkezli tetragonal Brillouin bölgesi simetri yönlerinde çizilen fonon spektrumu fonon dağılımı. ....	56
Şekil 3.19. LaRhP bileşiğinin toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları. ....	57
Şekil 3.20. LaRhAs bileşiği için $\alpha^2 F(\omega)$ - $\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi (SOC'lu). ....	59
Şekil 3.21. LaIrP bileşiğinin hacim merkezli tetragonal Brillouin bölgesi simetri yönlerinde çizilen fonon spektrumu.....	60
Şekil 3.22. LaIrP bileşiğinin toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları. ....	61
Şekil 3.23. LaIrP bileşiği için $\alpha^2 F(\omega)$ - $\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi (kesikli çizgiler SOC'suz). ....	62
Şekil 3.24. LaIrAs bileşiğinin hacim merkezli tetragonal Brillouin bölgesi simetri yönlerinde çizilen fonon spektrumu.....	63
Şekil 3.25. LaIrAs bileşiğinin toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları. ....	64

<b>Şekil 3.26.</b> LaIrAs bileşiği için $\alpha^2F(\omega)$ - $\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin.....	66
<b>Şekil 3.27.</b> LaIrGe bileşiğinin hacim merkezli tetragonal Brillouin bölgesi simetri yönlerinde çizilen fonon spektrumu. ....	67
<b>Şekil 3.28.</b> LaIrGe bileşiğinin toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları. ....	68
<b>Şekil 3.29.</b> LaIrGe bileşiği için $\alpha^2F(\omega)$ - $\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi (kesikli çizgiler SOC'suz). ....	69
<b>Şekil 3.30.</b> LaPtGe bileşiğinin hacim merkezli tetragonal Brillouin bölgesi simetri yönlerinde çizilen fonon spektrumu. ....	70
<b>Şekil 3.31.</b> LaPtGe bileşiğinin toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları. ....	71
<b>Şekil 3.32.</b> LaPtGe bileşiği için $\alpha^2F(\omega)$ - $\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi (kesikli çizgiler SOC'suz). ....	73

# LaPtSi KRİSTAL YAPIYA SAHİP BAZI MALZEMELERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

## ÖZET

Merkezi simetrik olmayan (noncentrosymmetric (NCS)) LaPtSi yapıdaki birçok bileşiğin süperiletkenliği deneysel olarak 1980'li yıllardan beri bilinmesine rağmen onlar üzerine yapılan teorik çalışmalar yok denecek kadar azdır. Fakat teorik çalışmalar bu tür bileşiklerde süperiletkenliğin orijininin belirlenmesine ışık tutar. Çünkü BCS teorisine göre süperiletkenliğe yol açan Cooper çiftlerinin oluşumunda fononlar aracılık etmektedir. Bu gerçek, süperiletken bileşiklerin elektronik ve fononik özelliklerinin çalışılmasının önemini ortaya koymaktadır. Ayrıca elektron-fonon etkileşimi özellikleri de ayrıntılı bir şekilde çalışılarak hangi elektronik orbitallerin ve hangi fonon modlarının süperiletkenliğe geçişi sağladığı tespit edilmelidir.

Yukardaki gerçeklerden yola çıkarak bu tez çalışmasının ilk adımında NCS LaPtSi-tipi kristalleşen LaRhP, LaRhAs, LaIrP, LaIrAs, LaIrGe ve LaPtGe bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleri günümüzün en geçerli teorik metodu olan yoğunluk fonksiyonel teorisinin yerel yoğunluk yaklaşımı altında spin-orbitsiz ve spin-orbitli (SOC) olarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Böylece bu bileşiklerin elektronik yapıları üzerinde SOC etkisi tespit edilmiştir. Bu etki Ir (veya Pt) içeren bileşiklerde diğer bileşiklere göre az da olsa güçlüdür. Bunun nedeni Ir (veya Pt)'nin Rh'a göre ağır olan kütleleridir çünkü SOC etkisi Z atom numarası olmak üzere  $Z^4$  ile doğru orantılıdır. İncelenen bütün bileşiklerde d-elektronları Fermi seviyesi civarında oldukça baskındır bu da onların elektronik yapılarının d-karakterinde olduğuna bir işaretir. Diğer bir işaret ise Cooper çiftlerinin bu elektronlar tarafından oluşturulacağıdır çünkü enerjisi Fermi enerjisine yakın elektronlar momentumun ve enerjinin korunumuna göre bu çiftleri oluşturma potansiyeline sahiplerdir. Elektronik özellikler incelendikten sonra lineer tepki metodu kullanılarak incelenen bileşiklerin fonon spektrumları ve fonon durum yoğunlukları hesaplanmıştır. Yine Ir (veya Pt) içeren bileşiklerde fonon spektrumlarında SOC etkisi daha fazla gözlenmiştir.

Bu tezin ana amacı süperiletkenliğin hangi orbitallerden ve de hangi fonon modlarından kaynaklandığını belirlemektir. Bu amaca ulaşmak için tüm bileşikler üzerine elektron-fonon etkileşimi hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplamalar yapılırken BCS teorisini baz alan Migdal-Eliashberg teorisi kullanılmıştır. Bu teori için gerekli olan elektronik ve fononik sonuçlar ise sırasıyla yoğunluk fonksiyonel teorisi ve lineer tepki metodundan elde edilmiştir. Rh içeren bileşiklerin Eliashberg spektrumunda SOC etkisi yok denecek kadar azdır. Fakat Ir (veya Pt) içeren bileşiklerde bu etki gözlenebilecek mertebededir. Hatta SOC etkisinin dahil edilmesi bu bileşikler için deneyle uyumu iyileştirmektedir.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar, NCS LaPtSi yapıda kristalleşen bu tür bileşiklerin gelecekteki araştırmalara hem deneysel hem de teorik açıdan ilham kaynağı oluşturması beklenmektedir. Bu bulgular, benzer yapıdaki bileşiklerin özelliklerinin daha ayrıntılı bir şekilde anlaşılmasını sağlayarak, bilim dünyasındaki diğer araştırmacıları bu alanda yeni çalışmalara teşvik etmeyi hedeflemektedir.





# **THEORETICAL INVESTIGATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF SOME MATERIALS CRYSTALLIZED IN LaPtSi STRUCTURE**

## **SUMMARY**

Although the superconductivity of many compounds crystallizing in the noncentrosymmetric (NCS) LaPtSi structure has been experimentally known since the 1980s, theoretical studies on these materials are notably limited. However, theoretical investigations shed light on the origin of superconductivity in such compounds, as the BCS theory suggests that phonons mediate the formation of Cooper pairs leading to superconductivity. This underscores the importance of studying the electronic and phononic properties of superconducting compounds in detail. Additionally, the electron-phonon interaction characteristics should be thoroughly examined to identify which electronic orbitals and phonon modes facilitate the transition to superconductivity.

The computations and simulations in this thesis have been facilitated by the utilization of the open-source software package Quantum Espresso. This powerful computational tool is widely embraced by researchers worldwide and is renowned for its capability to perform electronic structure and phonon calculations for a diverse array of materials. Quantum Espresso operates on the principles of density functional theory, making it an indispensable resource for computational materials science and condensed matter physics. The software harnesses the plane-wave basis set to represent electronic wavefunctions accurately, enabling precise calculations of electronic properties and structural attributes for crystals and nanomaterials, particularly in periodic systems. Additionally, it boasts the capability to leverage high-performance computing clusters (HPC) and supercomputers for large-scale calculations and highly accurate simulations.

The computational aspects of this thesis were made achievable through the generous provision of resources by the Uppsala Multidisciplinary Center for Advanced Computational Science (UPPMAX) at Uppsala University in Sweden. Functioning as a central hub for high-performance computing (HPC) resources, UPPMAX offers state-of-the-art computational capabilities to researchers across various fields of study. These sophisticated computational resources have been instrumental in conducting intricate analyses and simulations, serving as a cornerstone for the research endeavors outlined in this study.

Building upon these facts, the first step of this thesis involved a detailed investigation of the structural and electronic properties of LaRhP, LaRhAs, LaIrP, LaIrAs, LaIrGe, and LaPtGe compounds crystallizing in the NCS LaPtSi-type structure using the most current theoretical method, the density functional theory (DFT), under local density approximation for both without spin-orbit coupling effect and including spin-orbit-coupling effect (SOC). The results obtained for crystal lattice parameters exhibit excellent agreement with the experimental data in the literature. This provides a significant indication that we are on the right path as we transition to the next step of calculating electronic properties. The electronic structure characteristics were

emphasized by combining calculations without SOC obtained from scalar relativistic calculations with SOC included calculations obtained from full relativistic calculations. If present, the impact of spin-orbit interaction was highlighted. Thus, the SOC effect on the electronic structures of these compounds was identified, with Ir (or Pt) containing compounds exhibiting a slightly stronger SOC effect compared to other compounds due to the heavier masses of Ir (or Pt) in proportion to the atomic number  $Z$ , where the SOC effect is directly proportional to  $Z^4$ . In all investigated compounds, d-electrons were found to be dominant around the Fermi level, indicating a d-character in their electronic structures. Another sign is that these electrons are likely to form Cooper pairs since the electrons near the Fermi energy have the potential to create these pairs based on the conservation of momentum and energy.

After examining the electronic properties, the phonon spectra and phonon density of states of the studied compounds were calculated using the linear response method. Negative frequencies were not observed in the phonon spectra of all examined compounds, indicating the dynamic stability of all compounds in the LaPtSi crystal structure. Similar to the electronic structure, the phonon spectra of superconductors containing Rh exhibit a relatively weak SOC effect. However, in compounds containing Ir (or Pt), a weak SOC effect has been observed in the phonon spectra. This is, as mentioned above, due to the heavier mass of Ir (or Pt) compared to Rh.

The main objective of this thesis is to determine from which orbitals and phonon modes superconductivity originates. To achieve this goal, electron-phonon interaction calculations were performed for all compounds using the Migdal-Eliashberg theory based on the BCS theory. The electronic and phononic results required for this theory were obtained from the density functional theory and linear response method, respectively. The Eliashberg spectrum in compounds containing Rh showed a negligible SOC effect. However, in Ir (or Pt) containing compounds, this effect was observed to a significant extent. In fact, incorporating the SOC effect improves the agreement with experiments for these compounds. Upon comparing the obtained values, it has been determined that the electron-phonon interaction is strongest in LaIrP, resulting in the highest superconducting transition temperature ( $T_c$ ) of 5,503 K. This value is nearly equal to the experimental value of 5,3 K, demonstrating an excellent agreement that supports the success of the theories utilized in this thesis. In addition to this outstanding match, the calculated  $T_c$  values for LaRhP, LaPtGe, and LaIrAs, at 2,476 K, 2,922 K, and 3,123 K respectively, exhibit a satisfactory compatibility with the experimental values of 2,50 K, 3.05 K, and 3.1 K. However, for LaRhAs, no experimental value has been encountered in the literature. We hope that our theoretical study will inspire experimental investigations on this compound. For LaIrGe, the calculated  $T_c$  value of 2,182 K is lower than the experimental value of 4,5 K. While excellent agreement is observed for other compounds, the weak match obtained for this compound requires new experimental studies on LaIrGe in our view. The remarkable consistency between theoretical predictions and experimental data, especially for LaIrP, LaRhP, LaPtGe, and LaIrAs, confirms the effectiveness of the theories employed in this thesis. Additionally, the identified differences, particularly for LaIrGe, underscore the necessity for further experimental research on this compound.

In summary, the results from this thesis are expected to inspire future studies on materials with the NCS LaPtSi structure. By providing a detailed understanding of these compounds, the results aim to motivate other scientists to explore this field further. This research contributes to our knowledge and encourages researchers to investigate similar materials, encouraging a collaborative pursuit of insights in this type of compounds. The goal is to spark interest and drive further exploration, ultimately leading to advancements in our understanding of these compounds and their potential applications.



## 1. GİRİŞ

*Door meten tot weten*

*(Ölçümden bilgiye)*

Heike Kamerlingh Onnes 1911 yılında Leiden'daki laboratuvarında çalışırken cıvanın çok düşük sıcaklıkta özelliklerinin değiştiği tuhaf bir fenomen keşfetti (Onnes, 1911). Önce Hollandaca'da "suprageleider" olarak adlandırılıp İngilizce'ye benzer biçimde "supraconductivity" olarak çevrilen kelime hızlıca süperiletkenlik anlamında "superconductivity" kelimesine evrildi. Malzemeler elektriksel iletkenliklerine göre sınıflandırılabilirler. Bakır ve altın gibi metaller elektriksel iletimde başarılıdır. Elektronlar bir metalin içinde serbestçe hareket edebilir. Plastik gibi elektriksel iletkenliği zayıf olanlar yalıtkan olarak sınıflandırılır. Silikon ve germanyum gibi yarıiletkenler ise çeşitli dış müdahaleler yapılarak elektriği iletmeye izin verir.

Elektrik akımı geçirilen bir metalde elektrik yükünün taşıyıcısı olan elektronlar rastgele yönlerde hareket ederlerken akım yönünde sürüklenmeye başlarlar. Sürüklenme esnasında çıkan çarpışmalar sonucu Joule Yasası'na göre bir ısı açığa çıkar. Ancak süperiletkenler bir elektriksel direnç olmadan ve ısı yaymadan elektrik akımını iletir.

İskenderiyeli Heron, hava gibi bazı maddelerin genişlediğini ve daraldığını biliyordu ve kapalı bir tüpün içine hava doldurup ucunu su dolu bir kap içine sokarak bu ilkeyi açıkladı. Havanın genişleşip daralması, su-hava arayüzünün tüp boyunca hareket etmesine neden oldu. Bu, gaz davranışının sıcaklığa karşı ilk belirlenmiş ilkesiydi ve sonraki termometrelerin temelini oluşturdu (McGee, 1988). Sıcaklık bazı özel ölçeklendirmeler aracılığıyla ölçülen bir niceliktir. Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılan Fahrenheit ölçeği 1724 yılına kadar uzanırken Avrupa'da yaygın kullanılan Celcius 20 yıl sonra geliştirildi. Anders Celcius'un orijinal ölçeği iki sabit noktalı ancak bugünkü versiyonunun baş aşağı çevrilmiş haliydi. İsveçli botanikçi ve taksonom Carl Von Linnaeus bugün kullandığımız haline getirdi. 19. yy'da sıcaklık kavramının, bir sistemin çevresiyle enerji alışverişi yaparak titreşebilme derecesinin

niceliği olduğunun anlaşılmasıyla tüm titreşimlerin durduğu *primum fridigum* yani mutlak sıfır noktası olarak bilinen  $-273,15\text{ C}^\circ$  derece teorik olarak bulundu. Antik Yunan filozofu Empedokles'in soğukun kaynağını dört elementten birinde aradığı zamana kadar giden kadim bir soruydu bu ( Šesták & Mackenzie, 2001).

Süperiletkenliğe giden yolu açan en önemli gelişmelerden biri de kriyojenikte olmuştur. Michael Faraday'ın Sir Humphry Davy'nin tavsiyesiyle yaptığı deneyleri yazdığı 1823 yılındaki "Sıvı Klorin Üzerine" adlı raporda klorini (Cl) basınç altında ve soğutarak yoğunlaştırıp sıvıya dönüştürmesi ile başlayan süreç bu gelişmelerden ilkidir (Faraday & Davy, 1823). Ancak tüm çabalarına rağmen Faraday hidrojen, nitrojen ve oksijen gibi bazı "kalıcı gazları" sıvılaştıramadı. 1860'larda Thomas Andrews'in gazların sıvılaştırmasını detaylı biçimde çalışmasını takiben Louis Paul Cailletet'in basınç sırasında cihazında bir sızıntı meydana geldi ve sıkıştırılmış gaz kaçtı (Cailletet, 1885). Cailletet gaz sızıntısıyla birlikte hafif bir sisin oluştuğunu fark etti, ancak sis hızla kayboldu. İlk başta buharlaşmış su olduğunu ve asetilen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) örneğinin saf olmadığını düşündü, ancak daha dikkatli artırılmış bir asetilen örneğiyle tekrarlayarak aynı sonucu elde etti. Gazın ani basınç azalması sonucunda soğuması ve geçici bir sıvılaşma meydana geldiğini fark etti. O halde artık gazları sıvılaştırmak için çok yüksek basınç yerine aniden serbest bırakma da başarılı bir yöntem olarak kullanılabilirdi. 1877 yılında yayınladığı raporda bu yöntemi başarıyla oksijen için de uyguladığını yazmış ancak aynı anda Pierre Pictet "kademeli soğutma" ile aynı sonucu elde etmişti (Matricon vd., 2003). Böylece 1870'lerin ortalarına kadar hidrojen dışında en önemli elementler sıvılaştırılabilmisti.

1895 yılında William Ramsay, mineral klevitini mineral asitlerle işleyerek helyum elementini elde etti. Aslında argon elde etmek isteyen Ramsay, sülfürik asit ile ayrıştırdığı gazdan nitrojen ve oksijeni ayırdıktan sonra, Güneş'in spektrumunda gözlenen parlak sarı bir çizgiyle aynı olan bir çizgi fark etti (Ramsay & Gray, 1910). Bu Yunanca Güneş anlamına gelen "helios" kelimesinden türetilen helyum elementiydi. 1904 yılında Nobel Ödülü'nü alan Ramsay'nin bu keşfi süperiletkenliğe bir adım daha yaklaşmak demektir.

1908 yılı Temmuz'unda Onnes helyum gazını 14 saat boyunca soğutmasına rağmen sıcaklık  $4.2\text{ K}$ 'de durdu. Tankı alttan aydınlatarak sıvı-gaz karışımını gördüğünde şunu yazdı: "Sıvı ilk kez görüldüğünde neredeyse gerçek dışı harika bir manzaraydı...Yüzeyi, bir bıçağın keskin kenarı gibi belirgin bir şekilde duruyordu."

Sıvı helyum üretimine yol açan düşük sıcaklıkta maddelerin özelliklerinin incelenmesi çalışmaları ona 1913 yılında Nobel Ödülü'nü getirdi (Onnes, 1911). Artık düşük sıcaklıklarda elektriksel direncin nasıl davrandığını anlamak için son bir adım kalmıştı. Onnes'in beklentisi Kelvin'in teorisinin gerçekleşeceği yönündeydi. Lord Kelvin'e göre elektronlar bir sıcaklıktan sonra donar ve akışı engelleyerek tekrardan direncin yükselmesine neden olur. Kendisinden önce yapılan çalışmalarda safsızlık kısıtlamalarını aşabilmek için tekrar tekrar damıtılabilecek sıvı cıvayı tercih etti. Dahası Leiden Laboratuvarı'nın cıva damıtma konusunda iyi bir tecrübesi vardı. 1911 yılındaki deneylerde cıva örneği sıvı helyumun kaynama noktası olan 4,2 K'in altına kadar soğutuldu ve cıvanın elektriksel direnci aniden kayboldu. Heike Kamerlingh Onnes 56 numaralı defterine 8 Nisan 1911 tarihinde aldığı notta süperiletkenliğin keşfini duyurmuş oldu. "Kwik nagenoeg nul" yani "Cıva pratik olarak sıfır" cümlesini takiben "altın ile tekrarlandı" şeklinde not düşü (Blundell, 2009).

1931 yılında W. J. De Haas ve W. H. Keesom metalik elementlerin biraraya gelmesinden oluşan alaşımlarda süperiletkenliği gözlediler. İlginç bir şekilde alaşımı biraraya getiren elementler süperiletken olmasa bile süperiletkenlik özelliği gösteren yeni alaşımlar keşfedildi. Örneğin, ne bizmut (Bi) ne de altın (Au) kendi başlarına süperiletken olmasalar da alaşımları süperiletkendir (Blundell, 2009). Ayrıca süperiletkenlik, yarıiletken karışımı baryum, kurşun ve bizmut oksit gibi normalde metal olmayan malzemeler ve iletken polimerler aracılığıyla da gözlenebilir. Alaşımlar üzerindeki çalışmalar bu tarihten itibaren popülerlik kazanmaya başladı.

Süperiletkenlerin bir diğer ilginç doğası da manyetik alanı dışarlamasıdır. Düşük sıcaklıkta elde edilen sıfır direnç, malzeme yeterince büyük bir manyetik alana maruz kalırsa veya süperiletkenden geçen akım kritik bir miktarı aşarsa yok olabilir. 1933 yılında Walther Meissner ve Robert Ochsenfeld kritik sıcaklığa soğutulan bir süperiletkenin yakınında manyetik alanı incelemek için bir deney düzeneği tasarladılar. Beklenenin aksine, manyetik alanın süperiletkenin içinde hapsolmediğini, tersine süperiletkenden dışarlandığını göstermeyi başardılar. Böylece bir süperiletkenin sadece kusursuz bir iletken malzemedan daha fazlası olduğu anlaşılmış oldu. Süperiletken haldeki bir metal asla içinde bir manyetik akı yoğunluğuna izin vermez. Bu olaya Meissner etkisi denir (Meissner & Ochsenfeld, 1933).

Einstein 1922'de mevcut atmosferdeki teorik eksikliği "kompozit sistemlerin kuantum mekaniği hakkındaki geniş kapsamlı bilgisizliğimizle, bu belirsiz fikirlerden bir teori

oluşturabilmekten uzaktayız. Sadece deneylere güvenebiliriz." diyerek ifade etti (Blundell, 2009). Süperiletkenlik olayının mikroskobik boyuttaki doğasını açıklayabilen ilk teori 1957 yılında John Bardeen, Leon Cooper ve Robert Schrieffer tarafından ortaya atılmıştır (Bardeen vd., 1957). İsmi bu üç bilim insanından alan BCS teorisi, elektronların malzeme içindeki titreşimli kristal yapıda hareket ettiklerini ve bu hareket esnasında ortaya çıkan titreşimlerin, elektronlar arasında bir çekim kuvveti oluşturduğunu öne sürer. Bu çekim kuvveti elektronların çiftleşmesine neden olup süperiletkenliğe yol açar.

Bu tezde LaPtSi yapıda kristalleşen LaRhP, LaRhAs, LaIrP, LaIrAs, LaIrGe ve LaPtGe malzemelerinin süperiletkenlik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. Hesaplamalar için dünya genelinde birçok araştırmacı tarafından farklı materyallerin elektronik yapı ve fonon hesaplamasını mümkün kılan DFT temelli bir kodlamaya sahip açık kaynak kodlu yazılım paketi "Quantum Espresso" kullanılmıştır (Giannozzi vd., 2009b). Merkezi-Olmayan Simetrik (NCS) özellikleriyle LaPtSi kristal yapıya benzer olarak kristalleşen bileşikler teknoloji uygulamalarındaki potansiyelleri nedeniyle son yıllarda çok fazla çalışılmaktadır (Mayoh vd., 2017; Rahaman & Rahman, 2017; Singh, Barker, vd., 2017; Singh, Sajilesh, vd., 2017; Singh vd., 2020; Tran & Sahakyan, 2017; Wakatsuki vd., 2023; Wennerdal & Eschrig, 2017). LaPtSi süperiletkenin kristal yapısı ilk olarak Evers ve arkadaşları tarafından belirlenmiştir ancak inversiyon simetrisinin eksikliği konusunda herhangi bir tartışma yapılmamıştır (Evers vd., 1984). Evers ve arkadaşları ayrıca LaPtSi ve LaPtGe'nin sırasıyla 3,3 K ve 3,4 K geçiş sıcaklığına sahip süperiletkenlik sergilediğini bildirmişlerdir. Arkla eritme işlemiyle elde edilen LaPtGe numunesi üzerinde yapılan deneysel çalışmadan elde edilen geçiş sıcaklığı değeri ise 3,05 K olarak Sajilesh ve arkadaşları tarafından bulunmuştur (K. P. vd., 2020). Ayrıca LaPtSi üzerine yapılan çalışmalar güçlü spin-orbit etkileşiminin (SOC) varlığını göstermektedir (Kneidinger vd., 2013a; Palazzese vd., 2018). Bu da LaPtSi'nin izoyapısal ve izoelektronik bileşiği olan LaPtGe'nin fiziksel özellikleri üzerinde spin-orbit etkisini araştırmak için bir fırsattır (H. Y. Uzunok vd., 2020a). Ağır fermiyonlarda çok düşük sıcaklıkta süperiletkenlik keşfedildiğinden beri LaPtSi ile benzer kristalleşen diğer ağır fermiyonları da çalışmak ilgi çekici hale gelmiştir. Mutlak sıfıra çok yakın soğutulmaları gerekse de kritik sıcaklıklarını oda sıcaklığına göre değil de akımı taşıyan elektronların enerjisine bağlı



olarak değerlendirirsek tüm ağırlığına rağmen yine de yeterince sıcak görünüyor. Merkezi simetrik olmayan bu ağır fermiyon süperiletkenlerde kristal yapılarında tersinim merkezinin olmaması kristalde elektriksel bir alan gradyan oluşumuna sebep olur ve antisimetrik spin-orbit etkileşime neden olması beklenir. 2020 yılında Zhang ve arkadaşları tarafından ilk prensiplere dayalı çalışmada LaPtSi için geçiş sıcaklığı 1,20 K olarak bulunmuş ve zayıf çiftlenim özelliği gösterilmiştir (Zhang vd., 2020). 2014'te Yanpeng Qi ve arkadaşları üçlü eş-atomlu pniktitler olan LaRhP, LaRhAs, LaIrP ve LaIrAs malzemelerini deneysel olarak çalıştılar(Qi vd., 2014). LaRhP, LaIrP ve LaIrAs için elde edilen deneysel geçiş sıcaklığı değerleri sırasıyla 2,5 K, 5,3 K ve 3,1 K'dir. Literatürde bu bileşiklerle ilgili DFT kullanılarak yapılan ilk prensiplere dayalı elektron-fonon etkileşimini içeren bir çalışmaya rastlanmamıştır. 2020 yılında M.I.Kholil ve arkadaşları tarafından yapılan *ab initio* çalışmasında DFT kullanılarak LaIrP ve LaIrAs süperiletkenlerinin elektronik, elastik, titreşimsel ve süperiletkenlik özellikleri incelenmiş ve geçiş sıcaklıkları sırasıyla 6,43 K ve 5,75 K olarak bulunmuştur (Kholil & Bhuiyan, 2020). Ancak elektron-fonon etkileşim parametresini hesaplamının en iyi yolu Eliashberg spektral fonksiyonunu ( $\alpha^2F(\omega)$ ) belirlemektir. Çünkü bu fonksiyon elektronlar, fononlar ve onların etkileşiminden gelen katkıyı içermektedir. Şimdiye kadar bu fonksiyon, bu tezde çalışılmış olan hiçbir malzeme için hesaplanmamıştır.

Evers ve arkadaşları tarafından 1984'te yayınlanan deneysel çalışmada LaIrGe için süperiletkenlik geçiş sıcaklığı ise 3,1 K olarak verilmiştir (Evers vd., 1984). Son olarak LaPtSi şeklinde kristalleşen süperiletkenler üzerine yapılan çalışmaların, 1980'lerden günümüze kadar önemini koruduğu görülmektedir. Ancak, yapılan teorik çalışmalarda elektron-fonon etkileşimleri hesaba katılmamıştır. Süperiletkenliği mümkün kılan Cooper çiftleri, elektronlar ve pozitif yüklü çekirdeğin etkileşimi sonucu oluşan bir çifttir. BCS teorisine göre, bu çiftlerin oluşmasında elektron-fonon etkileşimleri önemlidir. Süperiletken malzemelerin özelliklerini anlamak için, elektron-fonon etkileşimlerinin hesaplanması gereklidir. Bu sayede, hangi titreşim modlarının hangi elektron yörüngeleriyle etkileşime girdiği belirlenebilir ve süperiletkenliğin kaynağı açıkça belirlenebilir. Bu tez, LaPtSi-tipi kristalleşen LaRhP, LaRhAs, LaIrP, LaIrAs, LaIrGe ve LaPtGe malzemelerinin yapısal ve elektronik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak detaylı bir şekilde incelenmesini amaçlamaktadır. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) metodu kullanılarak, kristallerin titreşim özellikleri

incelenecek ve süperiletkenlik için belirleyici olan elektron-fonon etkileşimi detaylı bir şekilde araştırılacaktır. Fermi seviyesindeki elektronik durum yoğunluğu ( $N(E_F)$ ), Eliashberg spektral fonksiyonu ( $\alpha^2F(\omega)$ ), elektron-fonon etkileşme parametresi ( $\lambda$ ) gibi süperiletkenlik parametreleri tayin edilerek, süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları ( $T_c$ ) belirlenecektir. Bu sonuçlar mevcut deneysel ve teorik verilerle karşılaştırılarak sunulacaktır.

Tez içeriği toplamda dört bölüm olmak üzere ilk bölüm girişe, ikinci bölüm ise tezin arkaplanında kullanılan teorinin esaslarını incelemeye ayrılmıştır. Üçüncü bölümde hesaplamalarda kullanılan yaklaşım detaylı olarak anlatılıp incelenen bileşiklerin yapısal, elektronik ve süperiletkenlik özelliklerinin sonuçları, deneysel ve teorik verilerle karşılaştırılarak sunulacaktır. Son bölümde ise teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçların genel bir değerlendirmesi yapılacaktır.

## 2. TEORİK ALTYAPI

### 2.1. Giriş

*Teori yapan dışında kimsenin inanmadığı;  
deneyse yapan dışında herkesin inandığı şeydir.*

*A. Einstein*

Bu kısımda, tezde kullanılacak teorik yöntem ve yaklaşımlar verilecektir. Nümerik yöntemler, malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini açıklamak için yaklaşık bir alternatif sunar. Bir sistemi oluşturan parçacıklarının davranışını kuantum mekaniksel olarak açıklamak için tam bir çoklu parçacıklı Hamiltonyen bilinmelidir. Ancak gerçekte birden fazla etkileşen elektron bulunduğu için sistemin tam bir çözümü sayısal olarak zordur. Bu nedenle, çoklu parçacıklı Schrödinger denklemini basitleştirmek için bazı yaklaşım yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) fizik, kimya ve malzeme biliminde temel bir araç haline gelmiş güçlü bir teorik yaklaşımdır. DFT, göreceli olarak basit matematiksel bir formülizasyon kullanarak malzemelerin elektronik yapısını ve özelliklerini tanımlamak için bir imkan sağlar. Bu nedenle, basit moleküllerden karmaşık katılara kadar geniş bir malzeme yelpazesini incelemek için kullanılmıştır. Bu bölümde, çoklu cisim probleminden başlayarak, alternatif yaklaşım yöntemlerini verdikten sonra DFT'nin temel prensipleri ve teorik arkaplanı hakkında genel bir bakış sunacağız.

### 2.2. Çoklu Cisim Problemi

“Doğanın mikroskobik yasaları nelerdir?” sorusu antik Yunan’da Demokritos’un ilk atomcu felsefesinden günümüzde kuantum mekaniği ve kütleçekimini birleştirme çabalarına kadar sorulmaya devam etmektedir.

Çoklu cisim probleminin motivasyonu indirgemeci yaklaşımı bütüncül bir felsefe ile birleştiren “emergence” fenomenine dayanır. Emergent fenomeni, doğanın mikroskobik yasalarının *a priori* bilgisine dayanarak tahmin edilemeyen daha karmaşık sistemleri ifade eder. Örneğin bir gazın sıcaklığından bahsedebilirken tek bir

gaz atomunun sıcaklığı yerine her bir atomun hızından bahsederiz. Çoklu cisim problemi mikroskobik ölçekten makroskobik alana doğru yolculuğumuzda hangi prensiplerin etkili olduğu sorusunun cevabını arar. 1967 yılında Philip W. Anderson *More is Different* (Daha Fazla Farklıdır) başlıklı makalesinde şöyle ifade ediyor: “Temel parçacıkların büyük ve karmaşık birikimlerinin davranışı, birkaç parçacığın özelliklerinin basit bir ekstrapolasyonu ile anlaşılabilir. Bunun yerine, her karmaşıklık seviyesinde tamamen yeni özellikler ortaya çıkar ve yeni davranışların anlaşılması, diğer tüm temel araştırmalar kadar temel niteliktedir.” (Anderson, 1972)

Klasik mekanikte örneğin konum ve hız vektörü ile tanımlanabilen bir serbest parçacık alalım. Bu durumda 3 boyutta 6 serbestlik derecesiyle parçacık tanımlanabilir.  $N$  tane parçacık için genelleştirirsek  $k$  serbestlik derecesi olmak üzere  $k \cdot N$  sayısıyla doğrusal olarak artar. Ancak kuantum mekaniğinde, çoklu cisim sistemi genellikle tek parçacık durumlarının birbirleriyle kombinasyonu şeklindedir ve böylece  $k^N$  sayıda farklı kombinasyonları gözönüne alınmalıdır. Kuantum çoklu cisim sisteminin boyutu  $N$  ile üstel olarak artar ve klasik mekaniğe göre çok daha hızlı bir şekilde büyür. Bu yüzden fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek istediğimiz kuantum mekaniksel bir sistemde Schrödinger dalga denkleminin çözümü için hesaplama maliyetleri artar (Hochstuhl vd., 2014). Elektronlar ve pozitif yüklü çekirdekler tarafından oluşan bir sistem için göreceli olmayan zamandan bağımsız Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_e, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) = E_{top}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_e, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) \quad (2.1)$$

ile verilir. Burada  $\mathbf{r}_e$  ve  $\mathbf{R}_n$  sırasıyla elektron ve çekirdeğin koordinatları olmak üzere  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_e, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n)$  çoklu cisim sistemi için dalga fonksiyonu,  $E_{top}$  sistemin toplam enerjisi,  $\hat{H}$  ise Hamiltonyen operatörünü temsil etmektedir. Böylece elektronlar ve çekirdeğin etkileşimi için hamiltonyen ifadesi;

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I}}_{\hat{T}_n} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_I}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{R}_{iI}}}_{\hat{V}_{en}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{R}_{IJ}}}_{\hat{V}_{nn}} \quad (2.2)$$

olarak yazılır. Burada  $m_e$  ve  $M_I$  sırasıyla  $i$ 'nci elektronun kütlesine ve  $I$ 'nci çekirdeğin kütlesine karşılık gelmektedir.  $Z_I$  ve  $Z_J$  ise  $I$ 'nci ve  $J$ 'inci çekirdeklerin atom numarasını ifade etmektedir. Denklem 2.2 beş ayrı terimden oluşmaktadır. İlk terim

$(\hat{T}_e)$  ve ikinci terim  $(\hat{T}_n)$  sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerji operatörlerini göstermektedir. Geriye kalan üç terim ise sırasıyla elektron-elektron ( $\hat{V}_{ee}$ ), elektron-çekirdek ( $\hat{V}_{en}$ ) ve çekirdek-çekirdek ( $\hat{V}_{nn}$ ) etkileşimi olmak üzere sistemin potansiyel enerjisini oluşturmaktadır.

Kuantum çok parçacıklı sistemlerin taban durum özelliklerini doğru bir şekilde incelemek için zamandan bağımsız görelî olmayan Schrödinger denklemi denklem 2.1 çözümlenmelidir. Bu denklem Hidrojen atomu ve molekülü gibi basit sistemler için çözülebilmektedir. Helyum atomu için dahi pertürbasyon gibi bazı yaklaşımların uygulanması gerekmektedir.

### 2.3. Adyabatik Yaklaşım

Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak da bilinen adyabatik yaklaşım, moleküler sistemlerde atom çekirdeklerinin elektronlardan çok daha ağır (yaklaşık 1836 kat) olduğu ve bu sebeple hareketlerinin elektronlardan daha yavaş olduğu şeklindeki temel bir varsayıma dayanır (Karaca, 2017; Kohn & Sham, 1965a). Çekirdek ve elektron arasındaki çekici Coulomb kuvveti;

$$\frac{Ze^2}{r^2} \quad (2.3)$$

ile verilir. Kuvvet etkisi altında kalan her iki parçacık da Newton'un ikinci yasası gereği kütleleriyle ters orantılı olarak ivmelenirler. Bu yüzden aradaki kütle farkını gözönünde bulundurarak çekirdekleri durağan olarak düşünebiliriz. Bu yaklaşım, elektronların çekirdeklerin pozisyonlarına göre hızla uyum sağladığını varsayar ve bu nedenle elektronlar ve çekirdekler arasındaki etkileşimi ayrı ayrı ele alır. Böylece denklem 2.1'deki dalga fonksiyonu Born-Oppenheimer yaklaşımı altında şu hale gelir:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_e, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) = \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_e) \Psi_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) \quad (2.4)$$

Aşağıdaki Schrödinger denklemi çözümlenerek elektronik kısım elde edilebilir:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_e, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) = E_e \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_e, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) \quad (2.5)$$

Denklem 2.2'nin son terimindeki çekirdek-çekirdek etkileşimi sabit bir değer olarak kabul edilebilir ve çekirdeklerin kinetik enerjisi, yani ikinci terimi ortadan kalkar. Böylece çok parçacıklı Hamiltonyen aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilir:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_I}{4\pi\epsilon_0 R_{iI}}}_{\hat{V}_{en}} \quad (2.6)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı spektroskopi ve fotokimya gibi uyarılmış durum problemlerinin önemli olduğu veya daha genel olarak çekirdeklerin hızı elektronların aynı anda yanıt verebileceğinden daha hızlı olduğu durumlarda geçersiz olur (Egorov, 1998).

Born-Oppenheimer yaklaşımının tek varsayımı çekirdek-çekirdek etkileşiminden gelen kinetik enerji katkısının gözardı edilmesi değil aynı zamanda da çekirdekleri noktasal yükler olarak kabul etmesidir. Bu varsayım özellikle aktinitler ve ağır elementler için önemlidir çünkü çekirdekler elektron bulutuna göre hem çok daha büyük hem de homojen olmayan bir yük dağılımına sahip olabilir. Bu da gerçek çekirdek dipol momentiyile Born-Oppenheimer yaklaşımı tarafından elde edilenin birbirinden çok farklı olabileceği anlamına gelir. Bu tez kapsamında incelenecek olan elektron-fonon etkileşimi de adyabatik yaklaşımda gözardı edilir (Hu vd., 2022).

Denklem 2.6'daki Hamiltonyenin çözümü hala zorlu bir süreçtir çünkü N elektron için ikinci dereceden diferansiyel denklemleri çözmek gerekir. Bu nedenle serbestlik derecesi sayısını sınırlayarak çoklu cisim problemi için başka bir çözüm yolu aramak gerekmektedir. Elektronları birbirinden bağımsız varsayan ve Coulomb korelasyonunun ihmal eden Hartree-Fock (HF) yöntemi ve yoğunluğa bağlı olarak çoklu cisim Hamiltonyenini çözmeye yarayan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) bu çözümlerden bazılarıdır. Bu tez kapsamında yoğunluk fonksiyonel teorisinin kullanıldığı çalışmalar ele alınacaktır.

#### 2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Dalga fonksiyonu temelli bir yaklaşım yerine çok daha basit bir biçimde elektron yoğunluğu tabanlı bir formalizm çoklu cisim problemine hem güvenilir hem de hesaplama açısından maliyet etkin bir çözüm sunar. Bu prensibe dayanan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), etkileşim halindeki elektron sistemlerinin özelliğini çoklu

cisim dalga fonksiyonları yerine taban durum yoğunluğunun fonksiyoneliyle tanımlamayı hedeflemektedir. Kuantum mekaniğine göre dalga fonksiyonunun aksine elektron yoğunluğu ölçülebilir bir niteliktedir. Bu yüzden gözlemlenebilir bir nicelik olarak elektron yoğunluğunu kullanmak sistem hakkında gerçekçi bir bilgi sağlayabilir.

#### 2.4.1. Thomas–Fermi yaklaşımı

Belirli bir hacim üzerinde elektronların toplam sayısı aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\int \rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = N \quad (2.7)$$

$\rho(\mathbf{r})$ 'nin çekirdek civarında maksimum olduğu bilgisiyle çekirdek yükleri hesaplanabilir. Elektron yoğunluğunu çoklu cisim dalga fonksiyonu yerine bir değişken olarak düşünme fikri Thomas ve Fermi tarafından 1920'lerin başında önerilmiştir (Lieb & Simon, 1973; Thomas, 1927). Böylece her bir parçacığın kinetik enerjisi  $\rho$  cinsinden;

$$\epsilon_{kin}(\rho) = C_F \rho^{\frac{2}{3}}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (2.8)$$

olarak elde edilir. Birim hacimdeki kinetik enerji ifadesi ise;

$$E_{kin} \approx \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{kin}(\rho) = C_F \int d^3\mathbf{r} \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

olur. Böylece denklem 2.9'da görüldüğü gibi Thomas-Fermi yaklaşımı kinetik enerjiyi etkileşimsiz homojen elektron yoğunluğunun bir fonksiyonuna bağlı olarak ifade etmektedir. Bununla birlikte, elektron-elektron itici ve elektron-çekirdek çekici etkileşimler klasik olarak işlenir. Thomas-Fermi yaklaşımı kavramsal açıdan çok elektronlu sistemlerde yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) adı verilen bir araştırma alanının ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu modelin etkin olmamasının nedeni, kinetik enerjinin kabaca bir yaklaşımla ifade edilmesi ve değiş tokuş enerjisinin hesaba katılmamasıdır. 1930 yılında Dirac tarafından bir değişim enerjisi terimi eklenerek bu sorun giderilmeye çalışılsa da kinetik enerjinin yeterince doğru bir şekilde işlenmemesi daha büyük bir problem olarak kalmıştır. 1962 yılında Edward Teller Thomas-Fermi teorisinin moleküllerin bağ yapmasını açıklayamadığını gösterdi (Teller, 1962). Hesaplanan molekülün enerjisi molekülü bir araya getiren atomların

enerjilerinin toplamından daha yüksektir. Başka bir deyişle, bağ uzunlukları eşit şekilde arttıkça molekülün toplam enerjisi azalır. Kinetik enerji ifadesini geliştirerek bu durum aşılabılır. Carl Friedrich von Weizsäcker homojen olmayan sistemlerde;

$$K_W[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int [\nabla\rho^{1/2}(\mathbf{r})]^2 \cdot d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

gradyan düzeltme terimini eklemeyi önermiştir (Lieb, 1981). Böylece çekirdekteki elektronik yoğunluk sonlu hale gelir ve sonsuza gittikçe üstel olarak azalır. Bu da negatif iyonların oluşmasına ve moleküllerin bağ yapabilmesine neden olur. Gradyan genişlemesine dayanan çözümler üretmek Thomas-Fermi teorisini iyileştirmek için yetersiz kalmıştır.

#### 2.4.2. Hohenberg ve Kohn teoremleri

Born-Oppenheimer yaklaşımı denklem 2.2'yi basitleştirmesine rağmen hala sistemdeki serbestlik derecesi sayısı aşırı yüksektir. Bu problemin üstesinden gelmek için 1964 yılında açıklanan Hohenberg-Kohn teoremleri, tüm karmaşık etkileşimleri harici bir potansiyelle değiştirir ve taban durum enerjisini dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu ile ifade eden bir basitleştirme sunar (Hohenberg & Kohn, 1964). Bu yaklaşım Walter Kohn'a yoğunluk fonksiyonel teorisinin geliştirilmesi ile ilgili yaptığı çalışmalardan dolayı 1998 Nobel Kimya Ödülü'nü getirmiştir. İki teorem, yoğunluk fonksiyonel teorisinin temeli olarak kabul edilir.

Teorem I:

$V_{ext}(\mathbf{r})$  harici potansiyeli altında etkileşen parçacıkların olduğu bir sistemin harici potansiyeli (bir sabit eklenerek) temel durumun parçacık yoğunluğu  $\rho(\mathbf{r})$  tarafından eşsiz biçimde belirlenebilir(Martin, 2004).

İspat I:

Diğer bir deyişle Teorem I harici potansiyelin parçacık yoğunluğu ile belirlenebileceğini ifade eder. O halde bu teoremin ispatı için *reductio ad absurdum* (olmayana ergi) yöntemini kullanalım. Varsayalım ki  $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$  ve  $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$  potansiyelleri sabit olmasınlar ve ikisi de aynı temel durum yoğunluğunu  $\rho(\mathbf{r})$  sağlasınlar. O halde  $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$  ve  $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$  potansiyelleri farklı  $\hat{H}_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$  ve  $\hat{H}_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$  Hamiltoniyenlerine aittir ve dolayısıyla  $\Psi_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$  ve  $\Psi_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$  şeklinde farklı dalga fonksiyonları oluşturur.



Varyasyon prensibi nedeniyle, hiçbir dalga fonksiyonu  $\hat{H}_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$  için  $\Psi_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ 'in enerjisinden daha düşük bir enerji sağlayamaz.

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.11)$$

Taban durumların dejenere olmadığını varsayarsak, denklem 2.11'deki eşitsizlik geçerlidir. İki Hamiltonyen için özdeş taban durum yoğunluklarına sahip olduğumuzdan denklem 2.11'in beklenen değerini aşağıdaki gibi yeniden yazabiliriz:

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \int [V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

Denklem 2.12'de indeksleri değiştirerek;

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \int [V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

elde edilir. Denklem 2.12 ve denklem 2.13'ü taraf tarafa ekleyerek;

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)} \quad (2.14)$$

çelişkili bir ifade edilir. O halde ispatın başındaki “ $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$  ve  $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$  potansiyelleri sabit olmasınlar ve ikisi de aynı temel durum yoğunluğunu  $\rho(\mathbf{r})$  sağlasınlar.” varsayımı yanlışlanmış olur ve harici potansiyel temel durumun parçacık yoğunluğu tarafından eşsiz biçimde belirlenebilir şeklindeki teorem kanıtlanır.

**Teorem II:**

$E[\rho]$  için bir evrensel fonksiyonel, yoğunlukla ifade edilebilir. Kesin taban durum bu fonksiyonelin global minimum değeridir (Martin, 2004).

**İspat II:**

Taban durumda enerji eşsiz bir taban durum yoğunluğu  $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$  tarafından tanımlanır.

$$E^{(1)} = E[\rho^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.15)$$

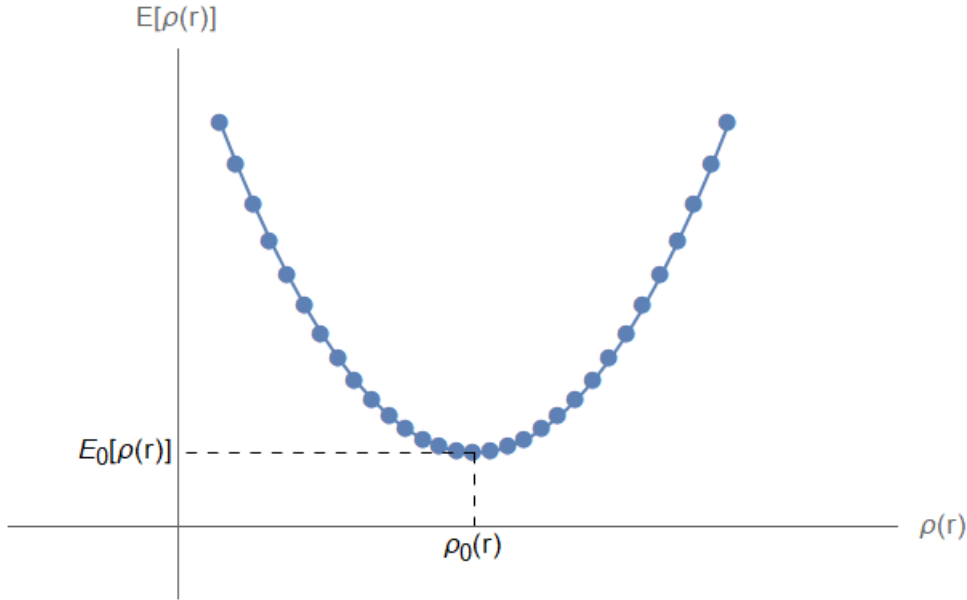
Varyasyon prensibine göre farklı bir yoğunluk olan  $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$  mutlaka daha yüksek bir enerji sağlayacaktır. Böylece,

$$E^{(1)} = E[\rho^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \quad (2.16)$$

yazılabilir. Buradan,  $\rho(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyoneli olarak yazılan sistemin toplam enerjisinin  $\rho(\mathbf{r})$ 'ye göre en aza indirilmesiyle taban durumun toplam enerjisi bulunur. Bu fonksiyonel;

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

denklemleri ile verilir. Denklem 2.17'den yararlanılarak toplam enerji ve taban durum yoğunluğu elde edilebilir.



**Şekil 2.1.** Elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak enerjinin şematik gösterimi.

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi en düşük enerjiye sahip yoğunluk kesin taban durumu yoğunluğu  $\rho_0(\mathbf{r})$ 'ı net bir şekilde ifade eder. Hohenberg ve Kohn Teoremleri taban durum yoğunluğu ile enerji arasında bir ilişki sunar. Ancak enerjiyi sağlayan fonksiyonun nasıl ifade edileceği konusunda herhangi bir yönlendirme sunmaz.

### 2.4.3. Kohn-Sham ansatz (yaklaşımı)

Hohenberg-Kohn teoremi, kesin olarak belirtmeden bir  $F[\rho(\mathbf{r})]$  fonksiyonelinin varlığını ortaya koyar. Kohn-Sham (KS) ansatzı bu fonksiyoneli elde etmek için gerçek sistemdeki kinetik enerji  $T$ 'yi fiziksel sistemle aynı yoğunluğa sahip olan yardımcı sistemdeki kinetik enerji  $T_S$ 'ye eşler. Kohn-Sham orbitalleri  $\xi_i$  tarafından

belirlenen etkileşimsiz sistemin kinetik enerjisi  $T_S$  aşağıdaki gibi yazılabilir (Khossossi, 2021):

$$E[\rho(\mathbf{r})] T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \xi_i(r) \langle \xi_i | \nabla^2 | \xi_i \rangle \xi_i^*(r). \quad (2.18)$$

Gerçek sistemin enerjisi, yardımcı sistemin kinetik enerjisi ve etkileşimli elektronların kinetik enerjisi toplamı şeklinde yazılabilir:

$$T = T_S + T_C. \quad (2.19)$$

Bu yaklaşım altında toplam enerji fonksiyonu;

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.20)$$

olarak yazılır. Burada  $E_{XC}$  değiş-tokuş terimini ifade eder. Denklem 2.20'deki birinci terim etkileşimsiz elektron gazının kinetik enerjisine, ikinci terim harici potansiyele elektron-çekirdek etkileşiminden gelen katkıya ve üçüncü terim ise elektronlar arası klasik Coulomb potansiyeline karşılık gelir. Hala bu fonksiyonelin açık bir ifadesi bilinmemektedir ancak uygulamada bir sonraki bölümde ele alınacak LDA ve GGA gibi yaklaşımlarla çözümler üretilebilmektedir. Denklem 2.20'deki Kohn-Sham enerji fonksiyoneli üzerinden minimizasyon ile tek parçacıklı Kohn-Sham veya Schrödinger benzeri Kohn-Sham denklemi ortaya çıkar:

$$H_{KS}(\mathbf{r})\xi_i(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \xi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \xi_i(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

Burada  $\xi_i(\mathbf{r})$ ,  $\varepsilon_i$  ve  $V_{KS}$  sırasıyla Kohn-Sham yörüngesi,  $H_{KS}(\mathbf{r})$  operatörünün Kohn-Sham özdeğeri ve Kohn-Sham etkin potansiyelidir. Etkin potansiyel aşağıdaki gibi harici potansiyelin fonksiyonu ve Hartree potansiyeli  $V_H$  cinsinden yazılabilir:

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

Denklem 2.22'de kullanılan  $V_H$  Hartree potansiyeli aşağıdaki gibi verilir:

$$V_H = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \quad (2.23)$$

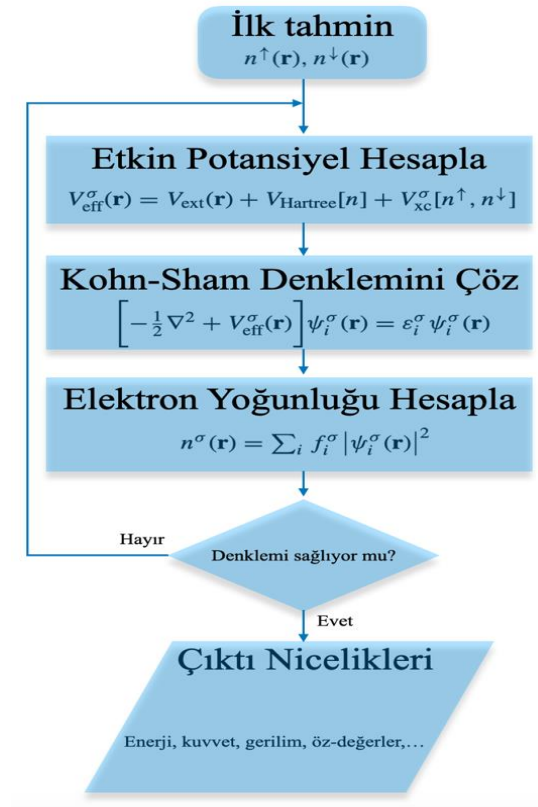
Denklem 2.22'deki üçüncü terim tam olarak bilinmeyen değiş-tokuş ve korelasyon potansiyelidir ( $V_{XC}$ ). Dolayısıyla  $V_{XC}$ ,  $\rho(\mathbf{r})$  yoğunluğuna göre  $E_{XC}$ 'nin türevi olarak yazılabilir:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.24)$$

Taban durum yoğunluğu;

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\xi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.25)$$

olarak verilir. Böylece denklem 2.25'deki Schrödinger denklemine benzer Kohn-Sham denklemi çözülerek elektronik taban durum enerjisi elde edilir. Bunun için doğru tanımlanmış bir değiş-tokuş terimine ihtiyaç vardır. Yine de  $V_{XC}$ 'nin kesin bir ifadesi Kohn-Sham yaklaşımı dahilinde bilinmemektedir.



Şekil 2.2. Kohn-Sham denklemlerinin çözümü için algoritma akış şeması.

Kohn-Sham denklemleri Şekil 2.2'deki akış diyagramını takip edilerek devamlı biçimde denklem sağlanana kadar sürdürülerek hesaplamalı yöntemlerle çözülebilir.

## 2.5. Değiş-Tokuş Potansiyeli Yaklaşımları

Hohenberg ve Kohn Teoremleri taban durum yoğunluğu ile enerji arasında ilişkiyi fonksiyonelin nasıl ifade edileceği konusunda herhangi bir yönlendirme sunmaz (Cohen vd., 2012). Kohn-Sham yaklaşımı ise etkileşmeyen bir yardımcı sistem tanımlar ve simüle ederek bilemediğimiz değiş-tokuş potansiyelini dikkate alır. Ancak bir önceki bölümde bahsedilen  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ 'nin seçimine göre hesaplardaki kesinlik değişmektedir (Mejía-Rodríguez vd., 2015). Bu fonksiyonelin doğru belirlenmesi hassas bir araştırma süreci gerektirir.

### 2.5.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA), Kohn ve Sham tarafından önerilen ilk yaklaşımdır (Kohn & Sham, 1965b). LDA yaklaşımında  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  ifadesini belirleyebilmek için değiş-tokuş enerji yoğunluğu  $\varepsilon_{XC}^{ueg}$  her bir noktadaki  $\rho(\mathbf{r})$  yoğunluğuna bağlı biçimde yerel olarak ele alınır ve homojen bir elektron gazına yaklaştırılır. Homojen elektron gazı analogisi ile ifade edilen değiş-tokuş fonksiyoneli  $E_{XC}$  birçok sistem için oldukça iyi çalışan bir yaklaşımdır ve aşağıdaki gibi verilir:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}^{ueg}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.26)$$

Burada  $\varepsilon_{XC}^{ueg}$  ifadesi, yerel olarak bir  $r$  noktasında ve  $\rho(\mathbf{r})$  yoğunluğundaki homojen elektron gazının parçacık başına değiş-tokuş enerjisini ifade etmektedir. Homojen elektron gazı için  $\varepsilon_{XC}^{ueg}$  ifadesi değişim  $\varepsilon_X$  ve ilişki  $\varepsilon_C$  şeklinde iki kısımda gösterilir:

$$\varepsilon_{XC}^{ueg}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.27)$$

Denklem 2.27'deki ilk kısım Hartree-Fock değişim enerjisi analitik yöntemlerle çözülebilir (Dirac, 1930):

$$\varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left[ \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (2.28)$$

Ancak denklem 2.27'deki ikinci kısım hala bilinmemektedir. LDA yaklaşımı bazı dezavantajlarına rağmen yük momentleri ve titreşim frekansları gibi hesaplar için çok sık kullanılan bir yaklaşımdır (Mazin vd., 2008). Bu tez kapsamında kendi kendisiyle etkileşen elektronlar için daha iyi sonuçlar veren bir düzeltme öneren Perdew-Zunger (PZ) formülü hesaplamalara dahil edilmiştir (Perdew & Zunger, 1981). Ancak hızla değişen yoğunluk durumunda bu yaklaşım bağ enerjilerini deneysel sonuçlardan büyük tahmin ederken bağ uzunluklarını ve elektronik bant aralıklarını deneysel değerden daha düşük verir.

### 2.5.2. Genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA)

Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (GGA),  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ 'nin yerel ve sabit bir yoğunluktan ziyade elektron yoğunluğunun bir gradyenine bağlı olduğu varsayımı yapar. GGA yaklaşımı için değiş-tokuş enerjisi;

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{ueg}[\rho(\mathbf{r})] F_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.29)$$

ile verilir. Burada LDA'den farklı olarak  $F_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$  fonksiyoneli eklenerek bir iyileştirme yapılır. Bu fonksiyonel yerel homojen olmayan indirgenmiş yoğunluk gradyeni  $s(\mathbf{r})$ 'ye bağlıdır. Boyutsuz yoğunluk gradyeni  $s(\mathbf{r})$  aşağıdaki gibi verilir:

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})} \quad (2.30)$$

LDA yaklaşımının aksine, GGA'nın farklı şekilleri vardır çünkü iyileştirme parametresi  $F_{XC}$  için farklı öneriler sunmaktadır. En yaygın kullanılanları ise Becke (B88)(Becke, 1988), Perdew ve Wang (PW91)(Perdew & Wang, 1992), Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE)(Perdew vd., 1996) tarafından çalışılmıştır.

## 2.6. Bilgisayımsal (Kompütasyonel) Yöntemler

### 2.6.1. Baz seti

Uygun bir şekilde tanımlanmış değiş-tokuş fonksiyoneli kullanılırsa Denklem 2.21'deki Kohn-Sham (KS) denklemi hesaplanarak KS dalga fonksiyonu  $\xi_i$  ve özdeğerlerini  $\varepsilon_i$  elde etmek mümkündür. Ancak, Denklem 2.21'i öz-tutarlı (self-consistent) bir şekilde çözmek için genellikle bilinmeyen KS orbitali  $\xi_i$ 'nin net

tanımına sahip olmak gerekir. Bu da matematiksel olarak bir dizi katsayı  $C_{i\gamma}$  ve baz seti  $\Phi_\gamma$ 'nin kombinasyonu olarak ifade edilebilir:

$$\xi_i = \sum_{\gamma=1}^N C_{i\gamma} \Phi_\gamma \quad (2.31)$$

Burada N baz fonksiyonlarının sayısıdır. Denklem 2.31'deki baz setinin davranışının dalga fonksiyonunun sınırlayıcı davranışına benzer olması beklenir. Ayrıca  $C_{i\gamma}$  katsayıları bilinmemektedir. Denklem 2.31'i denklem 2.21'de yerine yazarsak;

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \sum_{\gamma=1}^N C_{i\gamma} \Phi_\gamma = \varepsilon_i \sum_{\gamma=1}^N C_{i\gamma} \Phi_\gamma \quad (2.32)$$

elde edilir. Denklem 2.32'deki eşitliğin sol tarafındaki köşeli parantez içindeki ifade  $\hat{h}_{KS}$  olarak yazılırsa ve denklem 2.32'yi baz setinin eşleniği olan  $\Phi_\gamma^*$  ile çarpıp bir hacim elemanı  $V$  üzerinden integral alırsak;

$$\sum_{\gamma=1}^N C_{i\gamma} \int_V \Phi_\gamma^* \hat{h}_{KS} \Phi_\gamma d\mathbf{r} = \varepsilon_i \sum_{\gamma=1}^N C_{i\gamma} \int_V \Phi_\gamma^* \Phi_\gamma d\mathbf{r} \quad (2.33)$$

elde edilir. Denklem 2.32'deki integral kısımları,

$$\mathbf{H}^{KS} = \int_V \Phi_\gamma^* \hat{h}_{KS} \Phi_\gamma d\mathbf{r}, \quad (2.34)$$

$$\mathbf{S} = \int_V \Phi_\gamma^* \Phi_\gamma d\mathbf{r}$$

matrisleri olarak ifade edilsin.  $\mathbf{C}$  ve  $\varepsilon$  matrislerini sırasıyla  $C_{i\gamma}$  ve özdeğerler  $\varepsilon_i$  için kullanarak, KS denklemi olan denklem 2.33 aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir:

$$\mathbf{H}^{KS} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \varepsilon \quad (2.35)$$

Bu tez kapsamında periyodik sistemlerle ilgilendiğimiz için düzlem dalgalar kullanılmıştır.

### 2.6.2. Bloch teoremi

Bloch teoremi, elektronların kristal içinde periyodik bir potansiyel etkisi altında hareket ettiğini ve dalga fonksiyonlarının Bloch dalgaları olarak ifade edilebileceğini gösterir. Periyodik bir sistemde elektronların etkileşimli doğasından kaynaklanan sorunlar gibi aynı zamanda sonsuz sayıdaki elektronlar için KS denklemini çözerek elektronik yapıyı tahmin etmek de bir diğer sorundur. Bloch teoremini kullanarak birim hücredeki sonlu sayıdaki elektronlarla bu sorun aşılabılır. Bloch dalga fonksiyonu cinsinden KS orbitali aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Ashcroft & Mermin, 2011):

$$\xi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

Burada  $u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  kristal örgünün periyodikliğinin bir fonksiyonudur ve  $\mathbf{R}$  öteleme vektörü olmak üzere periyodiklik gereği  $u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  şeklinde yazılabilir.  $\mathbf{k}$ , birinci Brillouin bölgesindeki dalga vektörü ve  $j$  bant indeksi olarak tanımlanır. Denklem 2.36'daki periyodik fonksiyon Fourier serisine açılabilir:

$$u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.37)$$

Burada  $c_{j\mathbf{k}}$  düzlem dalga açılımı katsayılarıdır  $m$  bir tamsayı ve  $\mathbf{r}$  gerçek uzay vektörü olmak üzere  $\mathbf{G}$  ters örgü vektörü  $\mathbf{G} = 2\pi m$  ile verilir. KS orbitali düzlem dalgalarının lineer kombinasyonu şeklinde ifade edilebilir:

$$\xi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.38)$$

Burada  $\mathbf{k}$  Bloch dalga vektörü,  $c_{j\mathbf{k}}$  düzlem dalga bazında dalga fonksiyonunun açılımından gelen katsayılar ve  $\frac{1}{\sqrt{\Omega}}$  ise normalizasyon çarpanıdır. Elektronik dalga fonksiyonunu düzlem dalgaların bir dizi açılımı olarak genişleterek KS denklemini aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}'\mathbf{G}} + V_{KS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = \varepsilon_{j\mathbf{k}} c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (2.39)$$



Bu tezdeki tüm denklemler atomik birimlerde verilmiştir. Ancak Denklem 2.39, Denklem 2.38'in denklem 2.32'de yerine yazılmasıyla da elde edilebilirdi. Bunun için atomik birimler temel sabitlerle yer değiştirilir ve sol taraftan  $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$  ile çarpıp  $\mathbf{r}$  üzerinden integral alınarak denklem 2.39 bulunur. Denklem 2.39, Hamilton matrisi  $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$  diyagonalleştirilerek ederek çözülebilir. Bu matrisin elemanları yukarıdaki eşitliğin parantez içindeki terimlerinden oluşmaktadır. Denklem 2.39'dan kinetik enerjinin diyagonal olduğu ve  $V_{KS}$  potansiyelinin Fourier bileşenleri şeklinde olduğu gösterilebilir. Matrisin boyutu tanımlanan bir  $E_{cut}$  kesme enerjisi tarafından aşağıdaki şekilde belirlenir:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_{max}|^2 \quad (2.40)$$

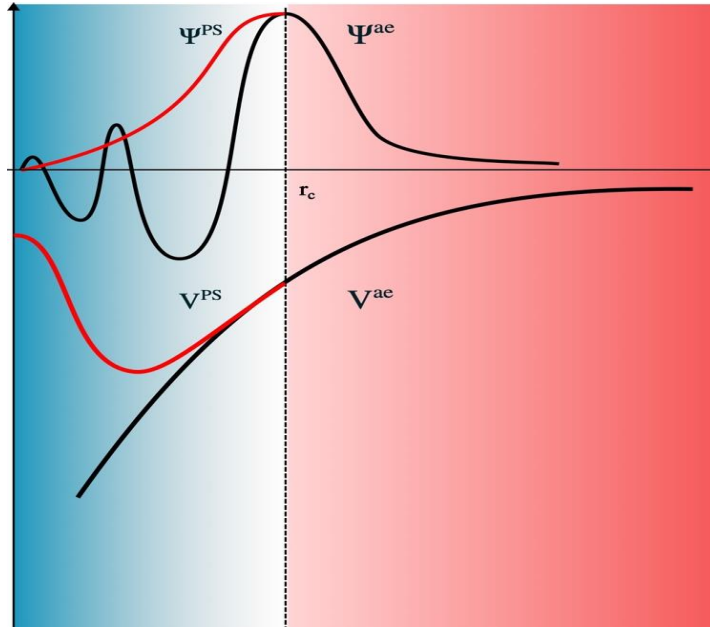
$E_{cut}$ , düzlem dalgası açılımında kullanılan en yüksek ters örgü vektörü  $\mathbf{G}$ 'yi sabitleyerek sonlu baz setini elde etmek için önerilmiştir. Ayrıca, matrisin boyutu aynı zamanda sistemdeki değerlik ve çekirdek elektron sayısına da bağlıdır. Tüm-elektron hesaplamaları hesaplama maliyeti açısından uzun süreceği için verimli olmayacaktır. Değerlik elektronlarının yüksek salınım yapması ve çekirdek orbitallerinin kuvvetli biçimde bağlı olması sebebiyle elektronik dalga fonksiyonlarını doğru bir şekilde tanımlamak için büyük sayıda düzlem dalgası baz seti gerekir. Bu problemi aşmak için bir sonraki bölümde sözdepotansiyel (pseudopotential) yaklaşımını inceleyeceğiz.

### 2.6.3. Sözdepotansiyel (pseudopotansiyel)

Bu bölümde çekirdeğe yakın olan çekirdek elektronlarının (kor elektronları) güçlü nükleer Coulomb potansiyeli ve yüksek derecede lokalleşmiş (yerel) dalga fonksiyonlarını temsil etme konusundaki hesaplama zorluklarını nasıl aşabileceğimize odaklanacağız. Çekirdek elektronları bir atomun kristal ortamından nispeten etkilenmez. Bu yüzden, izole atomlar birleşerek molekül veya kristal oluştururken değerlik (valans) elektronlarının enerjisindeki değişiklikler asıl önemi arz eder. Çekirdek elektron dalga fonksiyonları, bağ oluşumu sırasında çok etkilenmediği için çekirdek potansiyeli ile nükleer Coulomb potansiyelini birleştirmek mümkündür. Sonuç olarak, değerlik elektronları bu birleşik potansiyeli sözdepotansiyel (pseudopotansiyel) olarak algırlar. Çekirdek ile nükleer Coulomb potansiyelini birleştirme yöntemi "donmuş çekirdek yaklaşımı" olarak adlandırılır. Örneğin, oksijen atomunu ele alalım. Oksijen atomunun elektronik dizilimi  $1s^2 2s^2 2p^4$  şeklindedir. Bu

durumda,  $1s^2$  yörüngesindeki elektronlar çekirdek elektronlarını temsil ederken,  $2s^2$  ve  $2p^4$  yörüngesindeki elektronlar değerlik elektronlarıdır. Çekirdek elektronları, çekirdek bölgesine yakın bir bölgede bulunurken, değerlik elektronları çekirdekten daha uzakta bulunur. Kimyasal bağ oluşumuna katkı yapmayan çekirdek elektronları donmuş olarak kabul edilir.

Donmuş-çekirdek yaklaşımı, çekirdek bölgesindeki güçlü iyonik potansiyeli  $(-\frac{Z}{r})$  daha zayıf bir pseudopotansiyel ile değiştirir. Buna bağlı olarak, çekirdek bölgesindeki tüm elektron dalga fonksiyonları  $\Psi_{ae}(\mathbf{r})$ , pseudo-dalga fonksiyonlar  $\Psi^{PS}(\mathbf{r})$  ile değiştirilir ve bu dalga fonksiyonları seti belirlenen bir kesme yarıçapı  $r_c$ 'den büyük bölgede aynıdır. Çekirdek bölgesinde yani  $r < r_c$  durumunda  $\Psi^{PS}(\mathbf{r})$  dalga fonksiyonları, titreşimlere neden olan bir yapıya sahip değildir, bu da bu bölgedeki dalga fonksiyonlarının makul sayıda düzlem dalgalarla ifade edilebilmesini sağlar. Pseudopotansiyel kavramının şematik bir gösterimi Şekil 2.3'te görülmektedir. Çekirdek elektronları ve değerlik elektronları arasında ayrımı belirleyecek evrensel bir  $r_c$  belirlemek zordur.  $r_c$ 'nin belirlenmesi tamamen hesabın hangi hassasiyetle yapılacağı ile ilgili bir seçimdir.



**Şekil 2.3.** Pseudopotansiyel kavramının şematik gösterimi.

Şekil 2.3'de katı kırmızı çizgiler, tüm-elektron (all electron, ae) dalga fonksiyonu  $\Psi_{ae}(\mathbf{r})$  ve iyonik potansiyel  $V_{iyon}^{ae}(\mathbf{r})$  'yi gösterirken, mavi parlak çizgiler  $V^{PS}(\mathbf{r})$  pseudopotansiyelini ve buna karşılık gelen  $\Psi^{PS}(\mathbf{r})$  pseudodalga fonksiyonunu

gösterir. Kesme yarıçapı  $r_c$ 'nin (noktalı çizgi) ötesinde, pseudodalga fonksiyonu ve pseudopotansiyel tüm-elektron davranışı birbirleriyle aynıdır.

1959 yılında, Phillips ve Kleinman (Phillips & Kleinman, 1959), Herring'in ortogonalize edilmiş düzlem dalga (OPW) yöntemine dayanan ilk pseudopotansiyel teorisini formüle ettiler (Herring, 1940). Bu yaklaşıma göre Schrödinger denklemi şu hali alır:

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad (2.41)$$

Burada  $\Psi_i$  durum vektörü ve  $E$  enerji özdeğeridir. Denklem 2.41'deki  $i$  alt indisi çekirdek ve değerlik durumlarına karşılık gelir.  $\Psi_v$ 'yi daha yumuşak veya uygun bir pseudopotansiyel olan  $|\varphi\rangle$  ve çekirdek özdeğer durumları olan  $|\Psi_c\rangle$ 'nin bir lineer kombinasyonu şeklinde yazabiliriz:

$$|\Psi_v\rangle = |\Psi^{PS}\rangle + \sum_c |\Psi_c\rangle a_{cv} \quad (2.42)$$

Burada  $a_{cv}$  katsayıları değerlik durumu ile çekirdek durumu arasındaki ortogonalite koşulundan elde edilir:

$$\langle \Psi_c | \Psi_v \rangle = 0 = \langle \Psi_c | \Psi^{PS} \rangle + a_{cv} \quad (2.43)$$

Böylece  $a_{cv}$ 'yi denklem 2.42'de yerine yazarsak;

$$|\Psi_v\rangle = |\Psi^{PS}\rangle - \sum_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \Psi^{PS} \rangle \quad (2.44)$$

elde edilir. Daha sonra da bu denklemi denklem 2.41'deki Schrödinger denkleminde yerine yazarsak;

$$\hat{H}|\Psi^{PS}\rangle - \sum_c E_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \Psi^{PS} \rangle = E_v \left( 1 - \sum_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \right) |\Psi^{PS}\rangle$$

$$\hat{H}|\Psi^{PS}\rangle + \sum_c (E_c - E_v)|\Psi_c\rangle\langle\Psi_c|\Psi^{PS}\rangle = E_v|\Psi^{PS}\rangle \quad (2.45)$$

elde edilir. Böylece enerjiye bağlı yerel olmayan potansiyel  $V_{nl}$  olmak üzere pseudodurum aşağıdaki Schrödinger denklemini sağlar:

$$(\hat{H} + \hat{V}_{nl})|\Psi^{PS}\rangle = E_v|\Psi^{PS}\rangle \quad (2.46)$$

Denklem 2.46'da ifade edilen  $\hat{V}_{nl}$  potansiyeli şu şekildedir:

$$\hat{V}_{nl} = \sum_c (E_c - E_v)|\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \quad (2.47)$$

O halde son olarak  $\hat{V}_{PS}$  pseudopotansiyeli  $\hat{V}$  ve  $\hat{V}_{nl}$ 'nin bir kombinasyonu olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$\hat{V}_{PS} = \hat{V} + \hat{V}_{nl} \quad (2.48)$$

Denklem 2.48 ve denklem 2.47'den açıkça görülebilir ki  $\hat{V}_{PS}$  gerçek potansiyel  $\hat{V}$ 'den daha zayıftır. Bunun nedeni çekirdek(kor) enerjisinin ( $E_c$ ) değerlik enerjisine ( $E_v$ ) göre daha düşük olmasıdır. Çekirdek bölgesindeki itici  $\hat{V}_{nl}$  terimi çekici potansiyel  $\hat{V}$ 'yi kısmen etkisiz hale getirir, bu da pseudopotansiyeli zayıflatır ve dolayısıyla ilgili pseudodalga fonksiyonu düzgün (yumuşak) hale gelir.

## 2.7. Süperiletkenlik

Elektron-fonon etkileşimini incelemek için lineer yanıt teorisi (Giannozzi vd., 2009a, 2017) ve Migdal-Eliashberg teorisi (Eliashberg, 1960; Migdal, 1958) bir araya getirilmiştir. Migdal-Eliashberg yaklaşımında fonon genişlikleri  $\gamma_{qj}$  aşağıdaki şekilde verilir:

$$\gamma_{qj} = 2\pi\omega_{qj} \sum_{knm} |g_{(k+q)m;kn}^{qj}|^2 \delta(\varepsilon_{kn} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{(k+q)m} - \varepsilon_F) \quad (2.49)$$

Burada elektron-fonon matris elemanı  $g_{(k+q)m;kn}^{qj}$ , lineer tepki teorisi [21,22] kullanılarak elde edilir. Eliashberg spektral fonksiyonu ( $\alpha^2 F(\omega)$ ),  $q$  dalgavektöründe  $j$  modunun fonon genişliği  $\gamma_{qj}$  ile ilişkilendirilerek şu şekilde ifade edilebilir:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_F)} \sum_{\vec{q}j} \frac{\gamma_{\vec{q}j}}{\hbar\omega_{\vec{q}j}} \delta(\omega - \omega_{\vec{q}j}) \quad (2.50)$$

Burada  $N(E_F)$  Fermi seviyesindeki atom başına elektron yoğunluğu ve spinine karşılık gelir. Elektron-fonon etkileşim sabiti şu şekilde olur:

$$\lambda_{\vec{q}j} = \frac{\gamma_{\vec{q}j}}{\pi\hbar N(E_F)\omega_{\vec{q}j}^2} \quad (2.51)$$

Ortalama elektron-fonon çiftlenim sabiti  $\lambda$ ,  $\alpha^2 F(\omega)$ 'nin integrasyonundan elde edilebilir:

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.52)$$

Aynı şekilde ortalama logaritmik frekans  $\omega_{ln}$  da denklem 3.6'nın integrasyonundan elde edilebilir:

$$\omega_{ln} = \exp\left(2\lambda^{-1} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \ln\omega\right) \quad (2.53)$$

Süperiletkenlik geçiş sıcaklığı  $T_c$  Allen-Dynes modifiyeli McMillian formülünden elde edilebilir:

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1,2} \exp\left(-\frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62\lambda)}\right) \quad (2.54)$$

Bu denklemde  $\mu^*$  Coulomb sözdepotansiyeli perdelemesi ile ilgili itme sabitidir ve değeri 0,10 ile 0,16 arasında değişmektedir. Tez içeriğindeki malzemelerle ilgili yapılan deneysel çalışmada bu değer 0,13 olarak alındığı için tez kapsamında bu değer baz alınacaktır (Sajilesh vd., 2018).

## 2.8. Spin-Orbit Etkileşimi (SOC)

İncelediğimiz malzemelerde SOC'suz hesaplarla birlikte SOC dahil hesaplamalar da gerçekleştirilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. SOC'un hesaba katılmasındaki yöntemi göstermek için tek elektronlu bir sistem için kuantum mekaniği prensipleri ile özel göreliliği birleştiren Dirac denkleminin çözümü ile başlanabilir (Bransden & Joachain, 2003):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = (c\alpha p + \beta mc^2)\Psi(\vec{r}, t) \quad (2.55)$$

Buradaki  $m$  durgun kütle ve  $c$  ışık hızı olup  $\alpha$  ve  $\beta$   $4 \times 4$ 'lük matrisleri temsil eder. Bu Dirac denkleminin çözümleri dört-bileşeni spinörler olup;

$$\Psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\vec{r}, t) \\ \Psi_2(\vec{r}, t) \\ \Psi_3(\vec{r}, t) \\ \Psi_4(\vec{r}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi_A(\vec{r}, t) \\ \Psi_B(\vec{r}, t) \end{pmatrix} \quad (2.56)$$

olarak hesaplanır. Burada  $\Psi_A(\vec{r}, t)$  ve  $\Psi_B(\vec{r}, t)$ , her biri çift-bileşiğe sahip spinörlerdir. Dirac denkleminin zamandan bağımsız çözümünde elektronun bir elektromanyetik alanla etkileşmesini bir skaler  $\phi(\vec{r})$  ve bir vektörel  $\vec{A}(\vec{r})$  potansiyelleri ile tanımlarsak,

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \Psi(\vec{r}) \quad (2.57)$$

şeklinde bir çözüm aranır ve bunun sonucunda;

$$c\hat{\sigma} \cdot \hat{\pi} \Psi_B(\vec{r}) + (mc^2 + q\phi(\vec{r}) - E)\Psi_A(\vec{r}) = 0, \quad (2.58)$$

$$c\hat{\sigma} \cdot \hat{\pi} \Psi_A(\vec{r}) - (E + mc^2 - q\phi(\vec{r}))\Psi_B(\vec{r}) = 0, \quad (2.59)$$

eşitlikleri elde edilir. Burada  $\vec{\pi} = \vec{p} - q\vec{A}(\vec{r})$ 'dir. Bu denklemler seriye açılıp Pauli denklemleri ile yeniden düzenlendiğinde;

$$\left[ \frac{\hat{\pi}^2}{2m} - \frac{\hbar q}{2m} \hat{\sigma} \cdot \vec{B}(\vec{r}) + q\phi(\vec{r}) - E' \right] \Psi_A(\vec{r}) = 0, \quad (2.60)$$

olarak yazabiliriz. Bu denklem elektronun orbital hareketinden dolayı manyetik momente ek olarak spin açısal momentumundan kaynaklı;

$$\mu = \mu_B \hat{\sigma}, \quad \mu_B = \frac{\hbar q}{2m}, \quad (2.61)$$

şeklinde bir manyetik momente sahip olduğunu gösterir. Burada  $\mu_B$  parametresi Bohr manyetonu olarak tanımlanmıştır. Taylor serisine açtığımız terimleri  $(\vartheta/c)^2$ 'ye kadar alıp iki-bileşenli spinörler için  $\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi$  eşitliğini kullanırsak Hamiltonyen ifadesi

$$\hat{H} = \hat{H}_{Pauli} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2 q}{8m^2c^2} \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \phi(\vec{r}) + \frac{\hbar q}{4m^2c^2} \hat{\sigma} \cdot [\hat{\pi} \times \vec{\nabla} \phi(\vec{r})] \quad (2.62)$$

olarak elde edilir. İlk terim Pauli Hamiltonyeni, ikinci terim kütle-hız Hamiltonyeni, üçüncü terim Darwin Hamiltonyeni, dördüncü terim spin-orbit Hamiltonyeni olarak bilinir. İki-bileşenli spinörlerle küresel simetrik potansiyelde Dirac denkleminin çözümü ise;

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{vmatrix} P(r) \hat{Y}_{l, \frac{1}{2}}^{j, m_j}(\Omega, \sigma) \\ iQ(r) \hat{Y}_{l, \frac{1}{2}}^{j, m_j}(\Omega, \sigma) \end{vmatrix} \quad (2.63)$$

olur. Çok-cisimli bir sistemde elektromanyetik alan içerisinde spini de dahil ederek etkileşen elektronlar için Hamiltonyeni yazacak olursak ;

$$\hat{H} = \sum_i \left[ \frac{\hat{\pi}_i^2}{2m} - \mu_B \hat{\sigma}_i \cdot \vec{B}(\vec{r}_i) + q\phi(\vec{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.64)$$

elde edilir. Burada  $\hat{\pi}_i = \vec{p}_i$  yaklaşımı yapılarak;

$$n(\vec{r}, \hat{\sigma}, \hat{\sigma}') = N \sum_{\sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_N} \int d^3r_2 \dots d^3r_N \Psi^*(\vec{r}, \hat{\sigma}, \vec{r}_2, \hat{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N, \hat{\sigma}_N) \times \Psi(\vec{r}, \hat{\sigma}, \vec{r}_2, \hat{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N, \hat{\sigma}_N) \quad (2.65)$$

şeklinde spine bağlı yoğunluğun fonksiyoneli yazılabilir. Yük yoğunluğu cinsinden Coulomb potansiyel enerjisi;

$$n(\vec{r}) = \sum_{i, \sigma} \Psi_i^*(\vec{r}, \hat{\sigma}) \cdot \Psi_i(\vec{r}, \hat{\sigma}) = \sum_{i, \sigma} n(\vec{r}, \hat{\sigma}, \hat{\sigma}'). \quad (2.66)$$

$$E_H = \frac{1}{2} \int d^3r \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.67)$$

Tek elektron dalga fonksiyonu,

$$\frac{\partial E_{Toplam}}{\partial \Psi_i^*(\vec{r}, \sigma)} = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}, \sigma) \quad (2.68)$$

ile verilir. Bu denklem daha açık olarak;

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}, \sigma) + \sum_{\sigma'} V_{dış}^{\sigma, \sigma'}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}, \sigma') + V_H(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}, \sigma) + \frac{\partial E_{XC}}{\partial n} \Psi_i(\vec{r}, \sigma) \\ + \mu_B \sum_{\sigma, \sigma'} \frac{\partial E_{XC}}{\partial m_\alpha} \sigma_\alpha^{\sigma, \sigma'} \Psi_i(\vec{r}, \sigma') = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}, \sigma) \end{aligned} \quad (2.69)$$

şeklinde yazılabilir. Yerel spin-yoğunluğu yaklaşımında tüm elektronların spin oryantasyonları z-ekseni boyunca yerleştirilmiştir. Bu durumda spin-yukarı ve spin-aşağı olmak üzere iki elektronumuz mevcuttur. Spinörler de;

$$\Psi_i(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \Psi_i(\vec{r}, \uparrow) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \Psi_j(\vec{r}) = \begin{pmatrix} 0 \\ \Psi_j(\vec{r}, \downarrow) \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

olur. Manyetizasyon yoğunlukları hesaplandığında  $m_x = m_y = 0$  olarak bulunurken;

$$m_z(\vec{r}) = \mu_B \left[ \sum_i^{N_\uparrow} |\Psi_i(\vec{r}, \uparrow)|^2 - \sum_i^{N_\downarrow} |\Psi_i(\vec{r}, \downarrow)|^2 \right] \quad (2.71)$$

olur. Burada  $N_\uparrow$  spin-yukarı elektron sayısı iken  $N_\downarrow$  spin-aşağı elektron sayısını temsil etmektedir. Yerel spin-yoğunluğu yaklaşımı ile;

$$n(\vec{r}) = n_\uparrow(\vec{r}) + n_\downarrow(\vec{r}), \quad m_z(\vec{r}) = \mu_B (n_\uparrow(\vec{r}) - n_\downarrow(\vec{r})) \quad (2.72)$$

veya eşdeğer olarak;

$$n_\uparrow(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left( n(\vec{r}) + \frac{m_z(\vec{r})}{\mu_B} \right), \quad n_\downarrow(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left( n(\vec{r}) - \frac{m_z(\vec{r})}{\mu_B} \right) \quad (2.73)$$

yazılabilir. Lokal olmayan kısım yörünge açısal momentumuna eklenen parçalar aracılığıyla tekrar yazılabilir;



$$V_{NL} = \sum_I \sum_{l,m_l} E_l^I |\beta_l^I Y_{l,m_l}^I\rangle \langle \beta_l^I Y_{l,m_l}^I|. \quad (2.74)$$

İyi tanımlanmış toplam açısal momentumu parçacık durumlarına uygulayabilmek için spin-açısal fonksiyonlara ihtiyaç duyulur;

$$V_{NL} = \sum_I \sum_{l,j,m_j} E_{l,j}^I \left| \beta_{l,j}^I Y_{l,\frac{1}{2}}^{l,j,m_j} \right\rangle \left\langle \beta_{l,j}^I Y_{l,\frac{1}{2}}^{l,j,m_j} \right|. \quad (2.75)$$

Buradan da görülebileceği gibi  $V_{NL}$  spin indeklerini de içeren 2x2'lik bir matris şeklindedir. Bu sözdepotansiyel hem skaler rölativistik hem de spin-orbit etkileşimi etkilerini içermektedir. Spin-açısal fonksiyonlar ise sırasıyla  $j = l + \frac{1}{2}$  ve  $j = l - \frac{1}{2}$  için;

$$Y_{l,\frac{1}{2}}^{l,j,m_j} = \begin{pmatrix} \left(\frac{l+m+1}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} & \hat{Y}_{l,m} \\ \left(\frac{l-m}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} & \hat{Y}_{l,m+1} \end{pmatrix}, \quad Y_{l,\frac{1}{2}}^{l,j,m_j} = \begin{pmatrix} \left(\frac{l-m+1}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} & \hat{Y}_{l,m-1} \\ -\left(\frac{l-m}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} & \hat{Y}_{l,m} \end{pmatrix}. \quad (2.76)$$

şeklinde yazılır. İlk terim için  $m = m_j - \frac{1}{2}$  ve ikinci terim için  $m = m_j + \frac{1}{2}$ 'dir. Yukarıdaki eşitlikleri özetleyecek şekilde  $\alpha_{m_j}^{\sigma,l,j}$  Clebsch-Gordon katsayılarını ve  $U_{m_j,m'}^{\sigma,l,j}$  şeklinde bir birim matris kullanırsak;

$$Y_{l,\frac{1}{2}}^{l,j,m_j} = \alpha_{m_j}^{\sigma,l,j} \sum_{l,j,m_j} U_{m_j,m'}^{\sigma,l,j} Y_{l,m'} \quad (2.77)$$

şeklinde uygun bir küresel harmonik oluşturabiliriz. Bu ifadeyi yerel olmayan sözde potansiyelde kullanarak (Corso & Conte, 2005);

$$V_{NL}^{\sigma,\sigma'} = \sum_I \sum_{l,j,m,m'} E_{l,j,m,m'}^{I,\sigma,\sigma'} |\beta_{l,j}^I Y_{l,m}^I\rangle \langle \beta_{l,j}^I Y_{l,m'}^I|. \quad (2.78)$$

ifadesini elde ederiz. Burada  $-l < m < l$  ve  $-l < m' < l$  olarak sınırlandırılır. Bu şekilde yerel olmayan sözdepotansiyelin katsayıları artık spine bağlı olup spin-orbit enerji ifadesini de içermektedir (Y. Uzunok, 2019);

$$E_{l,j,m,m'}^{l,\sigma,\sigma'} = E_{l,j}^l \sum_{m_j=-j}^j \alpha_{m_j}^{\sigma,l,j} U_{m_j,m}^{\sigma,l,j} \alpha_{m_j}^{\sigma',l,j} U_{m_j,m'}^{*,\sigma,l,j}. \quad (2.79)$$

Böylece SOC etkisi tam-rölativistik hesaplarla incelenerek SOC dahil edilmeyen skaler-rölativistik hesaplamalarla kıyaslanacaktır.

### 3. SONUÇLAR

*Finis coronat opus.*

*(Sonuç, işi taçlandırır.)*

#### 3.1. Giriş

21.yy'da süperiletkenler teknolojinin vazgeçilmez malzemeleri olarak yerlerini almışlardır. Süperiletkenler ısı yaymadığından daha düşük hacme yerleştirilmiş hızlı çalışan devreler yapılabilecek ve bu da bilgisayarların boyutlarının küçülüp hızlarının artmasını sağlayacaktır. Süperiletkenlerin bir özelliği olan "Meissner olayı" gereği süperiletken motorlar, manyetik alan çizgilerini iterek motor akım kaybını yüzde elli civarında azaltır. Süperiletken maddelerde görülen bu manyetik itme kuvveti manyetik yastık üzerinde kayan Japonya'daki Maglev trenleri gibi yüksek hızlı trenlerin yapılması fikrini doğurmuştur. Şu bilinmelidir ki süperiletkenlerin teknolojiye sağlıklı ve verimli bir şekilde kullanılabilmesinin ilk adımı onların temel özelliklerinin incelenmesidir. Bu temel özellikler yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri olarak özetlenebilir. İlk olarak bu malzemelerin kristal yapıları tayin edilmeli ve ilkel birim hücredeki atomların pozisyonları denge durumunda belirlenmelidir. Elektronik ve titreşim özelliklerinin aktörleri elektronlar ve fononlardır. Elektronlar herkes tarafından bilindiği gibi negatif yüklü atomaltı parçacıklardır. Fonon ise örgü dalgalarının kuantumlu enerjisidir. Elektronlar elektriksel özellikleri kontrol ederken fononlar ise ısısal özellikleri kontrol etmektedir. Elektronik yapının analizi ile malzemenin taban durumunda metal mi yarıiletken mi yoksa yalıtkan mı olduğu belirlenebilir. Süperiletken malzemeler için de elektronik yapının belirlenmesi hayati bir role sahiptir. Çünkü meşhur BCS teorisine göre Cooper çiftleri enerjileri Fermi enerjisine yakın elektronlar tarafından oluşturulur. Fonon özelliklerinin de incelenmesi en az elektronik özellikler kadar önemlidir çünkü ısınma problemlerinin önlenmesi ve malzemelerde ısının nasıl yayıldığına belirlenmesi fononların analizleri ile mümkündür. En önemlisi fononlar Cooper çiftlerinin oluşumunda aracı rol oynamaktadırlar. Açıkçası Cooper çiftlerinin kaynağı elektron-fonon etkileşimidir. Elektron-fonon etkileşimi metallerin önemli özelliklerini kontrol etmektedir. Bu

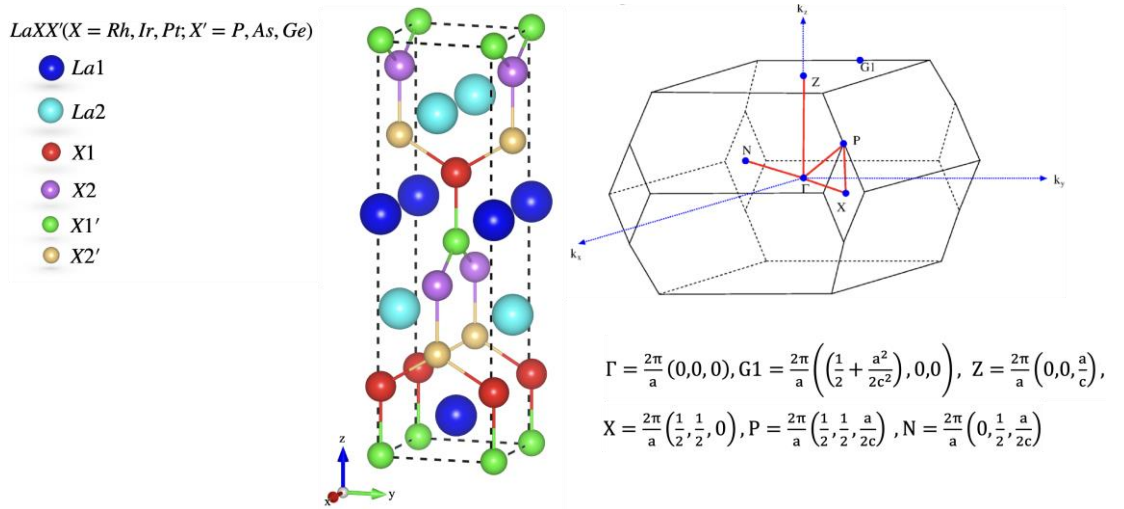
özelliklerin başlıcaları elektriksel ve ısı 1öz dirençler, fonon modlarının yumuşaması, elektronik spesifik ısı sabiti ve hepsinden ötesi süperiletkenliktir. Süperiletkenlerin en önemli özelliklerinden bir tanesi normal malzemelerde atom ölçeğinde gözlenebilen kuantum etkilerinin süperiletkenlerde makro ölçekte gözlenebilir olmasıdır. Böylece çok hassas manyetik alan sensörleri yapılabilmekte ve bunlar kalp sinyallerinin ayrıca beyin dalgalarının incelenmesinde kullanılabilir. Ek olarak süperiletkenler güncelliğini her zaman koruyan sağlık sektöründe kayda değer bir yer tutmaktadır. Bunların en önemlisi Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRI) sistemleridir.

İlk paragrafta süperiletkenlerin temel özelliklerinin araştırılmasının teknoloji için oldukça önemli olduğu açık bir şekilde belirtilmiştir. Bu tezde LaRhP, LaRhAs, LaIrP, LaIrAs, LaIrGe ve LaPtGe süperiletkenlerinin yapısal, elektronik, titreşim ve elektron-fonon etkileşimi özelliklerinin araştırılması yoğunluk fonksiyonel teorisi ile detaylı bir şekilde araştırılmış ve elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır. İlk olarak toplam enerji hesaplamaları yapılarak incelenen süperiletken malzemelerin örgü sabitleri ve atomik pozisyonları detaylı bir şekilde belirlenmiştir. Daha sonra teori bölümünde bahsedilen yerel yoğunluk yaklaşımı ile ilgili malzemelerin elektronik bant yapıları ve elektronik durum yoğunlukları hesaplanmış ve yorumlanmıştır. Özel olarak bu malzemelerin Fermi seviyesi civarındaki elektronik durumları detaylı bir şekilde incelenmiş ve Fermi seviyesindeki durum yoğunluğuna hangi orbitallerin katkı yaptığı belirlenmiştir. Bu belirlemenin nedeni daha önce de bahsettiğimiz gibi Cooper çiftlerini enerjileri Fermi seviyesine yakın elektronların oluşturmasıdır. Böylece çalışılan malzemelerde hangi elektronik orbitallerin süperiletkenlik duruma geçişte aktif rol oynadığı belirlenecektir. Daha sonra Cooper çiftlerinin oluşmasında hangi fonon modlarının aktif rol oynadığını bulmak için teori kısmında açıklanan lineer tepki metodu ile incelenen malzemelerin titreşim özellikleri belirlenecek ve onların fonon spektrumları ve fonon durum yoğunlukları detaylı bir şekilde analiz edilecektir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi ile elde edilen elektronik ve titreşim sonuçları teori kısmında açıklanan Migdal-Eliashberg teorisi de kullanılarak bu malzemeler için Eliashberg spektral fonksiyonu tayin edilecektir. Bu fonksiyon hem elektronik, hem fononik, hem de elektron-fonon etkileşimi özellikleri barındırdığından fonon durum yoğunluğu ile karşılaştırılarak, hangi fonon modlarının elektron saçılmasında rol oynadığı belirlenecektir. Eliashberg spektral fonksiyonu integral edilerek çalışılan malzemeler için elektron-fonon etkileşimi parametresi hesaplanacak böylece bu

malzemelerde elektron-fonon etkileşiminin zayıf, orta veya güçlü şiddette olup olmadığı belirlenecektir. Bu belirlemeden sonra her bir malzemenin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı hesaplanarak teorimizin deneysel sonuçlara hangi mertebelerde yaklaştığı tartışılacaktır. Kısacası bu tezin orijinalliği LaRhP, LaRhAs, LaIrP, LaIrAs, LaIrGe ve LaPtGe malzemelerinde süperiletkenlik duruma geçişin kaynağının ilk defa belirlenmiş olmasıdır.

### 3.2. Kristal Yapı

İncelenen  $LaXX'$  ( $X = Rh, Ir, Pt; X' = P, As, Ge$ ) bileşiklerinin hepsi hacim merkezli tetragonal LaPtSi kristal yapısına sahiplerdir. Şekil 3.1.'de kristal yapı ve bu kristal yapıya ait indirgenmiş Brillouin bölgesi gösterilmiştir. Bu malzemelerin uzay grubu  $I41_{md}$  olup ilkel birim hücredeki atomların Wyckoff pozisyonları La(4a)  $[(0, 0, z_{La}), (0, 1/2, +1/4)]$ , X (4a)  $[(0,0,z_X), (0, 1/2, +1/4)]$  ve  $X'(4a) [(0, 0, 0), (0, 1/2, 1/4)]$  olarak verilir. Bu kristal yapının ilkel birim hücresi her bir atomdan iki tane olmak üzere altı atom içerir. Bu kristal yapı bünyesinde iki örgü parametresi ( $a$  ve  $c$ ) ve iki iç parametre ( $z_{La}$  ve  $z_X$ ) bulundurulur. İç parametreler sırasıyla La ve X atomlarının pozisyonlarını belirlerler. Elektronik yapı hesabına geçilmesi için örgü parametrelerinin ve iç parametrelerin denge durumu değerlerinin belirlenmesi gerekir.



**Şekil 3.1.**  $LaXX'$  bileşiklerinin LaPtSi kristal yapısı ve kartezyen koordinatlarda indirgenmiş Brillouin bölgesi.

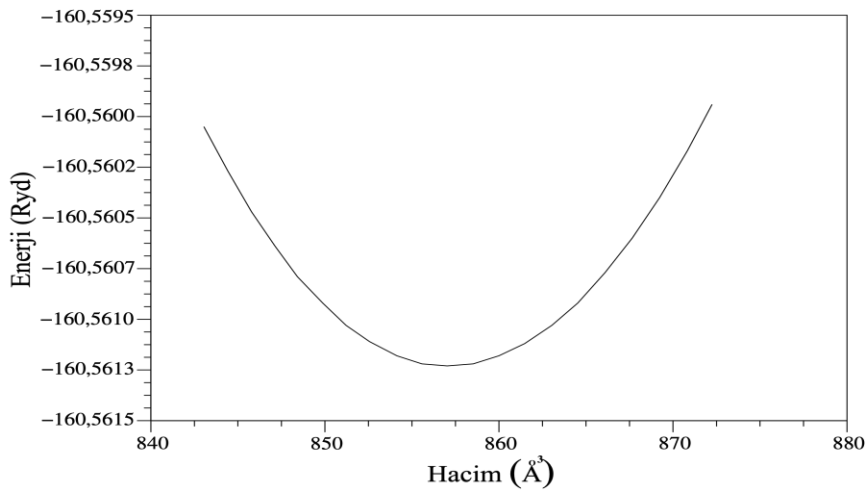
Teori kısmında açıklanan toplam enerji hesaplamaları gerçekleştirilerek basıncın sıfır olduğu denge durumunda hacim, örgü parametreleri ve iç parametreler her bir bileşik için belirlenmiştir. Daha sonra denge durumu civarında toplam enerji hesaplamaları

yapılarak enerji-hacim grafiği belirlenmiştir. Şekil 3.2.'de bu grafik LaIrP için gösterilmiştir. Bu grafikteki değerler Murnaghan eşitliğine fit edilerek hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi her bir malzeme için elde edilmiştir. Murnaghan denklemleri aşağıdaki gibi özetlenebilir (Murnaghan, 1944):

$$P = \frac{B_0}{B_0'} \left[ \left( \frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^{B_0'} - 1 \right], \quad (3.1)$$

$$E = \frac{\Omega_0 B_0}{B_0'} \left[ \frac{1}{B_0' - 1} \left( \frac{\Omega}{\Omega_0} \right)^{B_0' - 1} + \frac{\Omega}{\Omega_0} \right] - \frac{\Omega_0 B_0}{B_0' - 1} + E(\Omega_0). \quad (3.2)$$

Burada  $\Omega$ ,  $B_0$  ve  $B_0'$  değerleri sırasıyla hacim, hacim modülü ve onun basınca göre türevidir. Hesaplamalarımızdan elde edilen hacim, örgü parametreleri, i parametreler, hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevinin değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Her bir malzeme için elde edilen örgü parametreleri değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmış ve kayda değer bir uyum gözlenmiştir. Özel olarak LaPtGe için Pt ile Ge atomları arasındaki bağların uzunluğu 2,49 Å ve 2,50 Å civarındadır. Bu iki değer de Pt ve Ge atomlarının kovalent yarıçaplarının toplamı olan 2,60 Å'dan kktr. Bu bulgu Pt ve Ge atomları arasında güçlü bir kovalent bağ olduğuna işaret eder. Benzer sonuç diğer malzemeler için de gözlenmiştir. Son olarak belirtmeliyiz ki teori ile deney arasında örgü sabitleri için elde edilen uyum kullanılan metodun güvenilirliğini desteklemekte ve elektronik hesaplamalara geçmemize yeşil ışık yakmaktadır.



Şekil 3.2. LaIrP malzemesi için elde edilen enerji-hacim grafiği.

**Tablo 3.1.**  $LaXX'$  ( $X= Rh, Ir, Pt; X'= P, As, Ge$ ) bileşiklerinin hacim, örgü parametreleri, iç parametreler, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi değerlerinin literatürdeki diğer verilerle karşılaştırılması.

	Hacim ( $\text{\AA}^3$ )	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$z_{La}$	$z_X$	B(GPa)	B'
<b>LaRhP</b>	126,278	4,2163	14,2068	0,5819	0,16810	133,3	4,60
Deneysel(Qi vd., 2014)	-	4,1846	14,9358	-	-	-	-
<b>LaIrP</b>	127,069	4,2414	14,1271	0,5824	0,1689	146,9	4,77
Deneysel(Qi vd., 2014)	-	4,2065	14,9379	-	-	-	-
<b>LaRhAs</b>	129,656	4,2186	14,5709	0,5809	0,1690	120,0	4,31
Deneysel(Qi vd., 2014)	-	4,1257	14,3839	-	-	-	-
<b>LaIrAs</b>	136,183	4,2961	14,7572	0,5807	0,1676	130,5	4,67
Deneysel(Qi vd., 2014)	-	4,1505	14,3277	-	-	-	-
<b>LaIrGe</b>	138,603	4,3776	14,4654	0,5828	0,1701	122,1	4,19
Deneysel(Braun, 1984)	-	4,3173	14,410	-	-	-	-
<b>LaPtGe</b> (H. Y. Uzunok vd., 2020b)	140,363	4,3376	14,9205	0,5816	0,1678	115,2	4,59
Deneysel(K. P. vd., 2020)	-	4,2665	14,9654	-	-	-	-
Deneysel(Evers vd., 1984)	-	4,2665	14,9630	-	-	-	-

### 3.3. Elektronik Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu

Elektronik bant yapısı malzemenin iletken, yarıiletken veya yalıtkan olma gibi temel elektriksel özelliklerini belirler. Bant yapısı belirlenen malzemenin Fermi yüzeyi ile de Fermi enerjisindeki elektronların enerji-momentum dağılımı temsil edilir.  $N(E_F)$  Fermi seviyesindeki elektronik durum yoğunluğu elektron-fonon etkileşim parametresi hesaplamalarında işleme katıldığı için süperiletkenlik özelliklerinin belirlenmesinde etkilidir (Karaca, 2017).

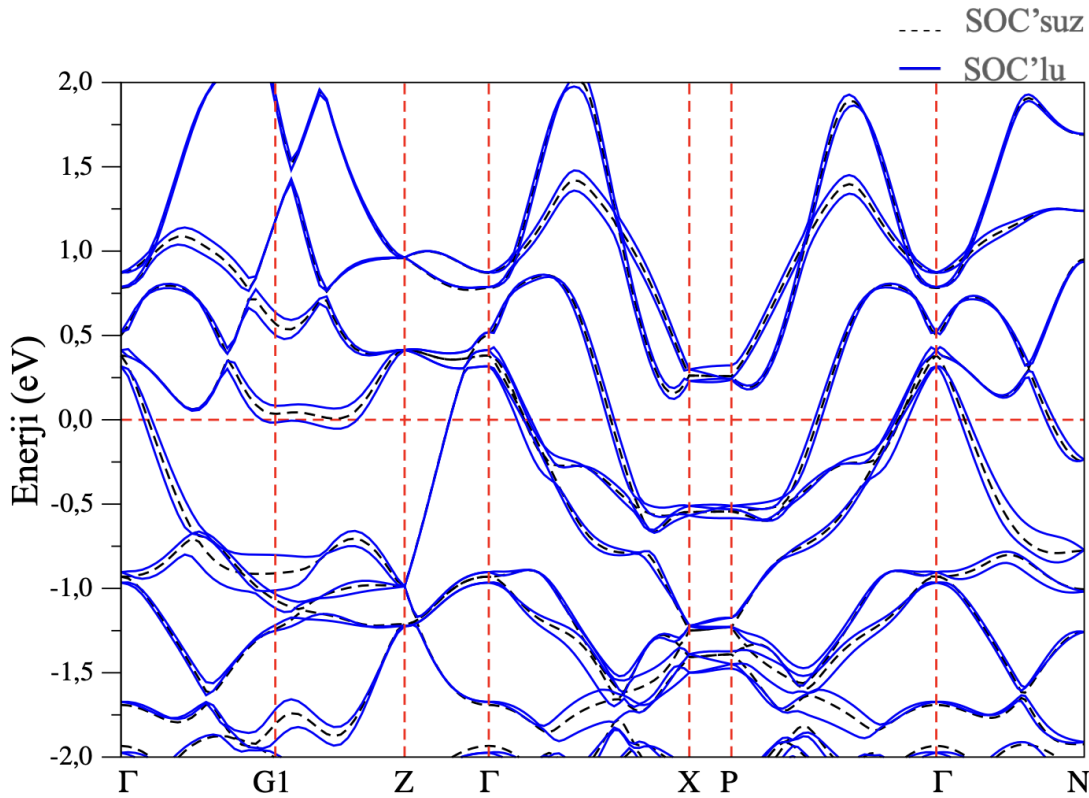
#### 3.3.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin uygulanışı

Elektronik bant yapısı hesaplamaları Quantum Espresso kodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu koda düzlem dalga sözdepotansiyel toplam enerji yöntemi uygulanmaktadır (Giannozzi vd., 2009a, 2017). Tüm çözümler LDA yaklaşımı altında yapılmıştır ve değiş-tokuş etkileşimi için Perdew-Zunger (PZ) parametreleri hesaba katılacaktır (Perdew & Zunger, 1981). Düzlem dalga açılımları için enerji kesme değeri 60 Ryd olarak belirlenmiştir. Kohn-Sham denklemlerinin öz uyumlu (self-

consistent) çözümleri (Kohn & Sham, 1965a), Monkhorst-Pack özel  $k$  – ağı (Monkhorst & Pack, 1976) kullanılarak elde edilmiştir. Elektronların iyon çekirdekleri ile etkileşimleri skaler ve tam relativistik sözdepotansiyeller kullanılarak incelenmiştir (Stumpf vd., 1990). Elektronik özellikler için Brillouin bölgesindeki toplamlar 1063 dalga vektörüne karşılık gelen  $(24 \times 24 \times 24) \vec{k}$  –ağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.3.2. Elektronik sonuçlar

İlk olarak LaRhP'nin elektronik özellikleri analiz edilecektir. İndirgenmiş Brillouin bölgesi kullanılarak bu bileşiğin elektronik bant yapısı mavi düz çizgiler SOC'lu, siyah kesikli çizgiler SOC'suz enerji bantlarını gösterecek şekilde Şekil 3.3.'te verilmiştir. Her bir enerjiden Fermi enerjisi çıkartılarak Fermi seviyesi 0 eV'a getirilmiştir. Fermi seviyesi en az bir bantla kesildiği için LaRhP taban durumunda metaliktir.



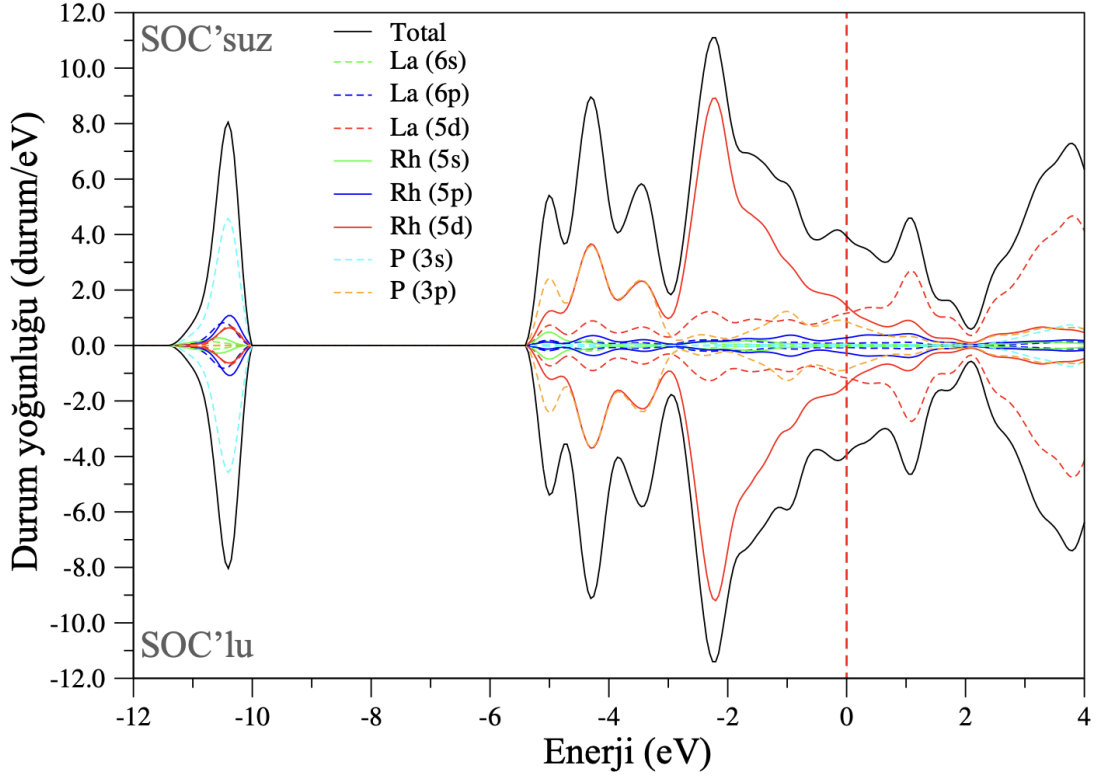
Şekil 3.3. LaRhP bileşiğinin elektronik bant yapısı (SOC'suz ve SOC'lu).

SOC'lu ve SOC'suz bant yapıları oldukça benzerlik göstermektedir. Fakat SOC etkisinin hesaba katılması az da olsa farklılıklara yol açmıştır. G1-Z yönünde ikili dejenere bant bir tanesi Fermi seviyesinin altına düşecek şekilde ayrılmış ve tekli bantlar olarak Fermi seviyesini kesmiştir. Yine  $\Gamma$  – G1 yönünde ikili dejenere bant



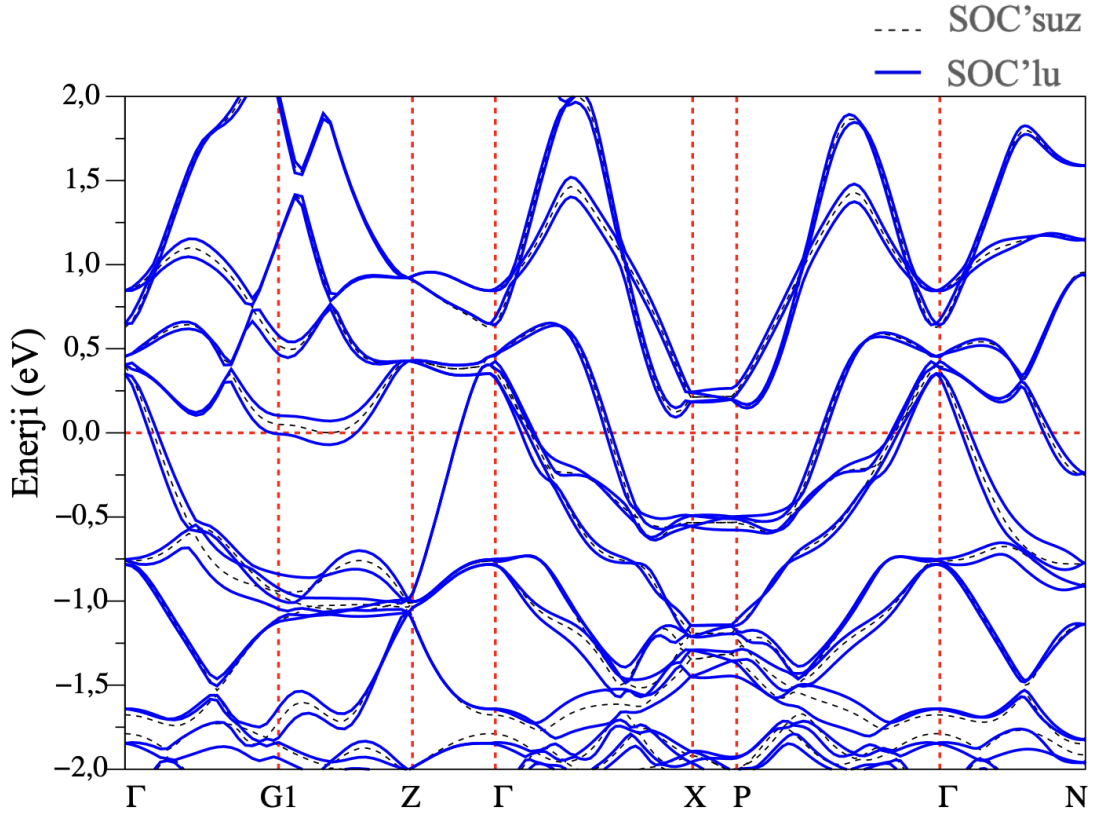
yatay ayrışma ile Fermi seviyesini kesmiştir ancak bu ayrışma çok büyük olmadığından ihmal edilebilir seviyededir.  $\Gamma - X$  ve  $\Gamma - P$  yönlerinde ise birbirine benzer spin-orbit kaynaklı yatay ayrışmalar görülmektedir.  $X - P$  yönünde ise düz bantlar oluşmuştur ve spin-orbit dahil edilmediğinde dejenere dörtlü bant görülmektedir.  $\Gamma - N$  yönünde de spin-orbit dahil edildiğinde yine yatay ayrışmalar göze çarpmaktadır. Tüm bunlara karşılık simetrisinin kırılmadığı  $\Gamma - Z$  yönünde ayrışmalar sadece ikili dejenere bantlar halindedir.  $\Gamma$  noktasında ikili bantlar arasındaki ayrışma değeri 0,25 eV civarındadır. Bu küçük değer spin-orbit etkileşiminin bu malzeme üzerine fazla etkili olmadığına kanıttır.

Şekil 3.4.'te toplam ve kısmi elektronik durum yoğunlukları SOC'suz ve SOC'lu olarak LaRhP için gösterilmiştir. Durum yoğunlukları karşılaştırıldığında SOC'un elektronik durum yoğunluğuna etkisinin oldukça zayıf olduğu gözlenmektedir. Bu kabul edilebilir bir sonuçtur çünkü bu malzemenin elektronik yapısı da SOC'dan zayıf bir şekilde etkilenmiştir. Elektronik durum yoğunluğunun dolu bölümü 4,6 eV boşlukla iki kısma ayrılmıştır. Birinci kısım -11,4 ile -10,0 eV arasında yer alırken ikinci kısım -5,4 eV'dan Fermi enerjisine kadar uzanmaktadır. Birinci kısımdaki güçlü pike en büyük katkı P 3s durumlarından gelmektedir. Diğer durumlar ise bu pike küçük katkılar yapmaktadır. İkinci kısmın -5,4 eV ile -2,9 eV enerji aralığında Rh 5d ile P 3p durumlarının kuvvetli hibritleşmesi açıkça bir şekilde görülmektedir. Bu hibritleşme Rh ve P atomlarının arasındaki güçlü kovalent bağa işaret eder. -2,9 eV ile -0,75 eV enerji aralığında Rh 5d durumları oldukça baskındır. Fakat Fermi enerjisi seviyesindeki durum yoğunluğuna Rh 5d, La 5d ve P 3p durumları katkı yapmaktadır. SOC'un hesaba katılmasıyla Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu ( $N(E_F)$ ) 3,79 durum/eV'dan 3,80 durum/eV yükselmektedir. Bu değerler elektronik yapıda spin-orbit etkileşiminin bu malzeme için oldukça zayıf olduğunun diğer bir kanıtıdır.  $N(E_F)$  detaylı bir şekilde incelendiğinde en büyük katkının %36 ile Rh 4d orbitalinden geldiği görülmektedir. Bundan sonra La 5d ve P 3p orbitalleri sırasıyla  $N(E_F)$ 'e %30 ve %10 katkı yapmakta ve kalan katkı diğer orbitallerden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar göstermektedir ki Rh 4d ve La 5d durumları ilgili malzemenin elektriksel iletkenlik özelliklerini kontrol etmektedir. Böylece bu durumlar metalik durumdan süperiletkenlik duruma geçişte kısacası Cooper çiftlerinin oluşumunda ana rol oynamaktadırlar.



**Şekil 3.4.** LaRhP bileşiği için elektronik durum yoğunluğu (SOC'suz ve SOC'lu).

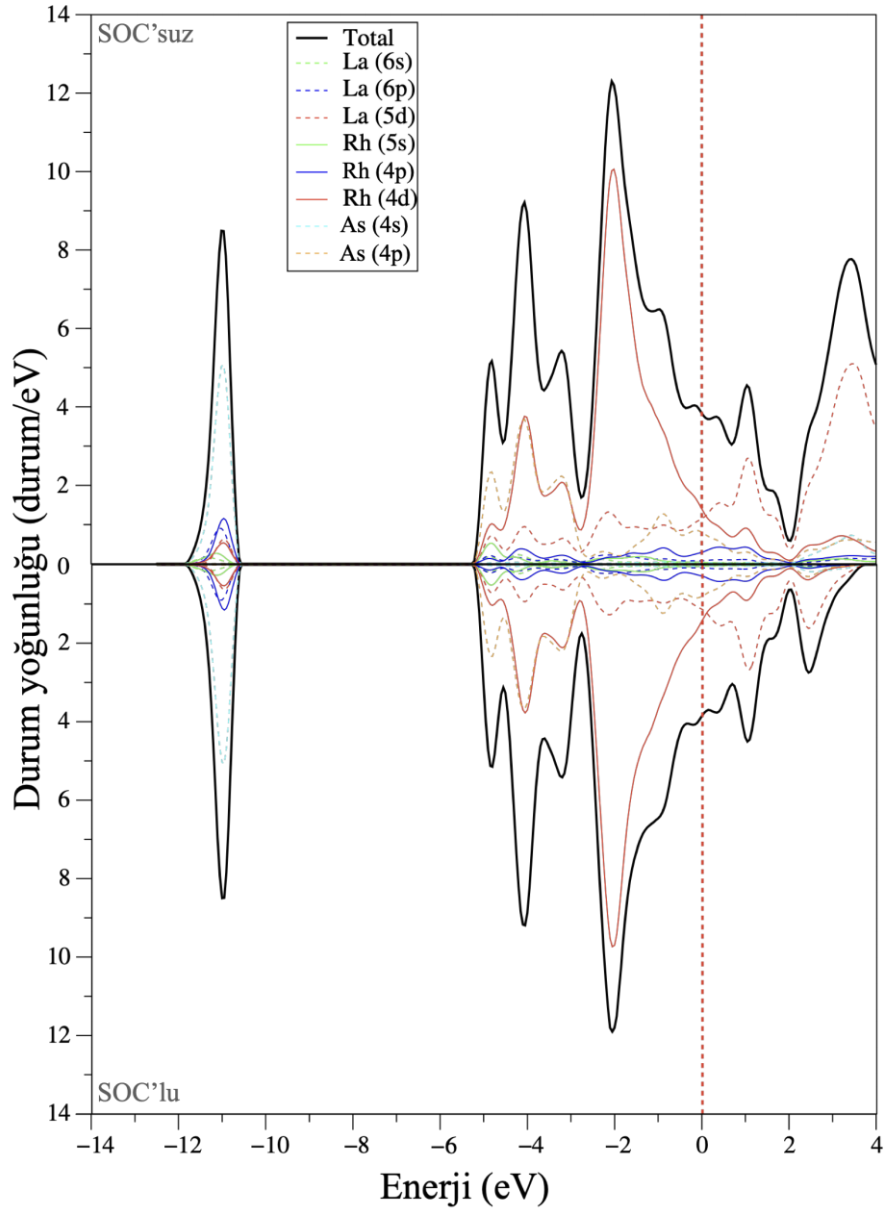
LaRhAs'nin hem SOC'suz hem de SOC dahil edilerek hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 3.5.'de gösterilmiştir. As atomunun P atomuyla yer değiştirmesi elektronik yapıda önemli bir değişikliğe yol açmamaktadır. As atomunun valans elektron sayısının P atomunun valans elektron sayısına eşit olması sebebiyle bu beklenen bir sonuçtur. Spin-orbit etkileşimi hesaba katıldığında elektronik bantlarda oluşan ayrışmalardan dolayı LaRhP için de gözleendiği gibi Fermi seviyesini kesen bant sayısı artmaktadır.



**Şekil 3.5.** LaRhAs bileşiğinin elektronik bant yapısı (SOC'suz ve SOC'lu).

LaRhAs bileşiği için elde edilen elektronik durum yoğunluğu sonuçları hem SOC dahil olmadan hem de SOC dahil edilerek Şekil 3.6.'da verilmiştir. Bu malzeme için de spin-orbitin elektronik durum yoğunluğuna etkisi oldukça zayıftır. Bu malzemenin dolu bölümü de iki kısımdan oluşmaktadır. Bu kısımlar birbirlerinden 5,3 eV boşlukla ayrılmıştır. Birinci kısımda -11,0 eV civarlarında bulunan pik As 4s orbitali tarafından oluşturulmuştur. Bu pike diğer orbitallerden gelen katkı As 4s'in katkısıyla kıyaslandığında oldukça küçüktür. Benzer bulgu LaRhP için de gözlenmiştir. Rh-As hibritleşmesi -5,3 eV ile -2,7 eV arasında güçlü bir şekilde gözlenmiştir. -2,7 eV ile -0,4 arasında Rh 4d orbitali baskındır. Fakat Fermi seviyesi civarında Rh 4d ile La 5d'nin katkıları birbirlerine yakındır. Bu malzeme için SOC'un hesaba katılması  $N(E_F)$  değerini 3,73 durum/eV'dan 3,75 durum/eV'a çıkarmaktadır. Her iki değer de elektronik özgül ısı katsayısı değerinden elde edilen 3,27 durum/eV karşılaştırılabilir mertebededir (Qi vd., 2014).

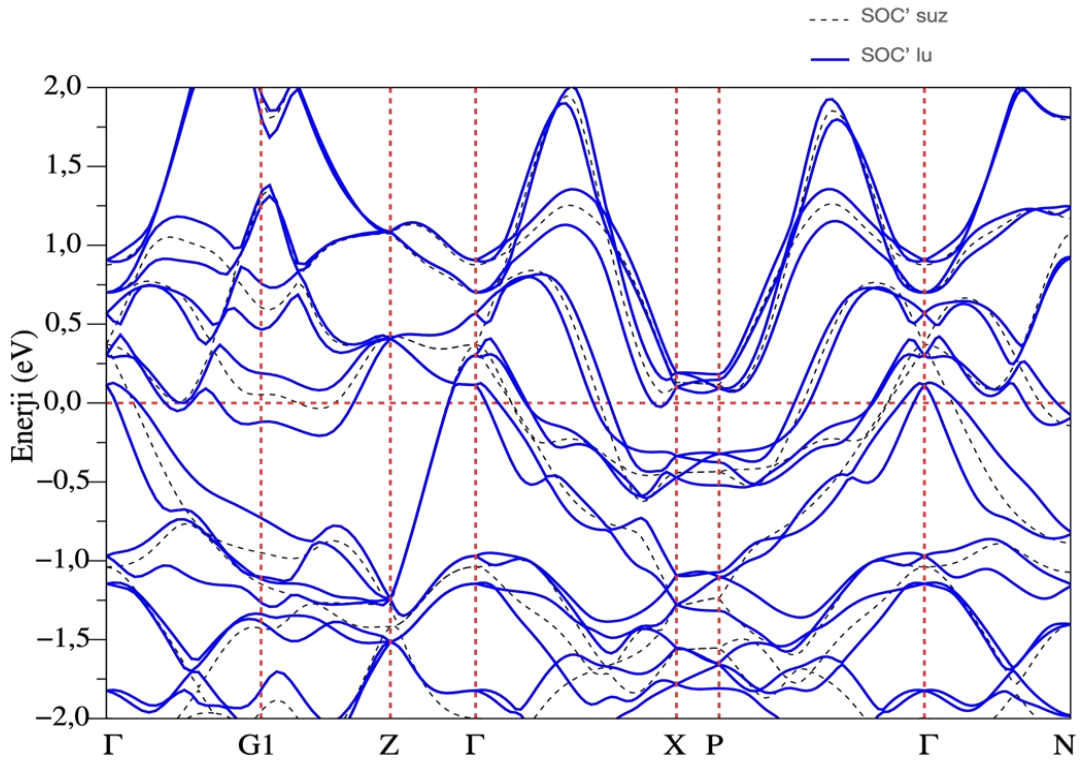
Son olarak şunu belirtmeliyiz ki La d, Rh d ve As p orbitallerinin  $N(E_F)$  değerine yüzdelik katkısı LaRhP için elde edilen orbital katkılarıyla birebir örtüşmektedir.



**Şekil 3.6.** LaRhAs bileşiği için elektronik durum yoğunluğu (SOC'suz ve SOC'lu).

LaRhP bileşiğinde Rh atomuyla Ir atomu atomu yer değiştirilerek elde edilen 5d kabuğuna sahip LaIrP bileşiğinin elektronik bant yapısı hem SOC dahil edilmeden hem de SOC'un dahil edildiği durum birlikte Şekil 3.7.'de gösterilmiştir. Bu malzemede Ir atomunun kütlesinin Rh atomunun kütlesine kıyasla büyük olması nedeniyle spin-orbit etkisinin daha güçlü olarak gözlenmesini beklemekteyiz. Elektronik yapılarına bakıldığında spin-orbit etkisiyle G1 noktasında görülen dejenere bantların ayrışması değeri yaklaşık 0,35 eV olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde  $\Gamma$

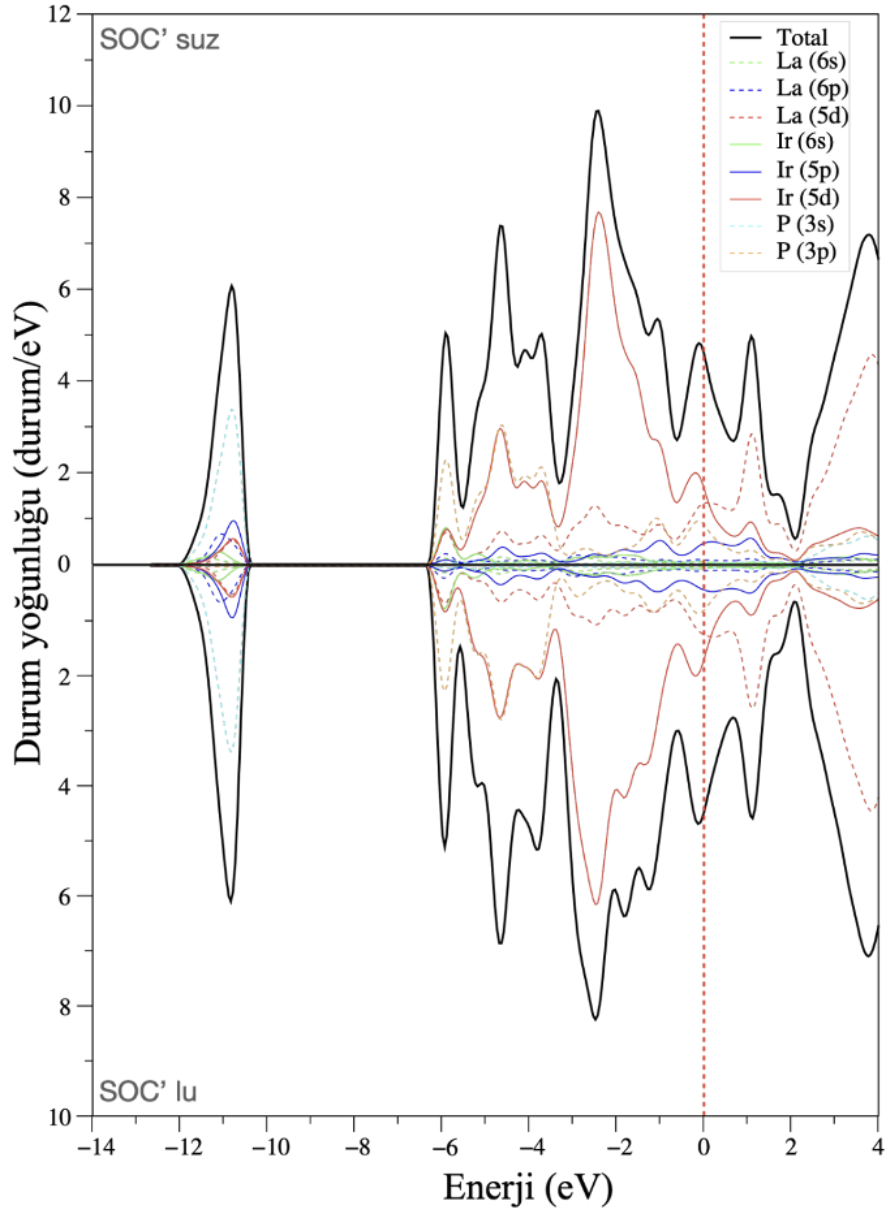
noktasında spin-orbit kaynaklı ayrışma değeri 0,25 eV olarak gözlemlenmiştir. Bu iki değer daha önce LaRhP ve LaRhAs için gözlemlenen değerlerden göreceli olarak çok daha büyüktür. Bu durumda spin-orbit etkisinin LaIrP için daha güçlü olduğunu görmekteyiz. İncelenen diğer malzemelere benzer olarak  $\Gamma - G1 - Z$  doğrultusunda Fermi seviyesini kesen enerji bandı spin-orbit etkisiyle yarılarak spin-yukarı ve spin-aşağı elektronlara ayrılmış ve ayrılan bantlardan bir tanesi Fermi seviyesinin altına yerleşirken diğeri üstünde kalmıştır. Yine önceki incelenen bileşiklere benzer biçimde  $Z - \Gamma$  yönünde simetri kırılmadığından ayrışma gözlenmese de hemen Fermi seviyesinin üzerinde spin-orbitin bantların enerjileri üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Bunun dışında önceden incelenen bileşiklerden farklı olarak gözlemlenen en büyük fark  $\Gamma - N$  yönündeki spin-orbitten kaynaklı kayda değer yatay ayrışmalardır. LaRhP ve LaRhAs için bu değişiklikler önemsenemez seviyedeysen LaIrP’de spin-orbit etkisinin daha büyük olduğunun kanıtlarından birisi bu simetri yönünün neredeyse tamamında görülen geniş ayrışmalardır.



**Şekil 3.7.** LaIrP bileşiğinin elektronik bant yapısı (SOC'suz ve SOC'lu).

LaIrP'nin elektronik özelliklerinin daha detaylı bir analizi için Şekil 3.8.'de verilen elektronik durum yoğunluğuna bakılabilir. Şekil 3.8.'den görüldüğü gibi LaIrP bileşiği için değerlik bandı iki ayrı bölgede incelenebilir. -12,0 eV ile -10,3 eV arasında P

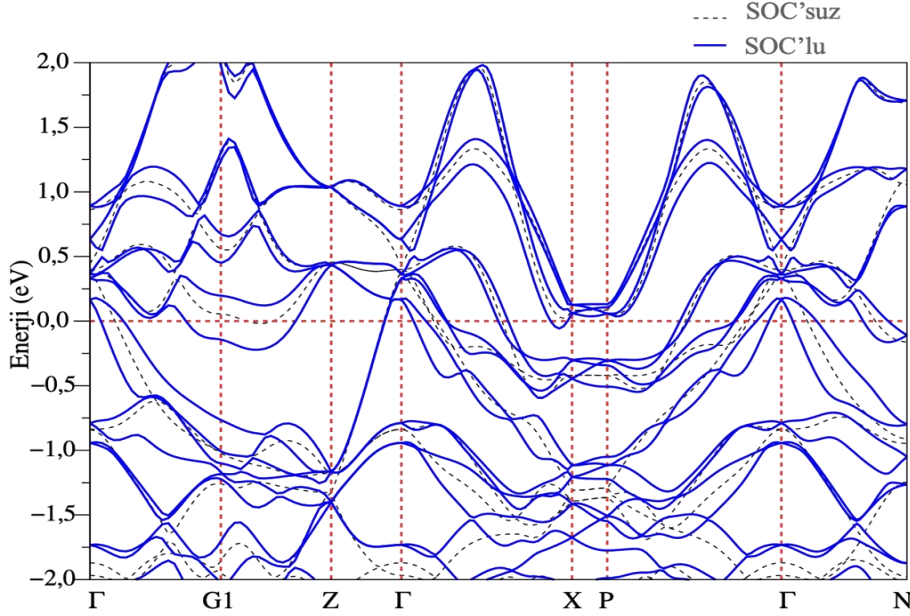
atomunun 3s orbitalinden büyük katkı gelirken La 6p ve Ir 5p durumlarından kısmen katkı geldiği gözükmektedir. Bu bölge Fermi yakınlarındaki -6,3 eV'den başlayan bölgeden yaklaşık 4,0 eV'lik bir bant aralığı ile ayrılmıştır. -6,3 eV'den Fermi seviyesine kadar olan bölgenin -3,37 eV'a kadar olan kısmında Ir 5d ile P 3p orbitalinden gelen katkının etkisi altındadır. Bu da Ir 5d ile P 3p kabuklarının hibritleşmesine neden olmaktadır. Fermi seviyesinde yakın yerlerde ise Ir 5d ile La 5d orbitallerinden gelen katkılar baskındır. SOC'nun dahil edilmesiyle  $N(E_F)$ 'in değeri 4,26 durum/eV'dan 4,06 durum/eV'a düşmüştür. Bu değişim LaRhP ve LaRhAs için oluşan değişimlerden daha büyüktür. Bunun nedeni ise Ir'nin Rh'a göre daha ağır olmasıdır.  $N(E_F)$  değerleri LaRhP ve LaRhAs için elde edilen değerlerden büyüktür. Böylece bu malzemenin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının diğer iki malzemeninkine göre daha büyük olması beklenir. Çünkü  $N(E_F)$ 'in büyük olması daha önce belirtildiği gibi elektron-fonon etkileşimine pozitif katkıdır. Özel olarak LaIrP'nin  $N(E_F)$  değerinin La 5d ve Ir 5d orbitallerinden katkısı sırasıyla %27 ve %40'tır.



**Şekil 3.8.** LaIrP bileşiği için elektronik durum yoğunluğu (SOC'suz ve SOC'lu).

LaIrP bileşiğinde P atomunu daha ağır As atomuyla değiştirerek elde edilen LaIrAs bileşiğinin elektronik bant yapısı grafiği SOC dahil ve SOC dahil edilmeden yapılan hesaplar sonucunda Şekil 3.9'daki gibi verilmiştir. LaIrP bileşiğinde P atomu yerine daha ağır As atomu geldiğinde  $\Gamma$  noktasında spin-orbit kaynaklı ayrışmada belirgin bir değişiklik gözlemlenmezken  $\Gamma - G1 - Z$  yönündeki ikili dejenere bandın ayrışmasında 0,05 eV'lik bir artış olup değer 0,4 eV'e yükselmiştir. As atomunun P atomundan ağır olması nedeniyle spin-orbit etkisindeki bu artış beklenen bir durumdur. Bunun dışında hem LaIrP hem de LaIrAs bileşiklerinin elektronik yapıları birbirleriyle büyük ölçüde örtüşmektedir. Gözlemlenen en önemli fark LaIrP'de  $\Gamma$  noktasının üzerindeki altılı dejenere bandın spin-orbit etkisiyle ayrışması LaIrAs

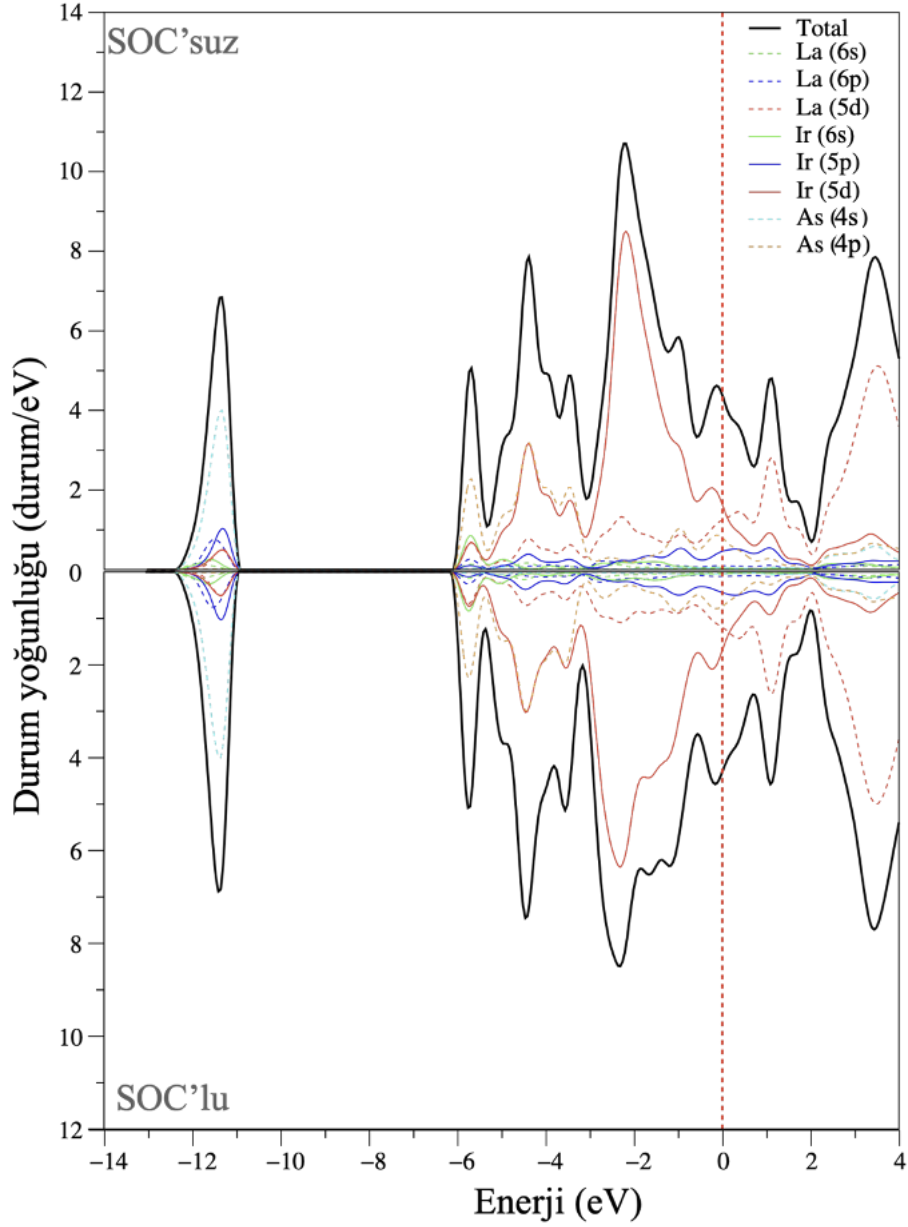
bileşiminde görülmemektedir. Bunun dışında yine Z –  $\Gamma$  yönünde simetri kırınımı olmadığından ayrışma gözükmezken  $\Gamma$  – N yönünde belirgin yatay ayrışmalar görülmektedir.



**Şekil 3.9.** LaIrAs bileşiğinin elektronik bant yapısı (SOC'suz ve SOC'lu).

LaIrAs'in elektronik bantlarının daha iyi anlaşılabilmesi için elektronik durum yoğunluğu Şekil 3.10.'da gösterilmiştir. Şekil 3.10.'dan görüldüğü gibi bu malzemenin de değerlilik bandı iki bölümden oluşmaktadır. Bölümler arasındaki enerji aralığı 4,8 eV civarındadır. Birinci bölge -12,3 eV ile -10,9 eV arasındadır. Bu bölgedeki güçlü pik As 4s orbitali tarafından oluşturulmuştur. İkinci bölgeyi iki kısımda incelemek daha uygun olacaktır. -6,1 eV ve -3,1 eV'da Ir 5d ile As 4p'nin hibritleşmesi açık bir şekilde görülmektedir. -3,1 eV ile -0,5 eV aralığında Ir 5d orbitali baskındır. Fermi seviyesi civarında Ir 5d, La 5d ve As 4p orbitalleri baskın gözükmemektedir. SOC'un hesaba katılmasıyla  $N(E_F)$  değeri 3,99 durum/eV'dan 4,02 durum/eV'a yükselmiştir. Bu değişim yine LaRhP ve LaRhAs için olan değişimlerden azıcık büyüktür.  $N(E_F)$ 'e orbital katkıları incelendiğinde La 5d ve Ir 5d'den gelen katkıları sırasıyla %27 ve %40'tır. Bu değerler LaIrP için bulunan değerler ile birebir örtüşmektedir.

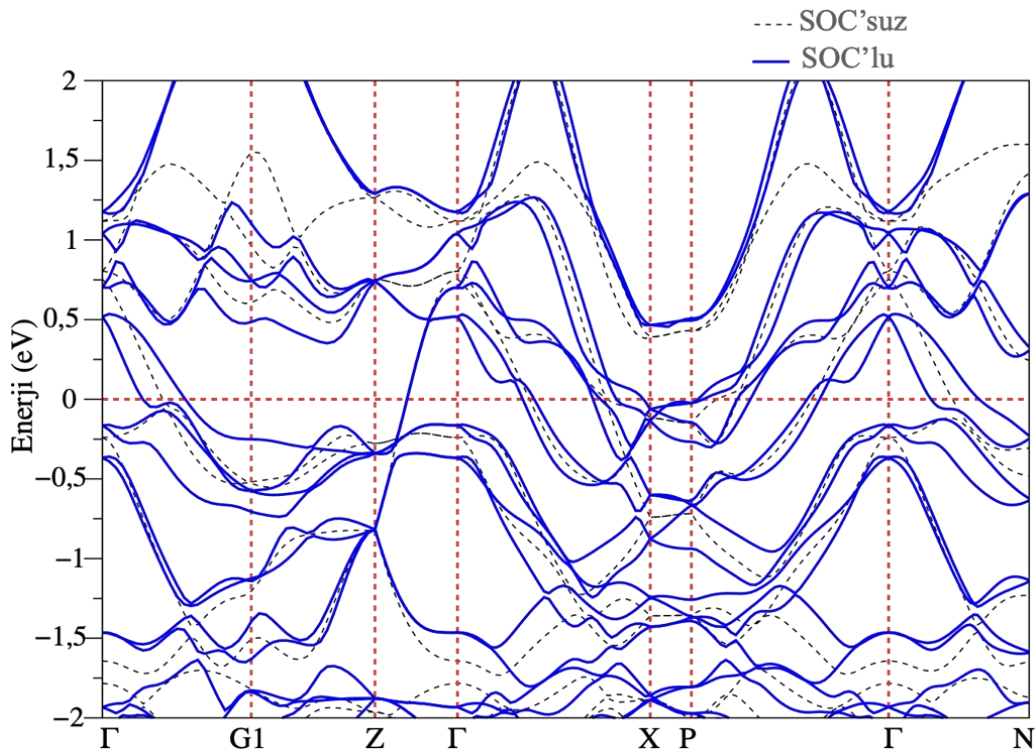




**Şekil 3.10.** LaIrAs bileşiği için elektronik durum yoğunluğu (SOC'suz ve SOC'lu).

LaIrGe bileşiğinin elektronik bant yapısı Şekil 3.11.'de verilmiştir. Bu bileşikte LaIrAs'den farklı olarak eşlenmemiş elektron bulunmamaktadır. Bu da bileşiğin elektronik yapısında önemli değişiklikler ortaya çıkartmıştır. En bariz olanı  $\Gamma$  noktasında Fermi seviyesi üzerinde 0,5 eV'in altında olan bantlar 0,5 eV'in üzerine çıkmıştır. Buna karşılık Fermi seviyesinin altında LaIrAs için -0,75 eV'de olan bant LaIrGe'de Fermi seviyesine yaklaşarak -0,2 eV civarına yerleşmiştir. Aynı şekilde LaIrAs'de  $\Gamma - G1 - Z$  doğrultusunda meydana gelen ayrışma LaIrGe'de Fermi seviyesinin altında görünmektedir.  $G1 - Z$  yönünde Fermi seviyesini kesen bant LaIrGe bileşiği için görülmemektedir. Spin-orbitten kaynaklı  $\Gamma - G1 - Z$  yönündeki

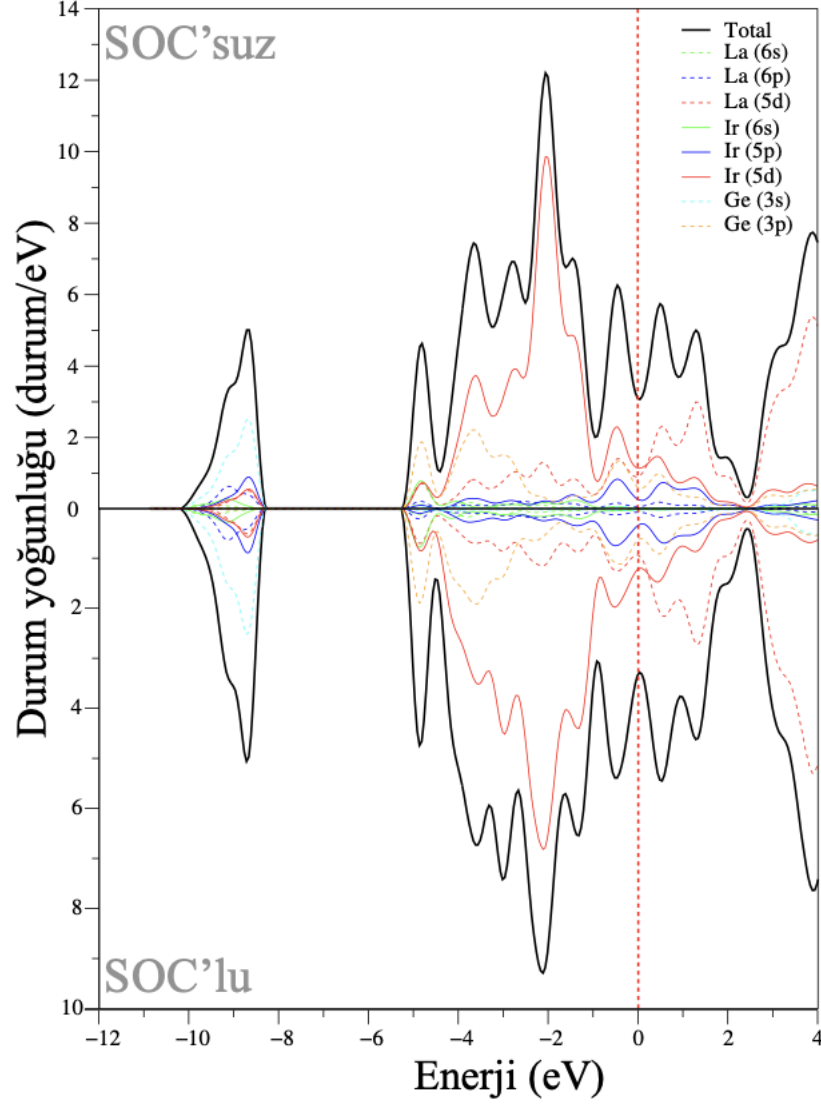
ayrışmalar her iki bileşik için de yakın değerlere sahiptir. Z –  $\Gamma$  yönünde simetri kırılmadığı için ayrışmalar gözlemlenmemektedir.  $\Gamma$  – X yönünde SOC dahil edilmediğinde her iki bileşik de altı adet enerji bandı tarafından Fermi enerjisi seviyesinde kesilirken SOC dahil edildiğinde bu sayı LaIrAs’de bir tane artmaktadır. X – P yönündeki enerji bantları incelendiğinde LaIrGe’deki düz enerji bantlarının LaIrAs’ye kıyasla Fermi enerjisi seviyesine yaklaştığı görülmektedir. Bu da bu bileşik için  $N(E_F)$  değerinde LaIrAs’ye kıyasla artış olacağının bir göstergesidir. Son olarak LaIrAs’de görülen  $\Gamma$  – N yönündeki iki adet yatay ayrışma LaIrGe’de bire düşerken yatay ayrışmanın genişliği oldukça artmıştır.



**Şekil 3.11.** LaIrGe bileşiğinin elektronik bant yapısı (SOC'suz ve SOC'lu).

LaIrGe'nin enerji bantlarının hangi orbitaller tarafından oluşturulduğunu anlamak için onun elektronik durum yoğunluğu Şekil 3.12.'de gösterilmiştir. -10,2 eV ile -8,2 eV arasında Ge atomunun 4s orbitalinden en fazla katkı geldiği görülmektedir. Ayrıca aynı bölgede La 6p ve Ir 5p durumlarından da toplam  $N(E_F)$ 'e katkı dikkat çekmektedir. 2,9 eV'luk bir bant aralığından sonra gelen ikinci bölge -5,3 eV ile Fermi seviyesi arasındaki bölgedir. Bu bölgede sırasıyla -4,8 eV, -3,6 eV, -2,9 eV, -2,1 eV ve -0,5 eV'da kayda değer pikler görülmüştür. Bu piklerin biricisinde Ge 4p orbitali baskındır. Diğer dört pikte ise Ir 5d orbitali baskındır. Fermi seviyesine en yakın olan

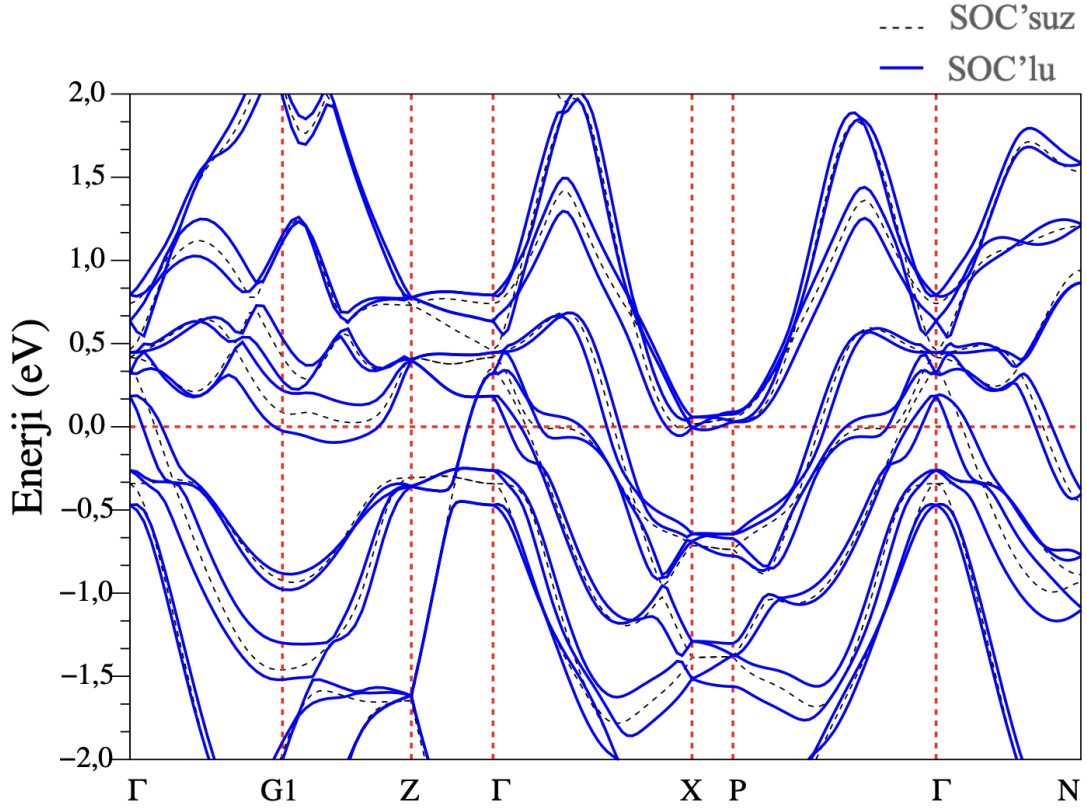
pik Ir 5d, La 5d ve Ge 4p orbitalleri tarafından oluşturulmuştur. Böylece Fermi seviyesindeki durum yoğunluğuna en büyük katkılar sırasıyla %36, %26 ve %19 olmak üzere ilgili orbitallerden gelmektedir. SOC'un hesaba katılması  $N(E_F)$  değerini 4,38 durum/eV'dan 4,35 eV'e düşürmüştür.



**Şekil 3.12.** LaIrGe bileşiği için elektronik durum yoğunluğu (SOC'suz ve SOC'lu).

Şekil 3.13.'te LaPtGe bileşiği için tam rölativistik hesaplamalardan elden SOC dahil elektronik bant yapısı mavi düz çizgi ile gösterilirken, kesikli siyah çizgiler skaler rölativistik hesaplamadan elde edilen SOC'suz elektronik bant yapısını göstermektedir. Her iki hesaplamanın sonucunda da Fermi seviyesini kesen bantlar görülmektedir ve bu da NCS LaPtGe'nin metal davranışı sergilediğini ortaya koymaktadır (H. Y. Uzunok vd., 2020a).

SOC dahil olan ve dahil olmayan durumları kıyaslamaya başlamadan önce SOC'un bant yapısı üzerindeki etkisinin çift katmanlı olduğu gözükmektedir. İlk olarak, SOC dahil edildiğinde yüksek simetri noktalarındaki bazı dejenere durumlar ortadan kalkar. SOC'un bu etkisi NCS olup olmamalarına bakılmaksızın tüm kristal yapılar için geçerlidir. Özellikle 0,41 eV enerjide  $\Gamma$  noktasında 0,12 eV spin-orbit ayrışma değeri ile 0,32 eV ve 0,44 eV enerjili iki duruma böler. Ayrıca yine  $\Gamma$  noktasında SOC'suz hesaplamada -0,34 eV enerjili durumu 0,21 eV spin-orbit ayırma değeri ile -0,47 ve -0,26 eV enerjili iki duruma bölünür. Her iki bölünme değeri de LaPtSi için rapor edilen 275 ve 455 meV'lik değerlerden daha küçüktür (Kneidinger vd., 2013b). Fermi enerjisi yakınındaki durumlara gelen katkıların La d, Pt d ve Ge p orbitallerinden kaynaklandığı ve bunun LaPtGe için beklenen bir durum olduğu barizdir ancak LaPtSi için Pt d kabuğu en yüksek katkıyı vermektedir. İkinci bir etki yalnızca NCS kristal yapıya sahip bileşiklerde meydana gelir çünkü kristal yapıdaki tersinir simetrisinin yokluğu ASOC etkisine yol açar. ASOC etkisi, iki katlı spin dejenere bantları  $k$  noktalarına göre iki alt banta böler. Ancak, böyle bir alt bant bölünmesi  $\Gamma - Z$  simetri yönünde olan  $k$  noktalarında mevcut değildir, çünkü LaPtGe'de tersinir simetri merkezi sadece z-ekseninde atomların dizilimi tarafından bozulmuştur. Sonuç olarak,  $\Gamma - Z$  simetri yönündeki bantların çift katlı dejenereliği ASOC etkisi tarafından yok olmaz, çünkü bu etki yalnızca tersinir simetriyi yok eden dik yönlere etki eder. Bu da elektronik bant yapısını Şekil 3.13'te görüldüğü gibi açıklar. LaPtGe için alt bant bölünme değeri 70 meV ile 280 meV arasında değişir. Ancak, Fermi seviyesinde ASOC etkisinden kaynaklanan alt bant bölünmesi küçüktür. Bu da süperiletkenlik açısından spin-tekli ve spin-üçlü bileşenlerinin karışımının zayıf olduğu ve spin-tekli Cooper çiftlerinin hakim olduğuna işaret olarak değerlendirilebilir.



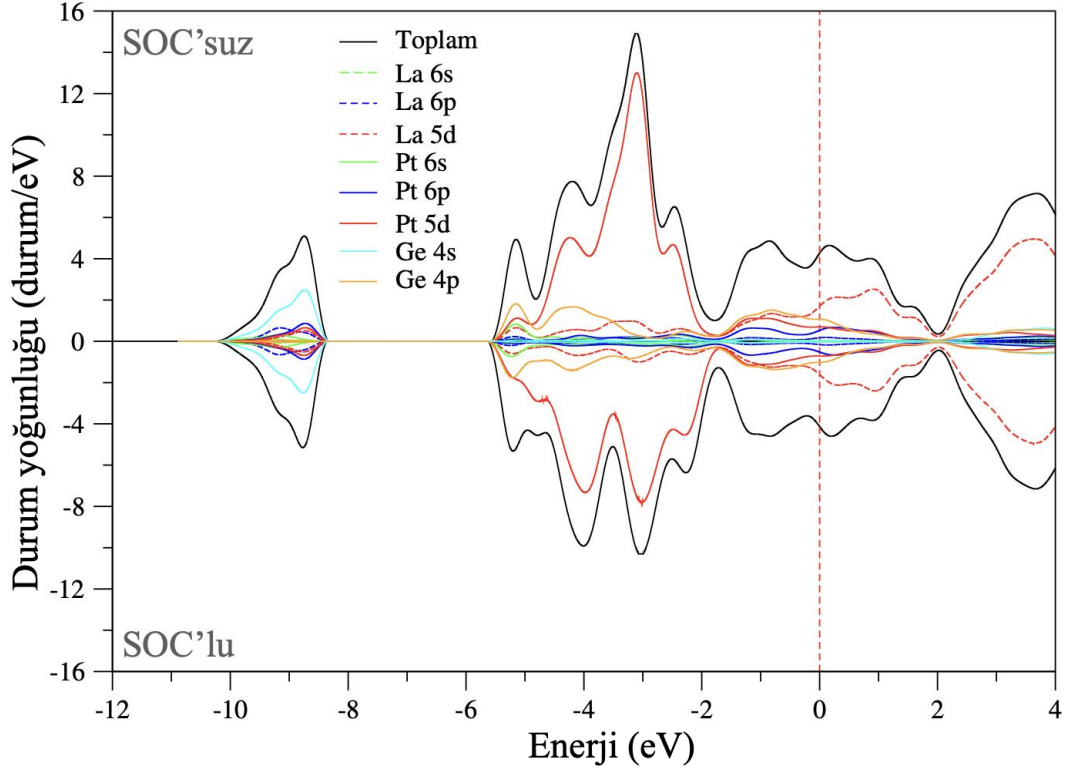
**Şekil 3.13.** LaPtGe bileşiğinin elektronik bant yapısı (SOC'suz ve SOC'lu).

Şekil 3.14.'de NCS süperiletken LaPtGe için, tam rölativistik hesaplamada üst kısım SOC'suz ve SOC'lu skaler relativistik hesaplama da alt kısım olmak üzere toplam ve kısmi elektronik yoğunluğu verilmiştir (H. Y. Uzunok vd., 2020a).

LaPtGe için valans bant yoğunluk durumu birbirinden 2,8 eV'lik bir boşlukla ayrılan iki belirgin bölgeden oluşur: -10,2 ile -8,4 eV arasında olan alt bölge ve bileşiğin kimyasal özellikleri ile ilgili bilgi veren üst bölge yani -5,6 eV ile Fermi enerjisi  $E_F = 0$  arasında yer alır. Alt bölge, sadece enerjisi -8,8 eV olan bir tepe yapmıştır. Bu tepe özelliği, SOC'un dahil edilmesinden neredeyse hiç etkilenmez. Bu beklenen bir durumdur çünkü Ge 4s durumlarının birleşiminden etkilenmekte ve geri kalan elektronik durumlardan daha küçük katkılarla meydana gelmektedir. Pt d durumlarının yoğunluğu -5,6 ile -1,7 eV arasında bulunur ve kısmen La d ve Ge p durumlarıyla hibritleşmektedir. Bu valans bant enerji bölgesi, Pt atomunun büyük çekirdek yükünden dolayı SOC'un dikkate alınmasından ciddi biçimde etkilenir. Bu enerji bölgesinde, skaler relativistik hesaplamalarda var olan enerji durum yoğunluğu tepe noktaları, SOC'in hesaplama dahil edilmesiyle birden çok tepe noktasına bölünür. Özellikle, -3,1 eV'de görülen tepe, SOC'un dikkate alınmasıyla -4,0 ve -3,0 eV enerjilerine sahip iki tepeye bölünür. Bu özellik, Pt 5d durumundan türetilmiş bantların

ASOC'dan nedeniyle bölünmesiyle ilişkilidir. Bununla birlikte, Fermi enerjisi yakınında, -1,7 eV ile 2,0 eV arasında, SOC olmayan hesaplama ile SOC dahil edilmiş hesaplama arasında belirgin bir fark görülmektedir. Her iki hesaplama da Fermi enerjisi yakınında benzer bir davranış sergilemektedir. Bu benzer elektronik durum yoğunluğu özellikleri, Fermi seviyesine yakın dejenere bantların üzerinde SOC'un ciddi şekilde etkili olmadığı şeklinde bir sonuca varmaya yarar. Fermi yüzeyine yakın elektronlar, LaPtGe'nin süperiletken özelliklerini belirler ve bu nedenle doğalarının anlaşılmasında belirleyici öneme sahiptirler.

SOC dikkate alındığında, Fermi seviyesindeki yoğunluk durumu ( $N(E_F)$ ) değeri 4,163 Durum/eV'den %2'ye yakın bir azalma ile 4,101 Durum/eV'a düşer. Bu küçük azalma, tersinir simetrisinin yokluğundan kaynaklanan bantların yarıılması etkisinin Fermi seviyesinde küçük kaldığına işaret eder.  $N(E_F)$  değerindeki bu küçük azalma, SOC'un dahil edilmesiyle La ve Ge elektronik durumlarından gelen katkının azalmasından kaynaklanır. LaPtGe, LaPtSi ile izo-yapısal ve izo-elektronik olmasına rağmen, Fermi seviyesi etrafındaki LaPtGe için toplam yoğunluk durumu, LaPtSi için gözlemlenen Pt elektronik durumlarının hakimiyeti yerine benzer şekilde La, Pt ve Ge elektronik durumlarının katkıları ile oluşur (Kneidinger vd., 2013b). Ancak, LaPtGe için Pt d durumlarının  $N(E_F)$  değerine katkısı, La d ve Ge p durumlarının katkılarından daha küçüktür. Bununla birlikte, LaPtSi ile uyumlu olarak, Fermi seviyesindeki yoğunluk durumu daha çok d karakterine sahiptir ve p karakterinden daha büyük bir oranda d elektronik durumlarından katkı gelir.



Şekil 3.14. LaPtGe bileşiği için elektronik durum yoğunluğu (SOC'suz ve SOC'lu).

### 3.4. Lineer Tepki Metodunun Fonon Özelliklerine Uygulanışı

$LaXX'$  ( $X= Rh, Ir, Pt$ ;  $X'= P, As, Ge$ ) bileşikleri için fonon özelliklerinin incelenmesinde lineer tepki yöntemi kullanılmıştır (Giannozzi vd., 2009a, 2017). Fonon hesaplamaları için Brillouin-zone (BZ) toplamı,  $(8 \times 8 \times 8) \vec{k}$  – Monkhorst-Pack  $k$ -ağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fonon hesaplamaları oldukça zaman alıcı olduğundan ilk önce  $(4 \times 4 \times 4) \vec{q}$ -ağı için 13 tane dinamik matris hesaplanmıştır. Bu dinamik matrislerden Fourier dönüşümü metodu kullanılarak kuvvet sabitleri elde edilmiş ve böylece istenilen herhangi bir  $\vec{q}$  değeri için fonon frekansları hesaplanmış bu frekanslar yardımıyla fonon spektrumları ve fonon durum yoğunlukları çizilmiştir.

Elde ettiğimiz elektronik ve fonon sonuçları Migdal-Eliashberg teorisinde kullanılarak elektron-fonon etkileşimi özellikleri incelenmiştir. Bu incelemede elektron-fonon etkileşim matris elementlerinin hesaplanması yoğun  $\vec{k}$  –ağı  $(24 \times 24 \times 24)$  kullanılarak yapılmış ve bu matris elementlerinin yardımıyla Eliashberg spektral fonksiyonu elde edilmiştir. Bu fonksiyon Migdal-Eliashberg teorisinin ana aktörüdür, bünyesinde hem elektronik hem de fononik özellikleri barındırır. Elektron-fonon etkileşiminin güçlülüğünü gösteren elektron-fonon etkileşimi parametresi ve ortalama logaritmik frekans  $\omega_{ln}$  bu fonksiyonun integrali alınarak hesaplanmıştır. Her bir

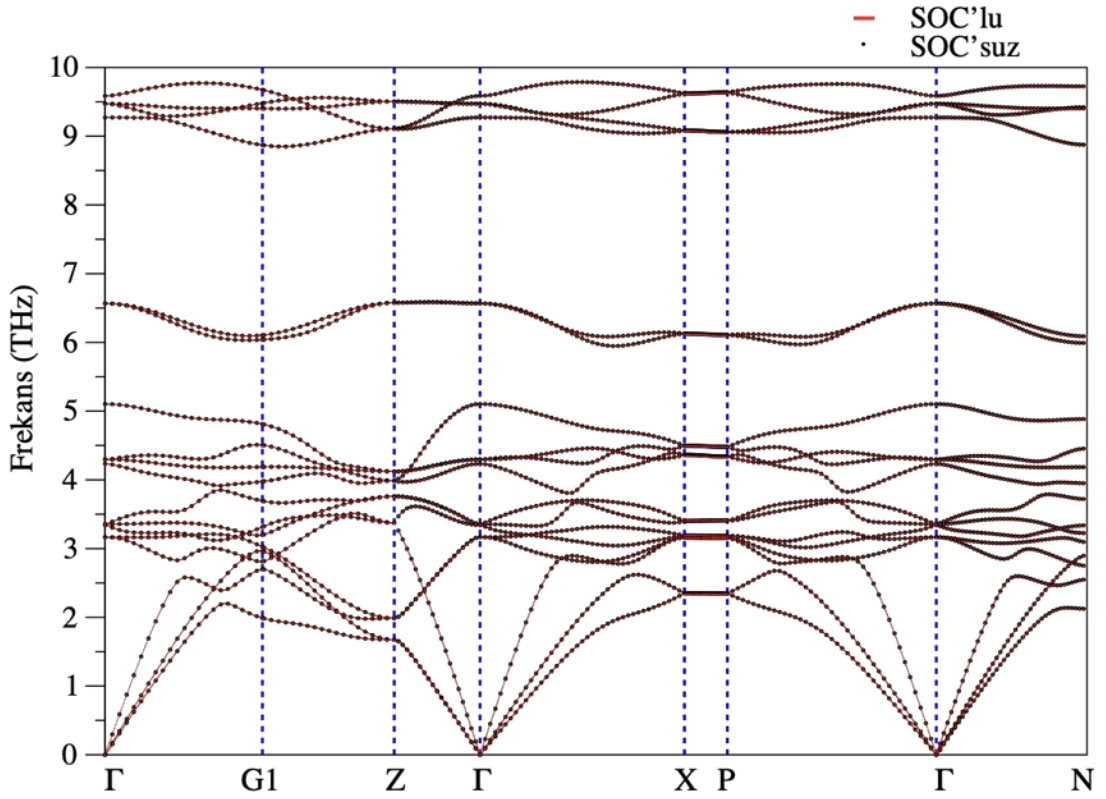
malzemenin süperiletkenliğe geçiş sıcaklıkları, bu parametrelerin Allen-Dynes modifiyeli McMillian formülünde yerine konularak elde edilmiştir.

### **3.4.1. Fononik ve süperiletkenlik sonuçlar**

BCS teorisi açısından süperiletkenliğin, elektronların örgü titreşimleriyle eşleşmesine dayandığı bilinen bir gerçektir, bu da örgü dinamiği bilgisini süperiletkenler için çok önemli kılmaktadır. Sonuç olarak süperiletkenliğin altında yatan eşleşme mekanizmasını ortaya çıkarmak için lineer tepki metodu kullanılarak fonon ve elektron-fonon etkileşimi hesaplamaları yapılmıştır. Bu da bu tezin ana hedefi ve güncelliğidir. İncelenen bütün malzemeler ilkel birim hücrelerinde altı atom bulundurduklarından bu malzemeler için toplam 18 fonon dalı mevcuttur. Bunlardan üç tanesi akustik, geri kalanları ise optik karaktere sahiptir. İlk olarak LaRhP'nin fononik özellikleri sunulacak ve detaylı bir şekilde tartışılacaktır.

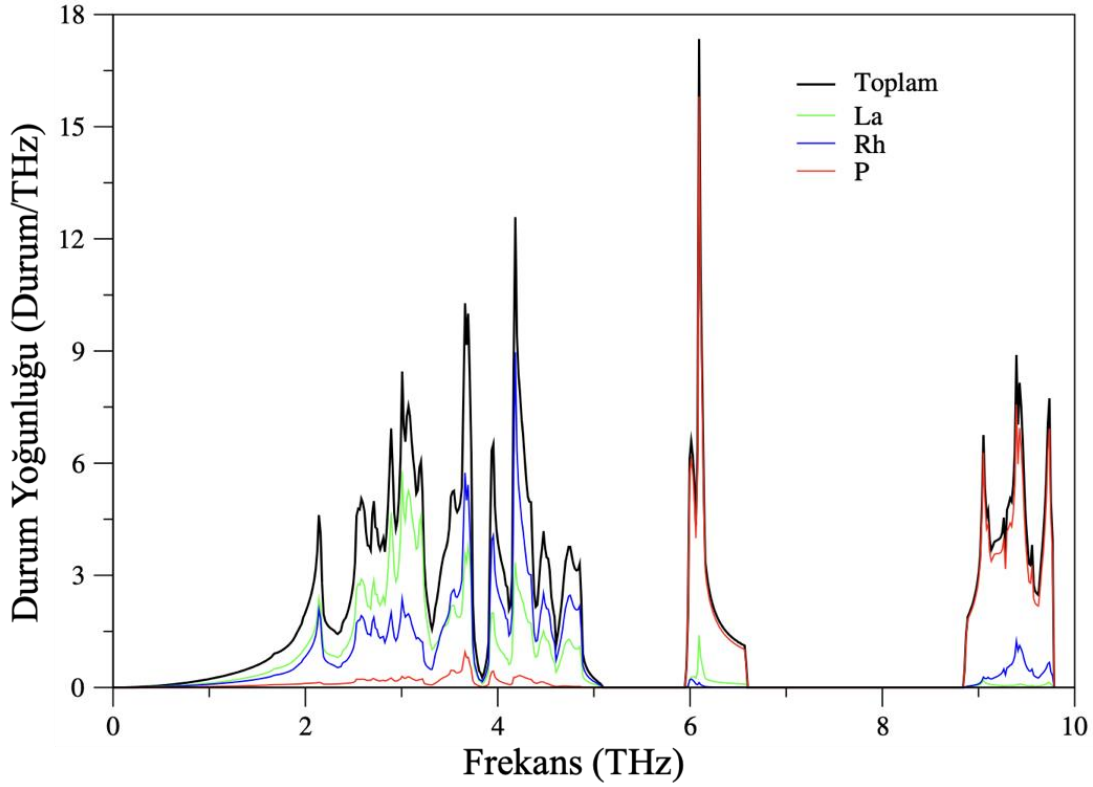
LaRhP'nin fonon spektrumu Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönlerinde Şekil 3.15.'te gösterilmiştir. Açık bir şekilde görüleceği gibi SOC etkileşiminin hesaba katılması neredeyse fonon spektrumunda hiçbir değişikliğe sebep olmamıştır. Bu bizim için şaşırtan bir sonuç değildir çünkü bu malzemenin elektronik yapısı da SOC'dan zayıf bir şekilde etkilenmiştir. Bu fonon spektrumu incelendiğinde kayda değer bilgiler elde edilmektedir. İlk olarak tüm fonon dallarının frekanslarının pozitif olması LaRhP'nin dinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. İkinci olarak, bileşiği oluşturan elementlerin kütlelerinin farkından dolayı fonon spektrumu değerleri 0,9 THz ve 2,3 THz olan iki boşlukla üç parçaya ayrılmıştır. Düşük frekanslı bölge 5,1 THz'e kadar uzanmakta ve bünyesinde üçü akustik olmak üzere oniki fonon dalı barındırmaktadır. Orta frekanslı bölge, bünyesinde iki optik fonon dalı içermekte ve 6,0 THz'den 6,6 THz'e ulaşmaktadır. Yüksek frekanslı bölge ise 8,9 THz ve 9,8 THz arasında iki fonon dalı içermektedir.





**Şekil 3.15.** LaRhP bileşiğinin hacim merkezli tetragonal Brillouin bölgesi simetri yönlerinde çizilen fonon spektrumu.

LaRhP'nin fonon dallarının hangi atom veya atomların titreşimlerinden kaynaklandığını belirlemek için fonon durum yoğunluğu detaylı bir şekilde incelenmelidir. Şekil 3.16.'da bu malzemenin toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları gösterilmiştir. Düşük frekans bölgesindeki fonon modlarına P atomlarının katkısı önemsenmeyecek kadar küçüktür. Bu fonon modları P atomuna göre daha ağır kütlelere sahip La ve Rh atomlarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Böylece bu bölge yoğun bir şekilde La ve Rh hibritleşmesi içermektedir. Orta frekans bölgesindeki iki fonon dalı da P atomlarının titreşimleri tarafından üretilmişlerdir. Yüksek frekans bölgesinde yine P atomlarının titreşimleri baskındır fakat bu bölgede az da olsa Rh atomlarından katkı gelmektedir. Bunun Rh atomları ile P atomları arasındaki güçlü kovalent bağdan kaynaklandığını düşünebiliriz.



**Şekil 3.16.** LaRhP bileşiğinin toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları.

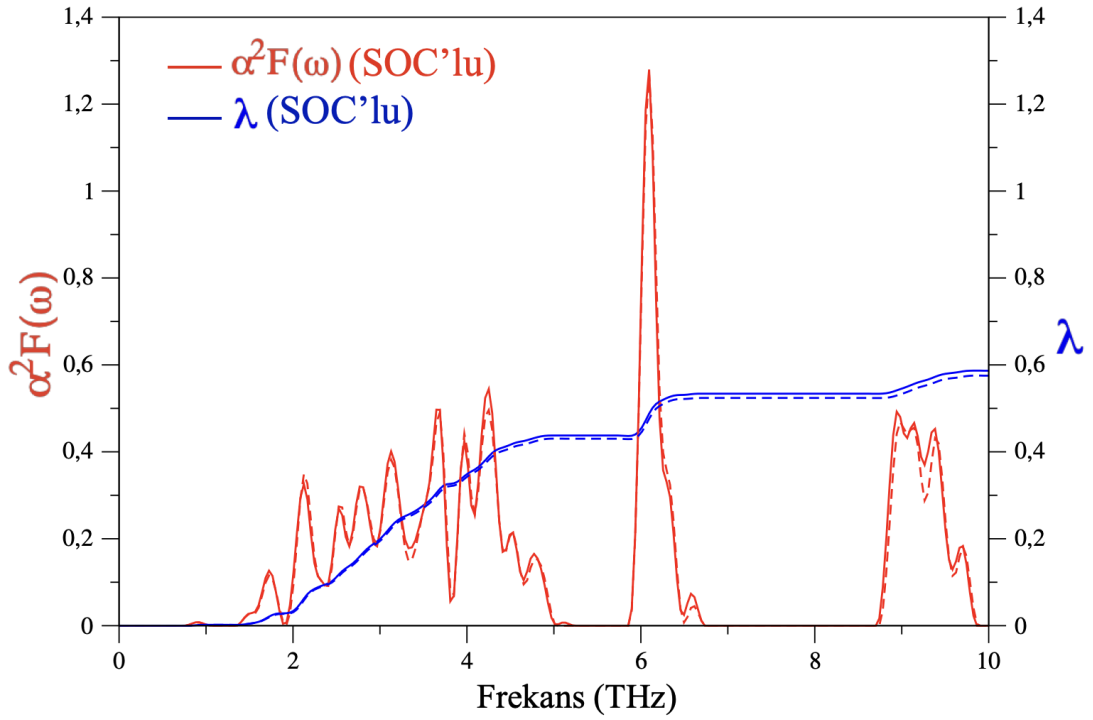
Denklem 2.50'ye göre Eliashberg spektral fonksiyonu  $\alpha^2F(\omega)$  temel olarak fonon çizgi genişliğinin ( $\gamma_{qj}$ ) frekansa bölümü ile modifiye edilmiş fonon durum yoğunluğudur. Bundan dolayı her bileşiğin Eliashberg spektral fonksiyonu ona karşılık gelen fonon durum yoğunluğunu kısmen takip eder. Şekil 3.17'de LaRhP için bu fonksiyon gösterilmiştir. Şunu belirtmeliyiz ki SOC etkisinin çok önemsiz olmasından dolayı bu grafikte karışıklılık olmaması için sadece SOC'lu fonksiyon gösterilmiştir. Bu şekilde ortalama elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansa göre değişimi de gösterilmiştir. LaRhP için fonon durum yoğunluğu, Eliashberg spektral fonksiyonu ve ortalama elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansa bağımlılığı analiz edildiğinde La ve Rh atomlarının titreşimlerinden kaynaklanan düşük frekans bölgesinde elektron-fonon etkileşimi parametresi değeri hızla artarak 0,46'ya ulaşmaktadır ve bu elektron-fonon etkileşimi parametresinin nihai değerinin %80'ine tekabül eder. Bu sonuç bize düşük frekans bölgesindeki fonon dallarının elektronların saçılma sürecine daha yüksek frekanslı fonon modlarına göre önemli bir ölçüde daha fazla dahil olduklarına işaret eder.

BCS teorisine göre süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını belirleyen üç ana nicelik vardır: Fermi seviyesindeki elektron durum yoğunluğu  $N(E_F)$ , ortalama logaritmik frekans

$\omega_{ln}$  ve elektron-fonon etkileşimi parametresi  $\lambda$ . Bu fiziksel niceliklerin değerleri ve onların belirlediği süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı değeri Tablo 3.2’de LaRhP için verilmiştir. İlk bakışta görüleceği gibi bu değerlere SOC etkisi oldukça zayıftır. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü SOC bu malzemenin hem elektronik hem de fononik özelliklerinde etkisi önemsizmeyecek kadar zayıftır. Hesaplanan  $\lambda$  ve  $T_c$  değerleri neredeyse deneysel değerlere eşittir. Bu da kullandığımız teorik metodların duyarlılığını ve güvenilirliğini desteklemektedir.

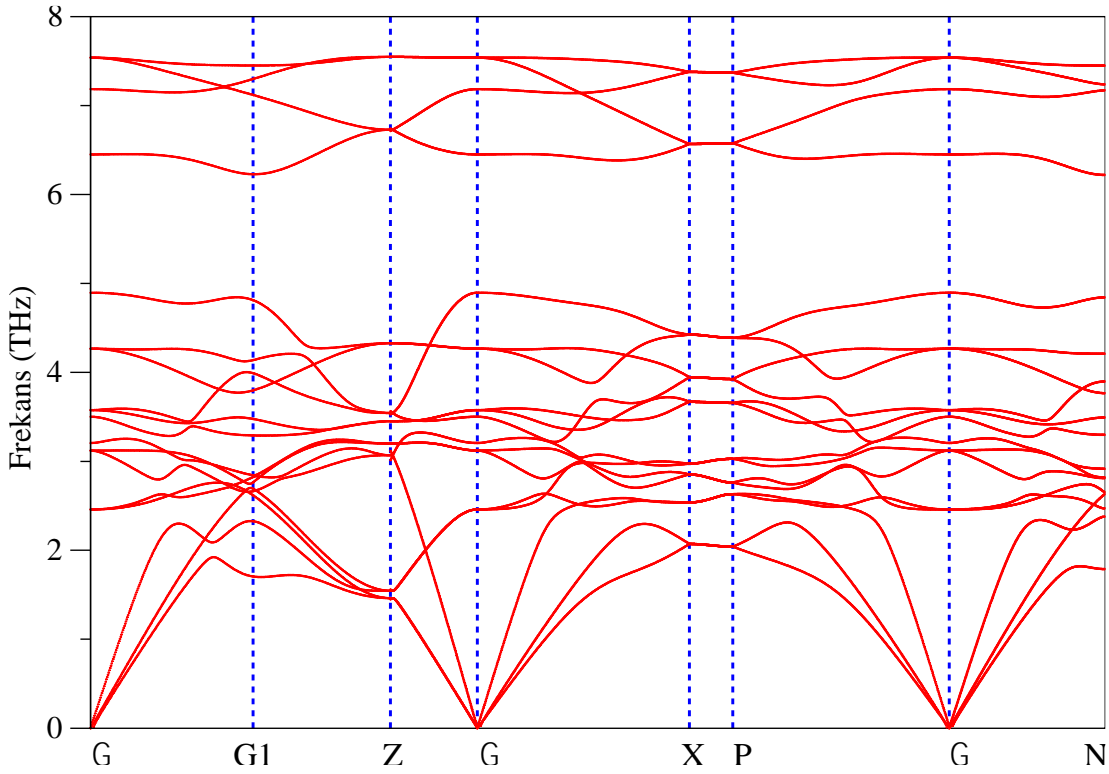
**Tablo 3.2.** LaRhP bileşiği için hesaplanan süperiletkenlik ile ilişkili niceliklerin değerleri ve literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılması.

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	$\lambda$	$\omega_{ln}$ (K)	$T_c$ (K)
<b>LaRhP(SOC’suz)</b>	3,79	0,58	180,298	2,534
<b>LaRhP(SOC’lu)</b>	3,80	0,58	180,585	2,476
Deneysel(Qi vd., 2014)	3,22	0,52	-	2,500



**Şekil 3.17.** LaRhP bileşiği için  $\alpha^2 F(\omega)$ - $\lambda$  grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi (kesikli çizgiler SOC’suz).

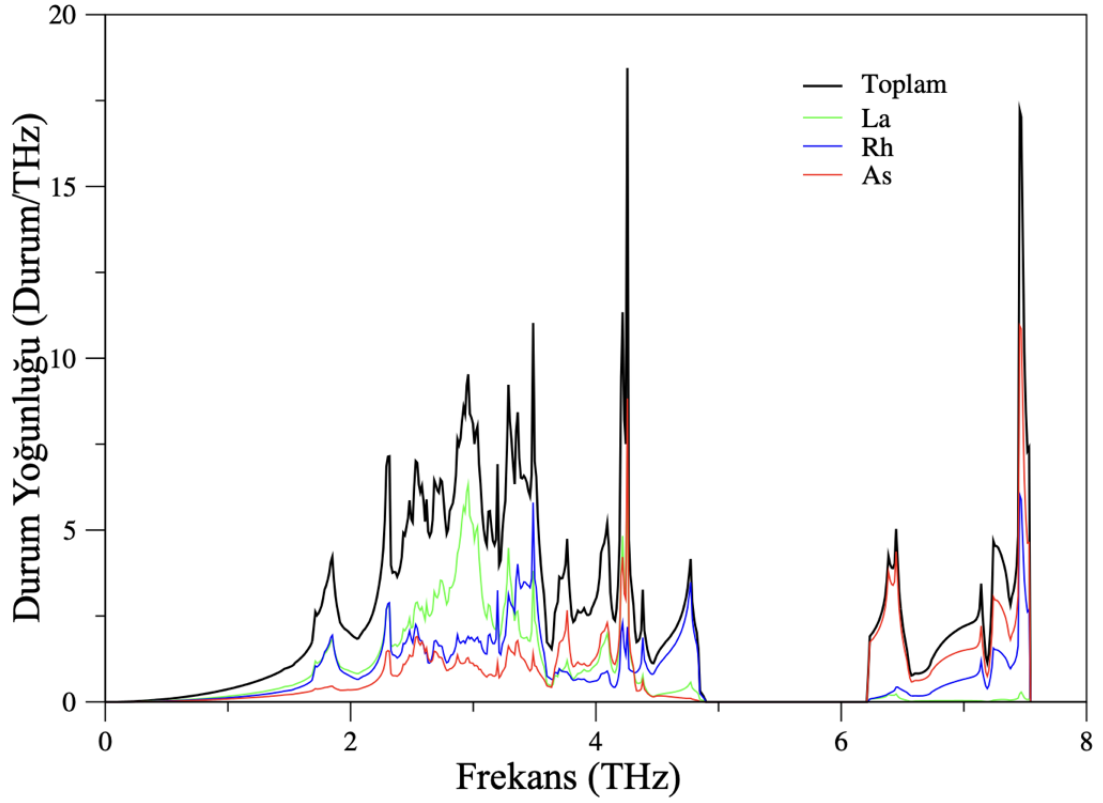
Şekil 3.18’de LaRhAs'nin fonon spektrumu gösterilmiştir. Bu grafikte SOC’un etkisi ayırtedilemeyecek kadar küçük olduğu için yalnızca SOC dahil edilerek yapılan hesaplamaların sonucu verilmiştir. As atomu P atomuyla yer değiştirdiğinde fonon spektrumunda farklılıklar gözükmemektedir. LaRhAs fonon spektrumunun genişliği 7,5 THz, LaRhP için olan 9,8 THz’den 2,3 THz daha düşüktür. Ayrıca As atomu söz konusu olduğunda fonon spektrumu üç kısma değil de birbirlerinden 1,3 THz’lik boşlukla ayrılan iki kısımdan oluşmaktadır. Kanımızca bu farklılıklar As’in P’ye göre daha büyük olan kütlelerinden kaynaklanmaktadır.



**Şekil 3.18.** LaRhAs bileşiğinin hacim merkezli tetragonal Brillouin bölgesi simetri yönlerinde çizilen fonon spektrumu fonon dağılımı.

LaRhAs süperiletken malzemesinin fonon özelliklerinin daha iyi anlaşılması için kısmi ve toplam fonon durum yoğunluğu incelenmelidir. Şekil 3.19.’da LaRhAs için toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu verilmiştir. Bu fonon durum yoğunluğu incelendiğinde düşük frekanslı bölgede LaRhP’den farklı olarak As atomlarının da kayda değer bir katkı yaptığı açık bir şekilde gözükmemektedir. Bu bölge neredeyse 4,5 THz’e kadar La, Rh ve As atomik titreşimlerinin hibritleşmesini içermektedir. Bu LaRhP’den farklı olarak As atomlarının da süperiletkenliğe geçiş mekanizmasında kayda değer bir rol oynayacaklarına işaret eder çünkü Denklem 2.52’ye göre düşük frekanslar elektron-fonon etkileşim parametresine daha fazla katkı yaparlar. Yüksek

frekanstaki durum yoğunluğu özelliklerine La titreşimlerinin katkısı önemsenmeyecek kadar küçüktür. Bu bölgeye ana katkı As atomlarından gelmekte fakat Rh atomlarının katkısı önemsenmeyecek kadar büyüktür. Yine bu sonuç Rh ve As atomları arasındaki güçlü bağdan kaynaklanır.



**Şekil 3.19.** LaRhP bileşiğinin toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları.

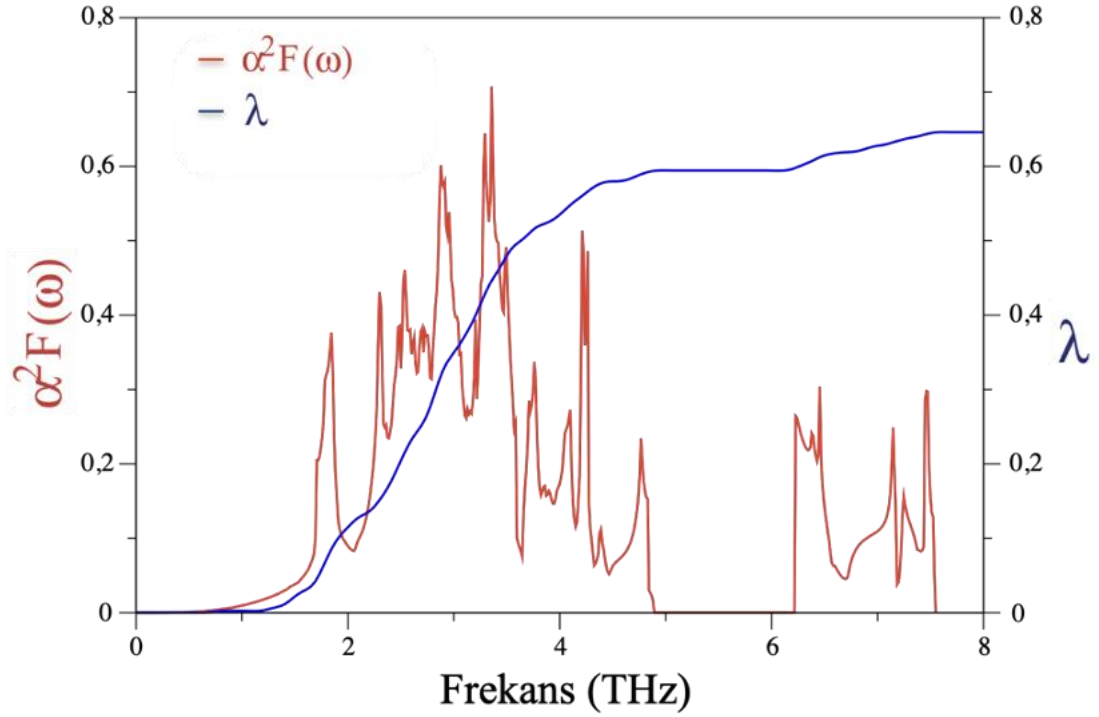
Şekil 3.20'de LaRhAs için Eliashberg spektral fonksiyonu gösterilmiştir. SOC etkisi çok zayıf olduğundan sadece SOC'lu sonuç sunulmuştur. Bu şekilde ortalama elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansa göre değişimi de gösterilmiştir. Bu malzeme için fonon durum yoğunluğu Eliashberg spektral fonksiyonu karşılaştırıldığında düşük frekans bölgesinde La, Rh ve As atomlarının titreşiminden kaynaklanan fonon modlarının elektron-fonon etkileşimine en fazla katkıyı yaptığı görülür, bunun sonucu olarak Eliashberg spektral fonksiyonunda birinci bölgedeki pikler ikinci bölgedeki piklere göre daha şiddetlidir. Bu şiddet birinci bölgede elektron-fonon etkileşim parametresi değerinin hızlı bir şekilde artmasına sebep olmaktadır. Bu hızlı artış LaRhP'deki artışa göre daha kuvvetlidir. Bu bölgenin sonunda elektron-fonon etkileşimi parametresinin değeri 0,6'ya ulaşmakta ve bu değer LaRhP için olan değerden %14 daha fazladır. Sonuç olarak LaRhX'de X' atomunun P atomundan As atomuna değişmesi elektron-fonon etkileşimini

güçlendirmektedir. Bu güçlendirmenin kaynağı LaRhP'den farklı olarak LaRhAs'te en düşük kütleyle sahip atomun da birinci bölgedeki titreşimlere kayda değer bir katkı yapmasıdır.

Tablo 3.3'de LaRhAs için hesaplanan  $N(E_F)$ ,  $\lambda$ ,  $\omega_{ln}$  ve  $T_c$  değerleri verilmiştir. Teorik olarak hesaplanan  $N(E_F)$  değeri deneysel değer olan 3,27 durum/eV ile kıyaslanabilecek mertebededir. LaRhP ve LaRhAs için süperiletkenlikle ilgili nicelikler karşılaştırıldığında ilk olarak bu bileşikler için  $N(E_F)$  değerlerinin neredeyse aynı olduğu görülür böylece iki bileşik arasındaki az da olsa var olan süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı farklılığı onların  $N(E_F)$  değerleriyle açıklanamaz. Fakat LaRhAs'nin  $\omega_{ln}$  değeri LaRhP için elde edilen değerden %22 daha küçüktür. Bunun nedeni P atomu As atomu ile yer değiştirildiğinde fonon dallarının daha yumuşak olmasıdır. Her ne kadar fonon modlarındaki yumuşama  $\omega_{ln}$ 'nin değerini küçük yapsa bile elektron-fonon etkileşimi parametresi  $\lambda$ 'ya pozitif katkı yaparak onun değerini artırmaktadır. Böylece LaRhP için 0,58 olan bu değer P atomu As atomuyla yer değiştirdiğinde 0,65'e yükselmiştir, bu da süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının %16 artışla 2,476 K' den 2,94 K'e yükselmesini tetiklemiştir.

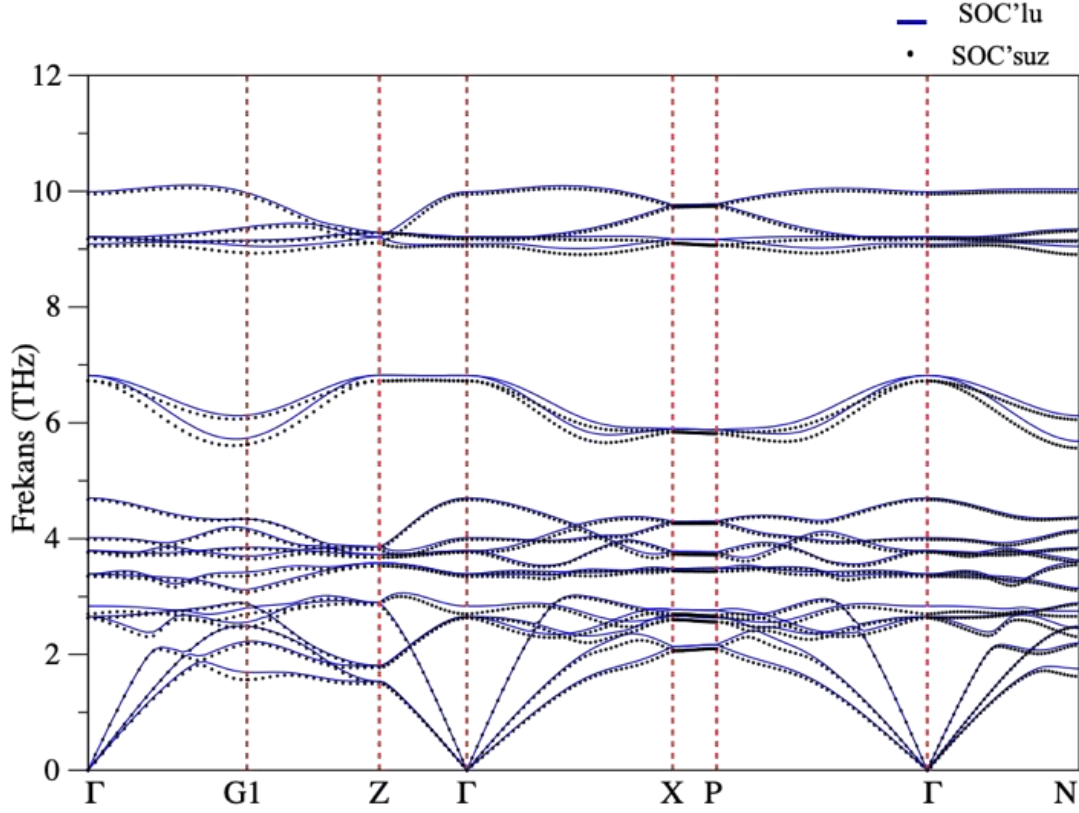
**Tablo 3.3.** LaRhAs bileşiği için hesaplanan süperiletkenlik ile ilişkili niceliklerin değerleri ve literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılması .

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	$\lambda$	$\omega_{ln}$ (K)	$T_c$ (K)
<b>LaRhAs</b>	3,75	0,65	141,111	2,937
Deneysel(Qi vd., 2014)	3,27	-	-	-



**Şekil 3.20.** LaRhAs bileşiği için  $\alpha^2 F(\omega)$ - $\lambda$  grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi (SOC'lu).

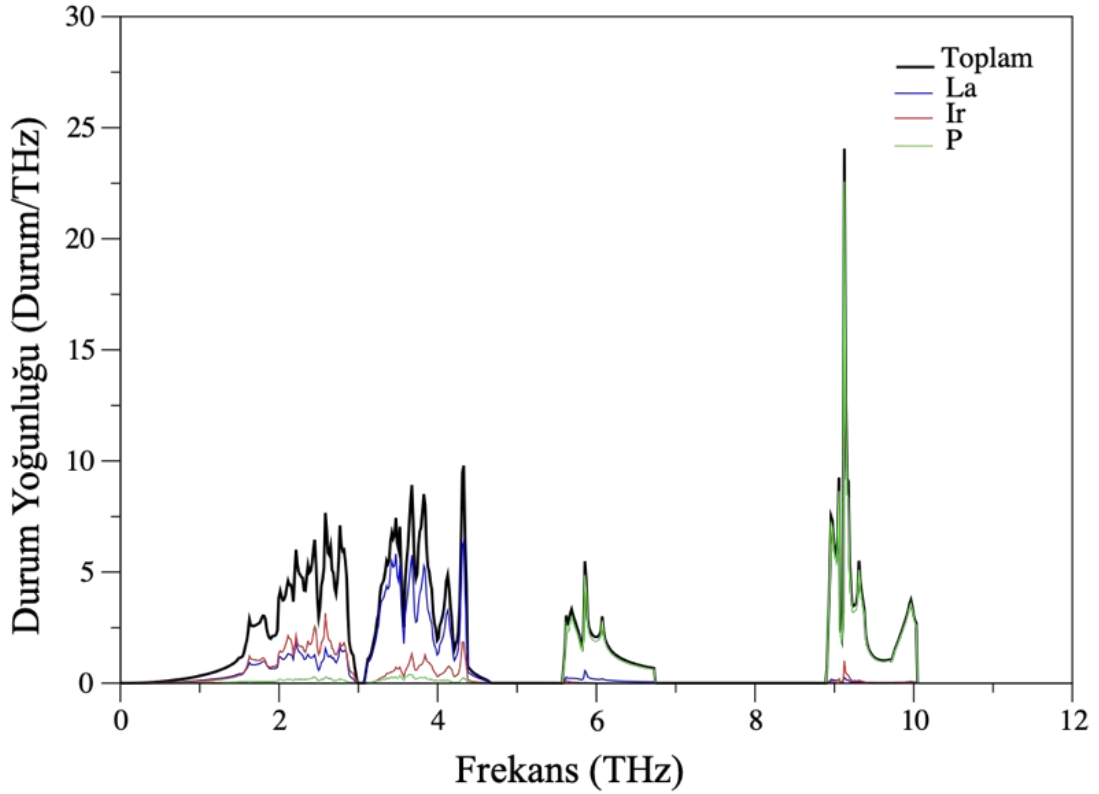
Şekil 3.21.'de LaXP'de X atomu Rh atomundan Ir atomuna geçtiğinde fonon spektrumunun ne olduğu gösterilmiştir. Bu malzeme için de SOC etkisi çok güçlü değildir fakat LaRhP ile kıyaslandığında bu etki daha belirgindir. Bu da Ir'nin Rh'a göre daha büyük olan kütesinden kaynaklanmaktadır çünkü daha önce de belirtildiği gibi SOC etkisi  $Z^4$  (Z:atom numarası) ile orantılıdır (Weissbluth, 1978). Sonuç olarak LaIrP'nin elektron-fonon etkileşimine SOC etkisinin az da olsa daha güçlü olması beklenir çünkü onun hem elektronik hem de fononik özellikleri SOC'dan LaRhP'ye göre daha fazla etkilenmiştir. Bu beklentinin doğru olup olmadığı elektron-fonon etkileşimi özellikleri incelenirken kesin olarak belirlenecektir. Tıpkı LaRhP'de olduğu gibi bu fonon spektrumu da üç bölgeden oluşmaktadır ve bu bölgeler LaRhP'deki ilgili bölgelerle aynı fonon dalı sayısına sahiptir. Frekans boşluklarının değeri sırasıyla 0,9 THz ve 2,2 THz'dir. Daha önce de belirtildiği gibi bu boşlukların kaynağı ilgili atomların kütlelerindeki farklılıklardır.



**Şekil 3.21.** LaIrP bileşiğinin hacim merkezli tetragonal Brillouin bölgesi simetri yönlerinde çizilen fonon spektrumu.

Şimdi LaIrP'deki fonon dallarının atomik titreşim kaynaklarını belirlemek için Şekil 3.22'de gösterilen fonon durum yoğunluğunu detaylı bir şekilde inceleyelim. Birinci bölge (0-4,7 THz) iki kısma bölünerek incelenmelidir. 3 THz'e kadar uzanan kısımda P atomuna göre daha ağır olan La ve Ir atomlarının titreşimleri kuvvetli bir şekilde hibritleşmektedir. Daha önce belirttiğimiz gibi düşük frekanslar elektron-fonon etkileşimine daha fazla katkı yapmaktadır, bunun sonucunda La-Ir atomlarının hibritleşmiş titreşimlerinin süperiletkenlikte önemli rol oynayacakları beklenir. Birinci bölgenin ikinci kısmında La atomlarının titreşimleri diğer atomların titreşimine göre daha baskındır. İkinci ve üçüncü bölge neredeyse tamamen P atomlarının titreşimleriyle domine edilmiştir.





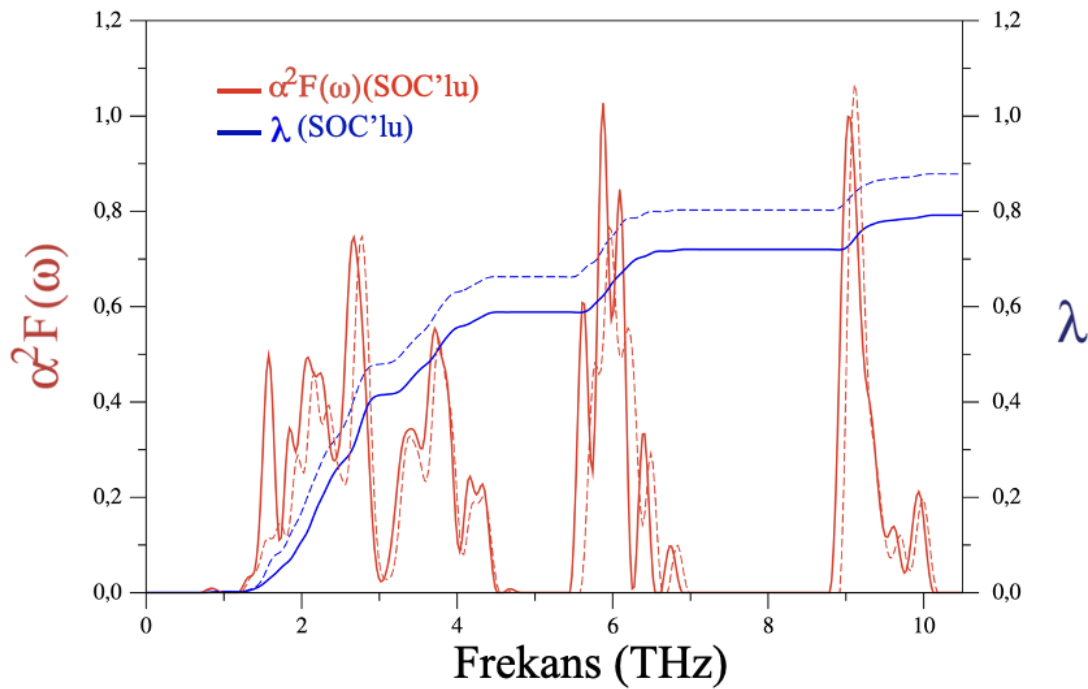
**Şekil 3.22.** LaIrP bileşiğinin toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları.

LaIrP için Eliashberg spektral fonksiyonu ( $\alpha^2F(\omega)$ ) ve ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi  $\lambda$ 'nın frekansla nasıl değiştiği Şekil 3.23.'te gösterilmiştir. Eliashberg spektral fonksiyonunun SOC'lu ve SOC'suz grafikleri karşılaştırıldığında LaRhP'ye göre SOC'nin hesaba katılması Eliashberg spektral fonksiyonunda kayda değer değişikliklere sebep olmaktadır. Bunun kaynağı yine Ir'nin Rh'a göre daha ağır olan kütesidir. SOC'nin hesaba katılması elektron-fonon etkileşimini bu bileşik için zayıflatmaktadır. Bu etkileşimin hesaba katılmasıyla toplam elektron-fonon etkileşimi parametresi 0,84'den 0,77'ye düşmektedir. Eliashberg spektral fonksiyonu daha detaylı bir şekilde incelendiğinde 0-3 THz arasında elektron-fonon etkileşimi parametresinin hızlı bir şekilde artmakta ve 0,45 (SOC'suz durum için 0,50) değerine ulaşmaktadır. Bu değerlerin her ikisi de yüzdelik olarak toplam elektron-fonon etkileşimine %60'lık katkıya tekabül eder. Bu büyük katkının sebebi bu frekans aralığındaki fonon modlarının La ve Ir atomlarının birlikte titreşiminden oluşmasına dayandırılabilir. Sonuç olarak bu 3 THz'lik frekans bölgesindeki fonon modları Cooper çiftlerinin oluşumuna kuvvetli bir şekilde aracılık etmektedir. Bu kuvvetli aracılık Fermi seviyesi civarındaki elektronik bantların ilgili atomların d-elektronları tarafından doldurulmasıdır.

LaIrP için süperiletkenlikte etkili olan fiziksel nicelikler Tablo 3.4’de gösterilmiştir. Tablo 3.4’te açık bir şekilde görülmektedir ki SOC’nin hesaba katılması  $\lambda$  ve  $T_c$  değerleri için deneyle uyumu güçlendirmektedir. Bu güçlendirme bu malzeme için SOC’un hesaba katılmasının önemini ortaya çıkarmaktadır. Bu tabloya göre SOC’un hesaba katılması fonon modlarını daha sert yaparak  $\omega_{ln}$ ’i artırmakta fakat sert fonon modları elektron-fonon etkileşimine negatif katkı yaptığından  $\lambda$ ’yı düşürmektedir.

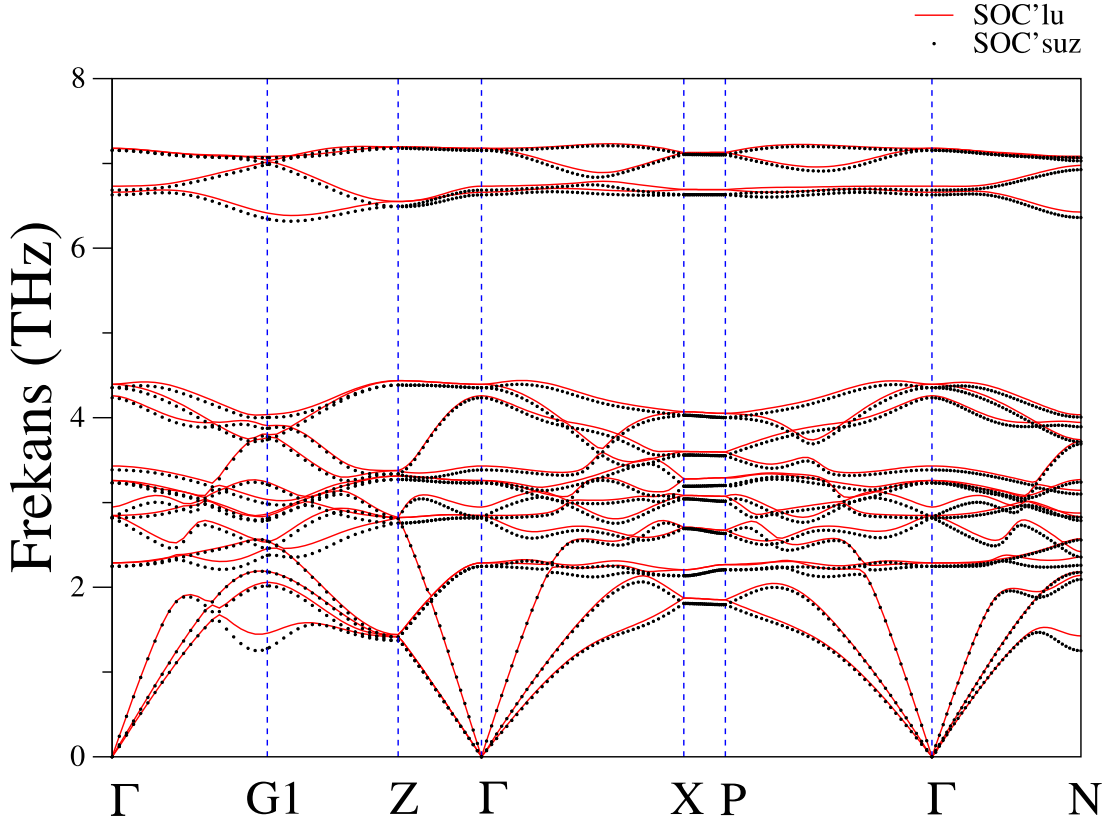
**Tablo 3.4.** LaIrP bileşiği için hesaplanan süperiletkenlik ile ilişkili niceliklerin değerleri ve literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılması.

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	$\lambda$	$\omega_{ln}$ (K)	$T_c$ (K)
<b>LaIrP (SOC’suz)</b>	4,33	0,84	152,794	6,524
<b>LaIrP (SOC’lu)</b>	4,26	0,77	160,929	5,503
Deneysel(Qi vd., 2014)	3,20	0,67	-	5,3



**Şekil 3.23.** LaIrP bileşiği için  $\alpha^2 F(\omega)$ - $\lambda$  grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi (kesikli çizgiler SOC’suz).

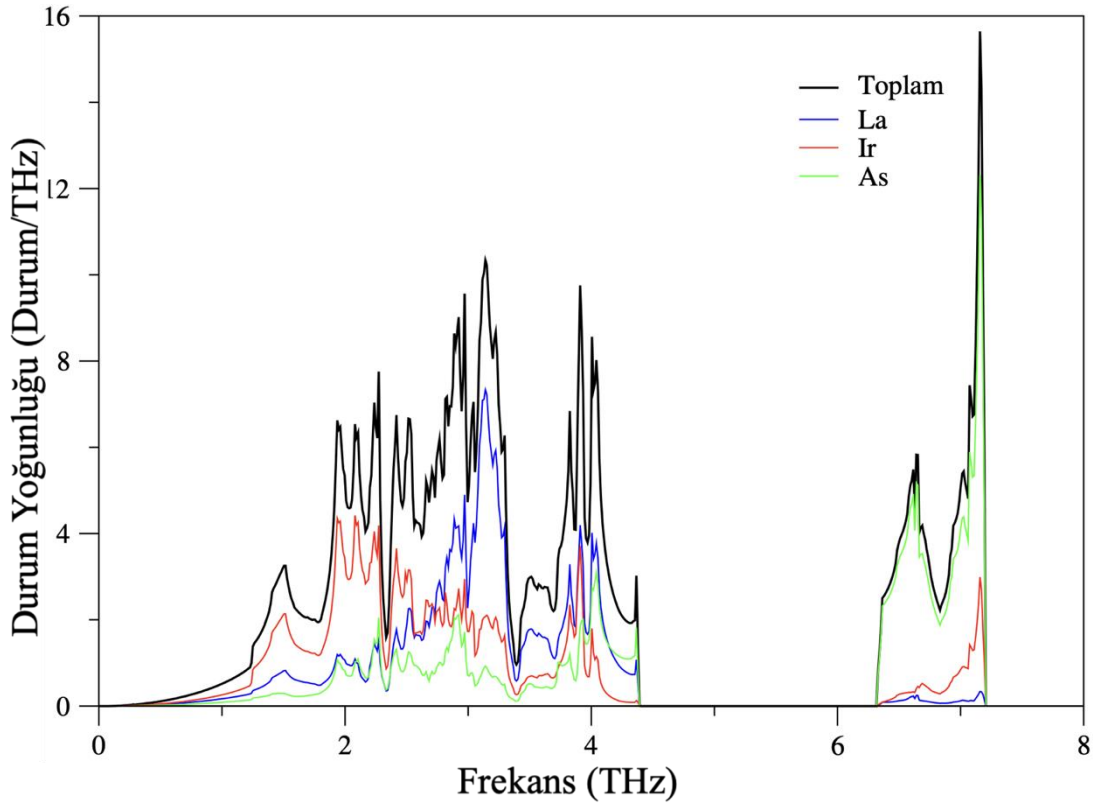
Şekil 3.24. LaIrAs'in fonon spektrumunu SOC'lu ve SOC'suz olarak birlikte göstermektedir. SOC'un hesaba katılması nerdeyse bütün fonon dallarının frekanslarını az da olsa artırmaktadır. Bu artış en düşük frekanslı fonon dalı için daha belirgindir. Fonon spektrumunun az da olsa SOC'un hesaba katılmasıyla sertleşmesi elektron-fonon etkileşimi özelliklerini de etkileyecektir. Bu sertleşme  $\omega_{ln}$  değerini artırırken  $\lambda$ 'ya negatif katkı yaparak değerini düşürecektir. Bu negatif etki denklem 2.52'deki  $1/\omega$  çarpanı ile kolayca açıklanabilir. Kısacası fonon spektrumunun analizi SOC'un hesaba katılmasının elektron-fonon etkileşimini az da olsa zayıflatacağını işaret etmektedir. Benzer gözlem LaIrP için de yapılmıştır. LaIrX''de X' elementinin P'den As'e yer değiştirmesi fonon spektrumunu etkilemektedir. Bu yer değiştirme sonucu daha önce üç bölge içeren fonon spektrumu şimdi iki bölgeden ibarettir. Bu bölgeler birbirlerinden 1,9 THz boşlukla ayrılmıştır. Üçü akustik olmak üzere ondört fonon dalı içeren birinci bölge 0 ile 4,4 THz arasında uzanmaktadır. Bünyesinde dört fonon dalı bulunduran ikinci bölge de 6,3 THz ile 7,2 THz arasındadır.



Şekil 3.24. LaIrAs bileşiğinin hacim merkezli tetragonal Brillouin bölgesi simetri yönlerinde çizilen fonon spektrumu.

Şimdi LaIrAs'deki fonon dallarının atomik titreşim kaynaklarını belirlemek için Şekil 3.25'de gösterilen fonon durum yoğunluğunu detaylı bir şekilde inceleyelim. Birinci

bölgeye bütün atomlar titreşimleriyle katkıda bulunmaktadırlar. Bu LaIrP için gördüğümüz resimden farklıdır çünkü bu bileşikte P atomlarının titreşimleri birinci bölgede hesaba katılmayacak kadar zayıftır. Fakat As atomlarının LaIrAs’de birinci bölgeye katkısı ihmal edilmeyecek kadar belirgindir. Bu farklılık As’in P’ye göre daha ağır olan kütesinden kaynaklanmaktadır. Birinci bölge incelendiğinde 2,7 THz’in altında Ir atomlarının titreşimlerinin baskın oldukları gözükmektedir bu da Ir’nin hem La’a hem de As’e göre daha ağır olan kütesinden kaynaklanır. İkinci bölgenin 2,7 THz ve 3,3 THz’lik kısmında La atomları baskınken bu bölgenin geri kalanında üç atomun titreşimlerinin kuvvetli bir hibritleşmesi görülmektedir. İkinci bölgede en hafif atom olan As’in titreşimleri beklendiği gibi diğer titreşimlere göre kayda değer bir biçimde baskındır.



**Şekil 3.25.** LaIrAs bileşiğinin toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları.

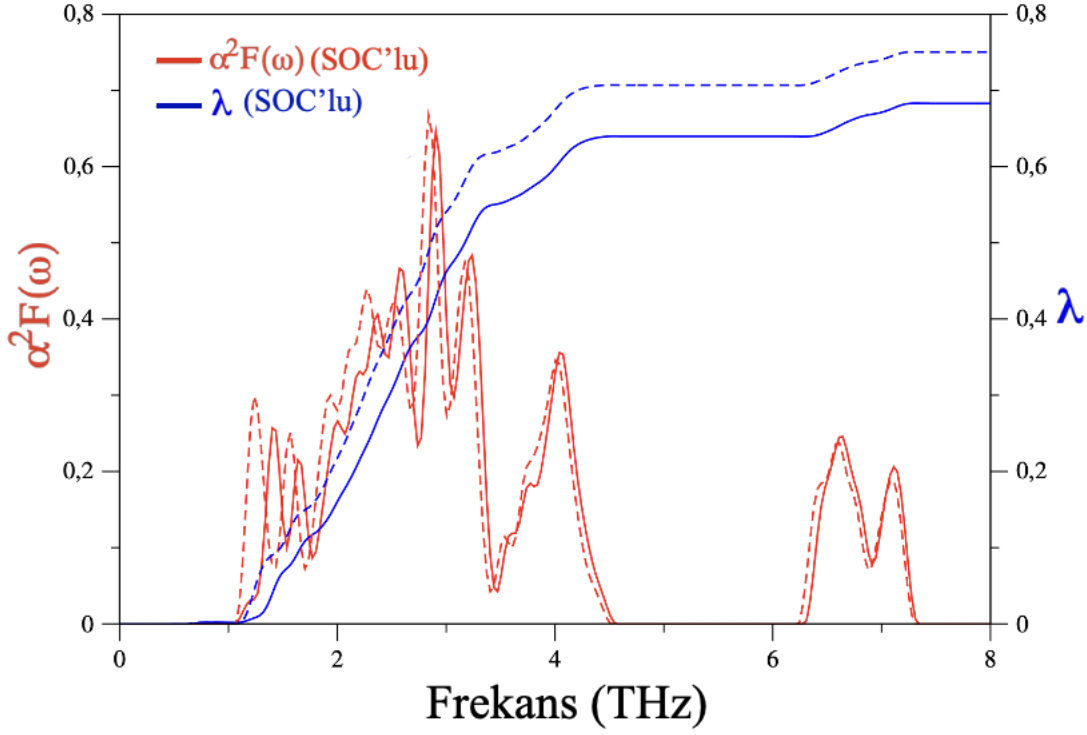
LaIrAs için Eliashberg spektral fonksiyonu ( $\alpha^2F(\omega)$ ) ve ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi  $\lambda$ 'nın frekansla nasıl değiştiği Şekil 3.26.'da gösterilmiştir. SOC'un hesaba katılması tıpkı LaIrP'de olduğu gibi Eliashberg spektral fonksiyonuna orta seviyede bir etki yaparak elektron-fonon etkileşim parametresini 0,75'den 0,68'e düşürmektedir. Ortalama elektron-fonon etkileşimi parametresinin frekansa bağlılığı

detaylı bir şekilde incelendiğinde frekansı 2,7 THz altında olan fonon dallarının bu parametreye %55 civarında katkı yaptıkları görülür. Bu en büyük katkı beklenen bir sonuçtur çünkü bu bölgedeki fonon modları Ir atomlarının titreşimlerinden kaynaklanmakta iken Fermi seviyesine yakın enerji bantları da bu atomların d-elektronlarının katkısı diğer elektronik bantların katkısına göre daha fazladır. La atomlarının 2,7 THz ile 3,3 THz arasında baskın olduklarını daha önce belirtmiştik. Bu frekans aralığındaki atomik titreşimlerin  $\lambda'$  ya katkısı %25 civarındadır. Bu da beklenen bir sonuçtur çünkü La atomlarının d-orbitalleri  $N(E_F)$ 'e ikinci büyük katkıyı yapmaktadırlar. Üç atomun hibrit titreşimlerini içeren birinci bölgenin 3,3 THz ile 4,4 THz arasında kalan kısmından  $\lambda'$  ya gelen katkı %15 civarındadır. Bu da As atomu titreşimlerinin de elektron-fonon etkileşiminde diğer atomlar kadar olmasa da önemli olduğunu işaret eder. Sonuç olarak ikinci bölgenin  $\lambda'$  ya katkısı %15 civarındadır. Bu bölgeden gelen katkının birinci bölgeden gelen katkıya göre oldukça düşük olması iki sebepten kaynaklanır: Birincisi bu bölgede sadece dört fonon dalının bulunması, ikincisi ise bu fonon dallarının frekanslarının yüksek olmasıdır.

LaIrAs için süperiletkenlikte etkili olan fiziksel nicelikler Tablo 3.5'de gösterilmiştir. Tıpkı LaIrP'de olduğu gibi SOC'un hesaba katılması hem  $\lambda$  hem de  $T_c$  için deneye uyumu kuvvetlendirmektedir. Bu tablo bizim fonon spektrumu analizimiz ile birebir örtüşmektedir. Daha önce söylediğimiz gibi fonon spektrumunun SOC ile sertleşmesi  $\omega_{ln}$ 'i artırmakta fakat  $\lambda$  değerini düşürmektedir. Bu olumludur çünkü  $T_c$  değerindeki düşüş deneysel değerle uyumunu pozitif yönde etkilemektedir.

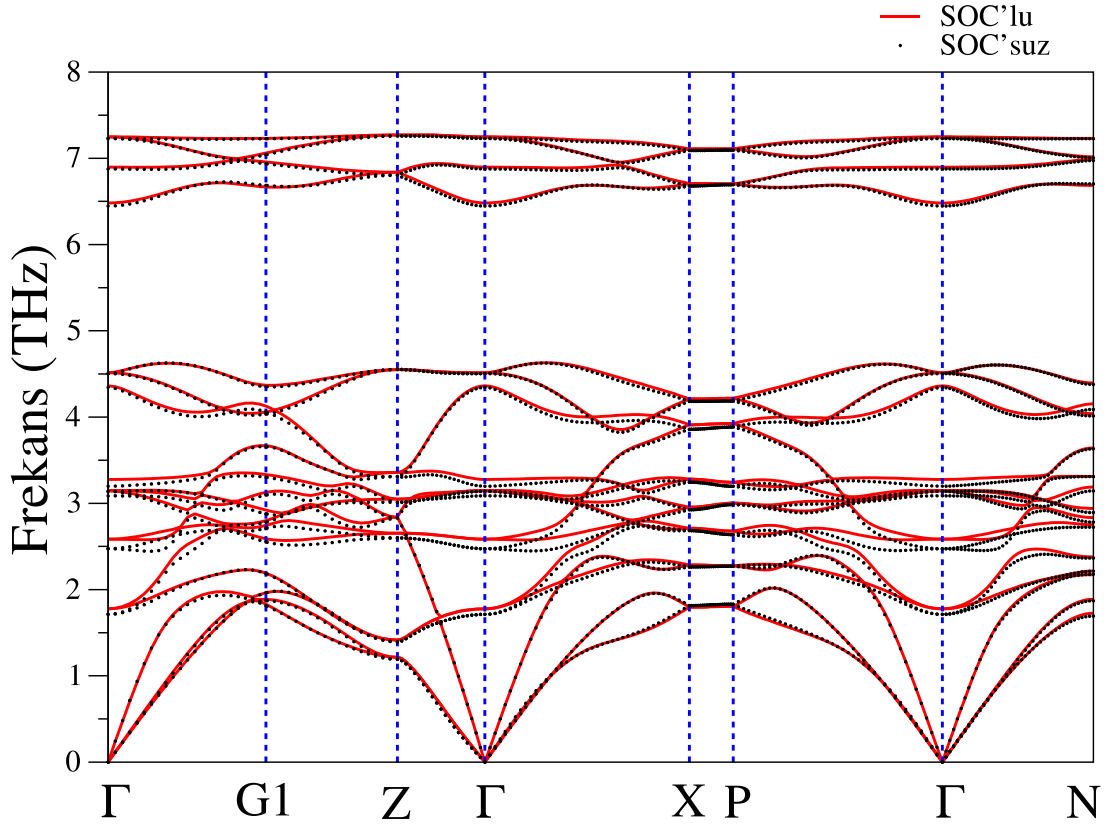
**Tablo 3.5.** LaIrAs bileşiği için hesaplanan süperiletkenlik ile ilişkili niceliklerin değerleri ve literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılması.

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	$\lambda$	$\omega_{ln}$ (K)	$T_c$ (K)
<b>SOC'suz</b>	3,99	0,75	118,165	3,815
<b>SOC'lu</b>	4,02	0,68	125,991	3,123
Deneysel(Qi vd., 2014)	3,74	0,58	-	3,1



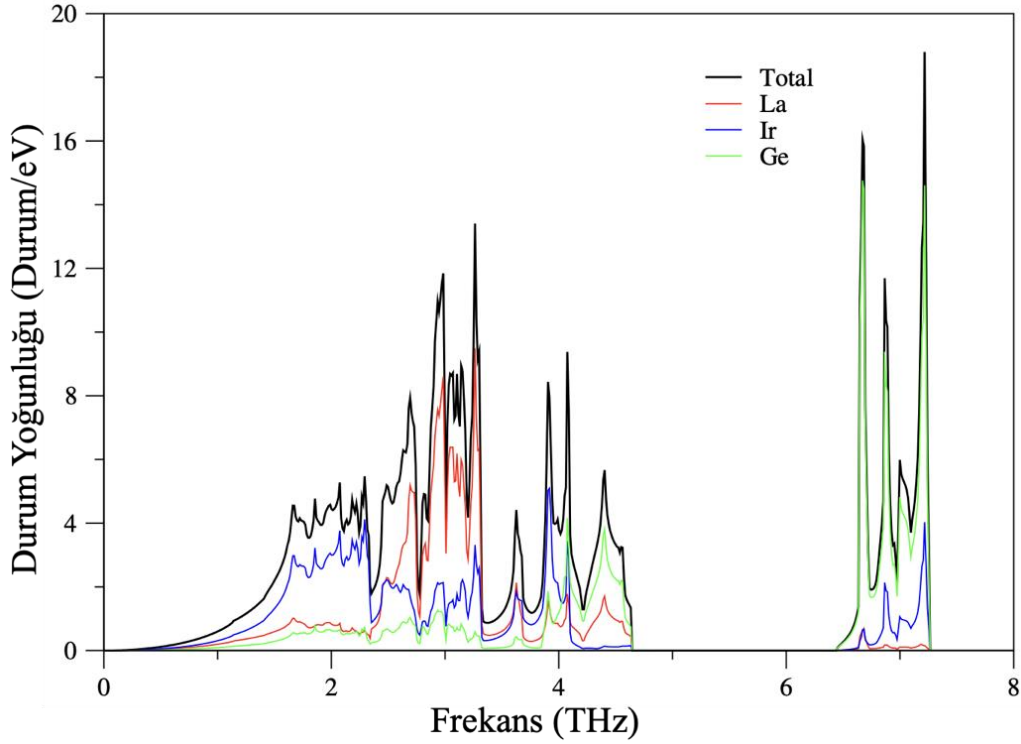
**Şekil 3.26.** LaIrAs bileşiği için  $\alpha^2 F(\omega)$ - $\lambda$  grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi.

Şekil 3.27. LaIrGe'in fonon spektrumunu SOC'lu ve SOC'suz göstermektedir. LaIrGe'nin fonon spektrumu LaIrAs'ninkiyle neredeyse birebir benzerdir. Bu benzerlik As ile Ge'un kütlelerinin neredeyse birbirlerine eşit olmasından kaynaklanmaktadır. LaIrAs için 1,9 THz olan boşluk bu bileşik için 1,8 THz'dir. Ayrıca birinci bölgenin genişliği As atomu Ge atomuyla yerdeğiştirdiğinde 4,4 THz'den sadece 0,2 THz artarak 4,6 THz'e çıkmıştır. LaIrAs için 6,3 THz ile 7,2 THz arasındaki ikinci bölge bu bileşikte 6,4 THz ile 7,2 THz arasındadır. Açıkça görüldüğü gibi Ge atomunun As atomuyla yerdeğiştirmesi fonon spektrumu genişliğini etkilememiştir. SOC'un fonon spektrumuna etkisi Şekil 3.27.'de görüldüğü gibi oldukça zayıftır. As atomunun Ge atomuyla yerdeğiştirmesi bu etkiyi zayıflatmıştır.



**Şekil 3.27.** LaIrGe bileşiğinin hacim merkezli tetragonal Brillouin bölgesi simetri yönlerinde çizilen fonon spektrumu.

Şimdi LaIrGe'deki fonon dallarının atomik titreşim kaynaklarını belirlemek için Şekil 3.28'de gösterilen fonon durum yoğunluğunu detaylı bir şekilde inceleyelim. Fonon spektrumlarının karşılaştırılmasından beklediğimiz gibi LaIrGe'nin fonon durum yoğunluğu LaIrAs'inkine oldukça benzemektedir. Birinci bölgenin ilk kısmında (2,3 THz'in altında) Ir atomik titreşimleri baskın iken ikinci kısmında (2,3 THz-3,3 THz) La atomik titreşimleri Ir atomik titreşimlerine göre daha baskındır. As titreşimlerinin baskın olduğu kısım ise 4,2 THz ile 4,6 THz arasındadır. İkinci bölgede beklenildiği gibi Ge atomlarının atomik titreşimleri diğer atomik titreşimlere göre oldukça baskındır.



**Şekil 3.28.** LaIrGe bileşiğinin toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları.

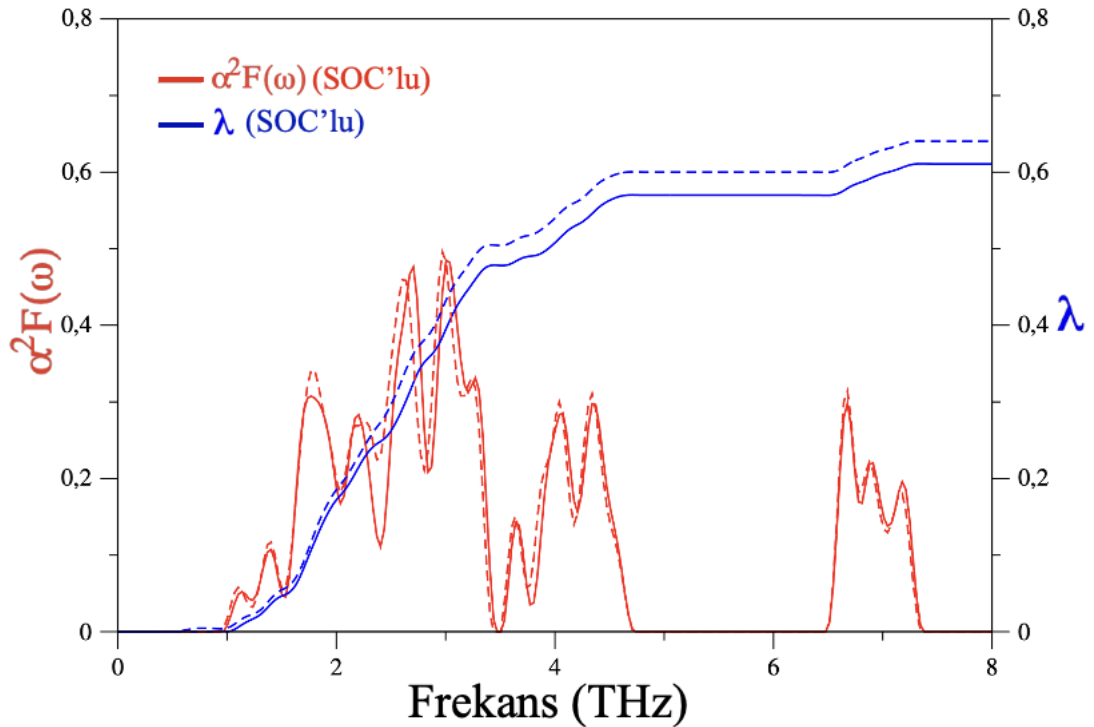
LaIrGe için Eliashberg spektral fonksiyonu ( $\alpha^2F(\omega)$ ) ve ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi  $\lambda$ 'nın frekansla nasıl değiştiği Şekil 3.29.'da gösterilmiştir. Tıpkı fonon spektrumunda olduğu gibi SOC'un hesaba katılması Eliashberg spektral fonksiyonununda çok küçük değişikliklere sebep olmaktadır. Bu küçük değişikliklerin sonucunda elektron-fonon etkileşimi parametresi 0,64'ten 0,61 değerine düşmektedir. İkinci elementi Ir olan bütün bileşiklerde SOC'un hesaba katılması elektron-fonon etkileşimini zayıflatmıştır. Ortalama elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansa bağımlılığı incelendiğinde birinci bölgenin ilk kısmından (2,3 THz'in altı)  $\lambda$ 'ya gelen katkının %40 civarında olduğu görülmektedir. Bu kaydadeğer katkı bu kısımdaki atomik titreşimlerde Ir atomlarının baskın olması ve ayrıca onların d-elektronlarının  $N(E_F)$ 'e en büyük katkıyı yapmalarından kaynaklanmaktadır. Birinci bölgenin 2,3 THz- 3,3 THz kısmından  $\lambda$ 'ya gelen katkı %30 civarındadır. Bu kısımda La atomlarının baskın olduğunu ve onların d-elektronlarının  $N(E_F)$ 'e en büyük ikinci katkıyı yaptıklarını söylemek bu katkıyı açıklar. Geriye kalan yüksek frekanslardan gelen katkı %30 civarındadır. Bu katkı da denklem 2.52'deki  $1/\omega$  terimi ile açıklanabilir.



LaIrGe için süperiletkenlikte etkili olan fiziksel nicelikler Tablo 3.6’de gösterilmiştir. Tıpkı LaIrAs’de olduğu gibi SOC’un hesaba katılması  $\omega_{ln}$  değerini artırırken daha önce bahsettiğimiz sebepten dolayı  $\lambda$  değerini düşürmüştür. Hem SOC’lu hem SOC’suz hesaplanan  $T_c$  değerleri deneysel değerden düşüktür. Fakat deneysel çalışmanın çok eski olduğu hesaba katılırsa bu teorik çalışma bu bileşik için yeni deneysel çalışmaların gerekliliğini ortaya koymaktadır.

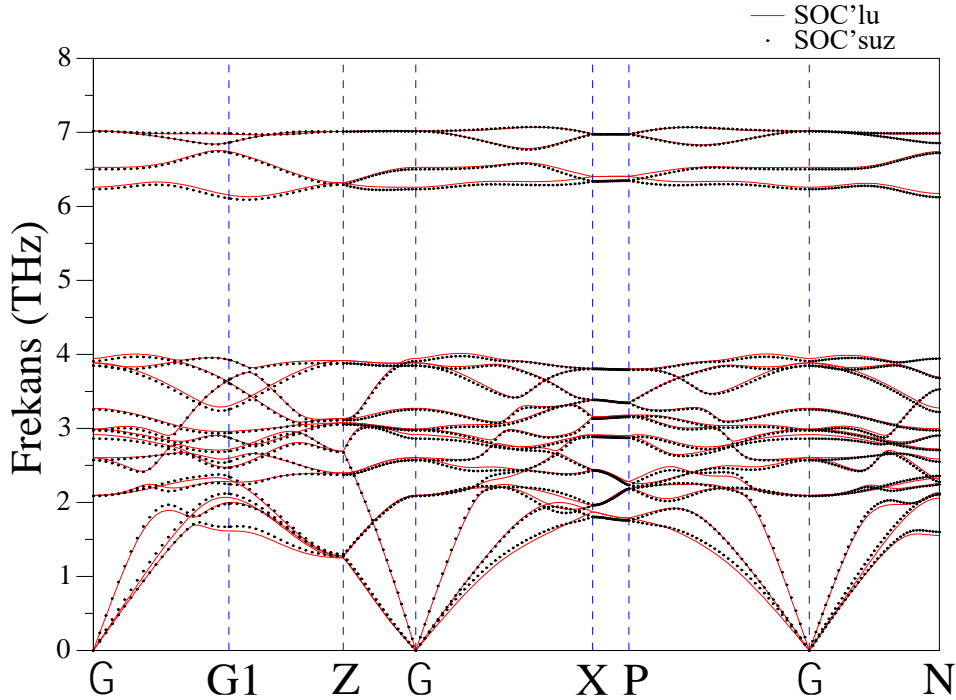
**Tablo 3.6.** LaIrGe bileşiği için hesaplanan süperiletkenlik ile ilişkili niceliklerin değerleri ve literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılması.

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	$\lambda$	$\omega_{ln}$ (K)	$T_c$ (K)
<b>SOC’suz</b>	4,38	0,64	124,245	2,511
<b>SOC’lu</b>	4,35	0,61	127,209	2,182
Deneysel(Evers vd., 1984)	-	-	-	4,5



**Şekil 3.29.** LaIrGe bileşiği için  $\alpha^2 F(\omega)$ - $\lambda$  grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi (kesikli çizgiler SOC’suz).

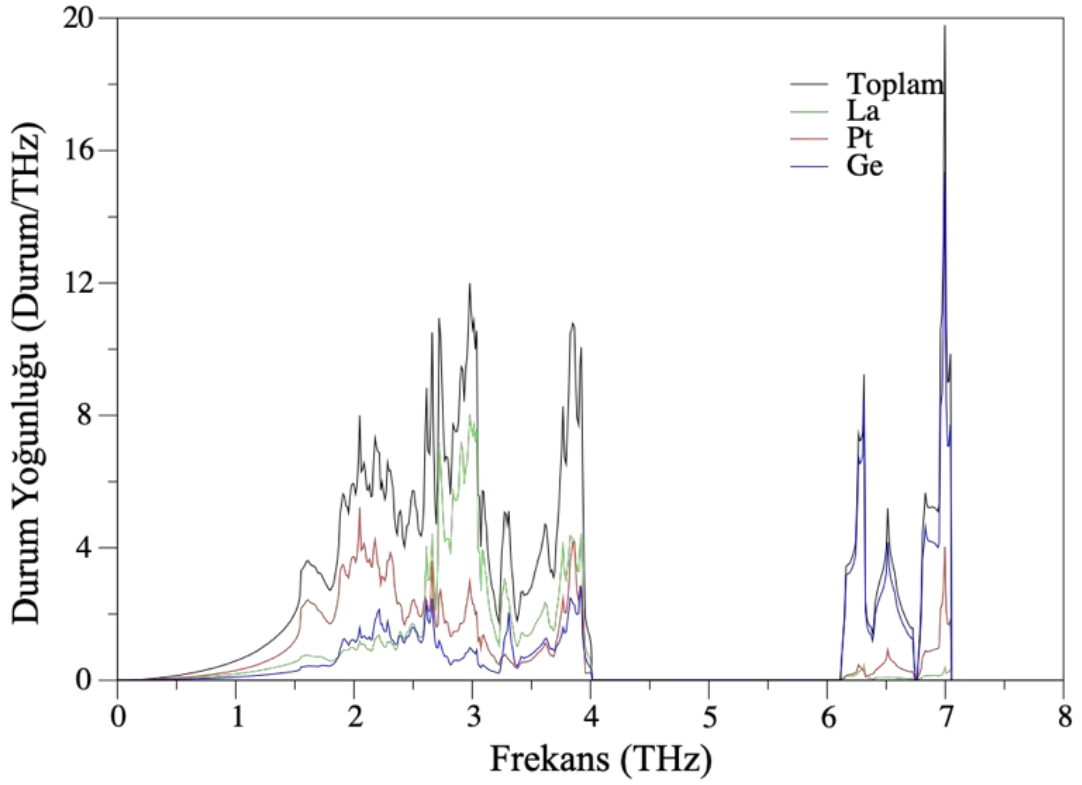
LaPtGe'nin hesaplanmış fonon spektrumu, x-ekseni hacim merkezli tetragonal kristal yapının Brillouin bölgesindeki yüksek simetri eksenleri olmak üzere Şekil 3.30.'de gösterilmektedir. Bu fonon spektrumu Şekil 3.27.'deki LaIrGe fonon spektrumuyla neredeyse birebir benzerdir. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü Pt'nin kütlesi neredeyse Ir'nin kütlesine eşittir. Bu da iki fonon spektrumunda fonon dallarının dispersiyonunda ve frekanslarında önemli değişikliklere yol açmamaktadır. Tıpkı LaIrGe'de olduğu gibi SOC'un etkisi oldukça zayıftır. SOC'un hesaba katılmasıyla bazı fonon dallarının frekansları ihmal edilecek kadar artmış veya azalmıştır. Tıpkı LaIrGe'de olduğu gibi fonon spektrumu iki bölgeye ayrılmıştır. Bölgeler arasındaki boşluğun frekansı 2,1 THz olup LaIrGe için hesaplanan boşluktan 0,3 THz fazladır. Bu küçük fazlalık Pt'nin kütlesinin az da olsa Ir'nin kütlesinden büyük olmasından kaynaklanır. Üç tane akustik ve onbir tane optik fonon dalı içeren birinci bölge 4,0 THz'e kadar uzanırken dört tane optik dal içeren ikinci bölge 6,1 THz ile 7,1 THz arasında yer almaktadır. Bu fonon spektrumunun genişliği LaIrGe fonon spektrumunun genişliğinden sadece 0,1 THz fazladır. Bu iki atomun yakın kütlelerinden dolayı beklenen bir sonuçtur.



**Şekil 3.30.** LaPtGe bileşiğinin hacim merkezli tetragonal Brillouin bölgesi simetri yönlerinde çizilen fonon spektrumu.

LaPtGe'nin fonon dallarının kaynağını daha detaylı açıklamak için Şekil 3.31.'de hesaplanan toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği verilmiştir. Birinci bölgedeki durum yoğunluğu özelliklerine bütün atomlardan kayda değer katkılar gelmektedir.

Özel olarak en ağır element olan Pt birinci bölgenin 2,5 THz'e kadar olan kısmında baskındır. Bu da bize Pt titreşimlerinin akustik modlar ve düşük frekanslı modlar için oldukça önemli olduğunu söyler. La kaynaklı titreşimler ise 2,5 THz ile 3,4 THz arasında baskındır. Birinci bölgenin son kısmında La, Pt ve Ge titreşimleri neredeyse eşit ağırlıkla hibritleşmektedir. En hafif kütleyle sahip olan Ge atomunun titreşimi tüm bölgelerde ihmal edilemeyecek derecede mevcuttur. Ancak hafif kütlelerinden dolayı beklendiği gibi Ge'dan gelen katkı ikinci bölgede oldukça güçlüdür. Bu bölge neredeyse tamamen Ge atomlarının titreşimlerini içermektedir. Pt'nin kütlelerinin La'dan fazla olmasına rağmen ikinci bölgede Pt titreşimleri La titreşimlerine göre daha baskındır. Bunun nedeni Pt ile Ge arasındaki kuvvetli bağıdır.



**Şekil 3.31.** LaPtGe bileşiğinin toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları.

Şekil 3.32.'de LaPtGe'nin Eliashberg spektral fonksiyonu  $\alpha^2F(\omega)$  ve ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi  $\lambda$ 'nın frekansa göre değişimi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi SOC'un hesaba katılması Eliashberg spektral fonksiyonunda küçük değişikliklere sebep olmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü bu malzemenin hem elektronik yapısı hem de fonon spektrumu zayıf bir şekilde SOC'dan etkilenmiştir. SOC'un hesaba katılması  $\lambda$ 'nın değerini 0,705'ten 0,675'e (yaklaşık %4) azaltır. Benzer sonuç LaIrGe için de elde edilmiştir. Şimdi ortalama elektron-fonon

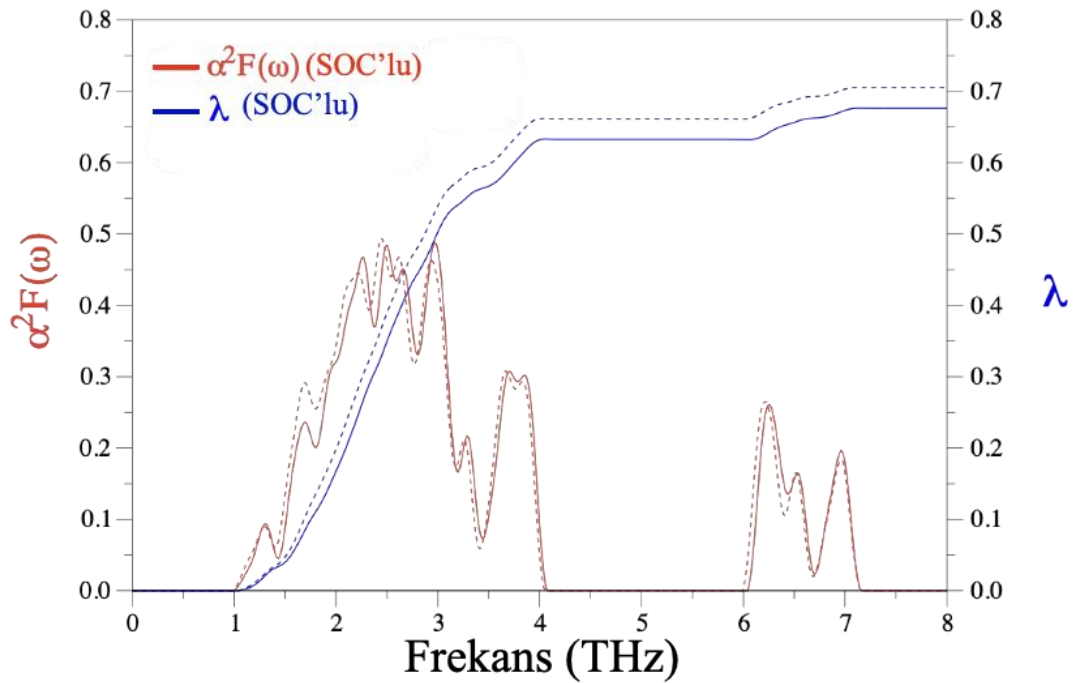
etkileşim parametresinin frekans bağımlılığı ile fonon durum yoğunluğunu karşılaştırarak fonon modlarının ortalama elektron-fonon etkileşim parametresine katkısını belirleyelim. Şekil 3.32'den görüldüğü gibi LaPtGe için  $\lambda$ 'nın değeri birinci bölgede artan frekansla hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu da birinci bölgedeki fonon modlarının güçlü bir şekilde elektronların çiftleşmesine sebep olduklarına işaret eder. Daha dikkatli bir inceleme yapıldığında frekansı 2,5 THz'in altında olan fonon modlarının  $\lambda$ 'nın değerinin %52'sini oluşturdukları gözlenir. Bu küçük frekans bölgesinden gelen büyük katkı denklem 2.52'deki  $\frac{1}{\omega}$  faktörü ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca elektron ve fonon durum yoğunlukları incelendiğinde bu kısımdaki fonon modlarına en büyük katkı d-elektronlarıyla  $N(E_F)$ 'i şekillendiren Pt atomlarından gelir. Birinci bölgenin geri kalan kısmındaki titreşimler  $\lambda$ 'nın %41'ini oluştururlar. Böylece birinci bölgeden gelen toplam katkı %93 (0,63) olur. İkinci bölgenin katkısı böylece %7 civarındadır. Bu da bize Ge atomu titreşimlerinin La ve Pt atomik titreşimlerine göre elektron saçılmalarına daha zayıf katıldıklarını gösterir.

Süperiletkenlik ile ilgili fiziksel nicelikler için hesaplanan değerler ve literatürdeki mevcut deneysel veriler Tablo 3.7.'de birlikte verilmiştir. Hesaplanmış değerler ile deneysel değerler ile uyum içindedir. SOC'un hesaba katılması LaPtGe için  $N(E_F)$  ve  $\lambda$  değerlerini sırasıyla %2 ve %4 düşürmekte iken  $\omega_{ln}$  değerini %1 civarında artırmaktadır. Hem  $N(E_F)$  hem de  $\lambda$  değerlerinin azalması süperiletkenliğe geçiş sıcaklığına negatif katkı yaptığından  $T_c$  değeri %9 azalarak 3,230 K'den 2,922 K'e düşmektedir. En son değer yakın zamanda elde edilen deneysel sonuç 3,05 K ile iyi bir uyum içindedir.

Şimdi LaPtGe ve LaIrGe için elde edilen sonuçların karşılaştırılması önemli olacaktır. Böylece X atomunun Ir'den Pt'ye değişmesinin elektron-fonon etkileşimine etkisi belirlenecektir. Bu atomik yerdeğiştirme  $N(E_F)$  değerini 4,35 durum/eV'dan 4,64 durum/eV'a  $\lambda$  değerini ise 0,61'den 0,68'e çıkartmaktadır. Daha önce de bahsettiğimiz gibi hem  $N(E_F)$ 'deki hem de  $\lambda$ 'daki artışlar  $T_c$  sıcaklığının yükselmesine neden olacaktır. Sonuç olarak bu atomik yerdeğiştirme  $T_c$  sıcaklığını 2,182 K'den 2,922 K'e %34 artırmıştır. Kısacası bu atomik yerdeğiştirme elektron-fonon etkileşimini güçlendirmektedir.

**Tablo 3.7.** LaPtGe bileşiği için hesaplanan süperiletkenlik ile ilişkili niceliklerin değerleri ve literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılması.

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	$\lambda$	$\omega_{ln}$ (K)	$T_c$ (K)
<b>LaPtGe</b>				
(SOC'suz)(H. Y. Uzunok vd., 2020a)	4,72	0,71	118,689	3,230
<b>LaPtGe</b>				
(SOC'lu)(H. Y. Uzunok vd., 2020a)	4,64	0,68	121,738	2,922
Deneysel(Sajilesh vd., 2018)	6,34	0,67	-	3,05
Deneysel(Evers vd., 1984)	-	-	-	3,40



**Şekil 3.32.** LaPtGe bileşiği için  $\alpha^2 F(\omega)$ - $\lambda$  grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi (kesikli çizgiler SOC'suz).



#### 4. KRİTİK DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışmasında LaPtSi-tipi yapıda kristalleşen LaRhP, LaRhAs, LaIrP, LaIrAs, LaIrGe ve LaPtGe bileşiklerinin yapısal, elektronik ve süperiletkenlik özelliklerinin detaylı bir şekilde incelendi. Hesaplamalarda DFT'nin LDA ve *ab-initio* düzlem dalga pseudopotansiyel metotları kullanıldı. İlk olarak  $LaXX'$  ( $X = Rh, Ir, Pt; X' = P, As, Ge$ ) bileşiklerinin yapısal özelliklerinin hesabıyla başlanarak toplam enerji hesaplamaları yapılmış ve basıncın sıfır olduğu kararlı durumda hacim, örgü parametreleri ve iç parametrelerin sonuçları her bir bileşik için elde edilmiştir. Elde edilen hacim-enerji ilişkisi kullanılarak bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi değerleri her bir malzeme için sunulmuştur. Kristal örgü parametreleri için elde ettiğimiz sonuçlar literatürdeki deneysel sonuçlarla genel olarak çok iyi bir uyum göstermektedir. Bu da bir sonraki adım olan elektronik özelliklerin incelenmesine bir altyapı oluşturmuştur.

Elektronik yapı özellikleri için skaler rölativistik hesaplamadan elde edilen SOC'suz hesaplamalar ile tam rölativistik hesaplamadan elde edilen SOC'lu hesaplar birlikte yapılarak eğer varsa spin-orbit etkileşiminin etkisi vurgulanmıştır. SOC,  $Z^4$  ( $Z$ :atom numarası) ile orantılı olduğundan LaRhP ve LaRhAs üzerindeki spin-orbit etkisi LaIrP, LaIrAs, LaIrGe ve LaPtGe'ye göre daha düşük bulunmuştur. Bunun nedeni Rh atomunun kütlelerinin Ir atomuna ve Pt atomuna göre daha hafif kütleli olmasıdır. İncelenen bileşikler için Fermi enerji seviyesi civarında SOC'un neden olduğu ayrışmalar oldukça küçük bir enerji farklılığına neden olmakta, bu da SOC'un oldukça düşük bir etkisi olduğunu göstermektedir. LaPtSi yapıda kristalleşen  $LaXX'$  ( $X = Rh, Ir, Pt; X' = P, As, Ge$ ) bileşikleri için Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu  $N(E_F)$ 'e en büyük katkılar La atomunun d orbitali ve  $X(Rh, Ir, Pt)$  atomunun d orbitalinden gelmektedir. Bu da incelenen bütün bileşiklerde elektronik yapının d-karakterine sahip olduğuna işaret etmektedir.

Süperiletkenlik özelliklerin anlaşılması için elektronik özelliklerin yanı sıra elektron-fonon etkileşiminin de incelenmesi gerekmektedir. Lineer tepki metodu kullanılarak tez kapsamında incelenmiş olan bileşiklerin fonon özellikleri de araştırıldı. İncelenen tüm bileşiklerin fonon spektrumlarında negatif frekanslar gözlenmedi bu da tüm

bileşiklerin LaPtSi kristal yapıda dinamik olarak kararlı olduğunu belirler. Tıpkı elektronik yapıda olduğu gibi Rh içeren süperiletkenlerin fonon spektrumlarında spin-orbit etkisi oldukça zayıftır. Hatta LaRhP için SOC ve SOC'suz hesaplanan fonon spektrumları birbirleriyle birebir örtüşmektedir. Fakat Ir içeren bileşiklerde zayıf da olsa bir SOC etkisi fonon spektrumları için gözlenmiştir. Bu da daha önce belirttiğimiz gibi Ir'nin Rh'a göre daha ağır olan kütesinden kaynaklanmaktadır.

Bu tezin asıl amacı incelenen bileşiklerin elektron-fonon etkileşimi özelliklerini ilk defa olarak ortaya çıkarmaktır. Bu amaca ulaşmak için Migdal-Eliashberg teorisi kullanılmıştır. Bu teori için gerekli olan elektronik ve fonon sonuçları yoğunluk fonksiyonel teorisi ve lineer tepki metodu kullanılarak elde edilmiştir. Bu tezin ana aktörü Eliashberg spektral fonksiyonudur. Bu fonksiyon bünyesinde hem elektronik hem de fononik özellikleri barındırdığından elektron-fonon etkileşimi parametresinin güvenilir bir şekilde elde edilmesine olanak verir. Tüm bileşikler için Eliashberg spektral fonksiyonu ile fonon durum yoğunluğu karşılaştırıldığında akustik ve düşük frekanslı optik modlarının elektron fonon etkileşimine en güçlü katkıyı yaptığı gözlenmiştir. Ayrıca, incelenen tüm malzemeler için SOC'un Eliashberg spektral fonksiyona etkisi araştırılmıştır. Ir ve Pt içeren bileşiklerde gözle görülebilir bir etki olmasına rağmen Rh içeren bileşiklerde neredeyse hiçbir etki yoktur. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü Rh içeren bileşiklerin hem elektronik hem fononik yapısı oldukça zayıf bir şekilde SOC'un hesaba katılmasından etkilenmişlerdir. Eliashberg spektral fonksiyonu integral edilerek elektron-fonon etkileşiminin şiddetini belirleyen elektron-fonon etkileşimi parametresi bütün incelenen bileşikler için elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler birbirleriyle kıyaslandığında LaIrP'de elektron-fonon etkileşiminin en güçlü olduğu bulunmuştur. Bu da onun süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı değerinin (5,503 K) en yüksek olmasını sağlamıştır. Bu değer deneysel değer olan 5,3 K'e neredeyse eşittir. Bu mükemmel uyum bu tezde kullanılan teorilerin başarısını desteklemektedir. Bu mükemmel uyuma ek olarak LaRhP, LaPtGe ve LaIrAs için hesaplanan  $T_c$  değerleri 2,476 K, 2,922 K ve 3,123 K deneysel değerler olan 2,500 K, 3,05 K ve 3,1 K ile memnun edici derecede uyumludurlar. Fakat LaRhAs için literatürde herhangi bir deneysel değerle karşılaşılmamıştır. Umarız bizim teorik çalışmamız bu bileşik üzerine yapılacak deneysel çalışmalarını tetikler. LaIrGe için hesaplanan  $T_c$  değeri 2,182 K deneysel değer olan 4,5 K'den düşüktür. Diğer bileşikler



için mükemmel bir uyum gözlenirken bu bileşik için elde edilen zayıf uyum bize göre yeni deneysel çalışmaların LaIrGe üzerine yapılmasını zorunlu hale getirmektedir.

Genel olarak SOC'un hesaplara katılması elektron-fonon etkileşim şiddetini zayıflatmakta bu da  $T_c$  değerinin düşmesine yol açmaktadır. Fakat  $T_c$  değerindeki düşmeler deneyle uyumu daha iyi hale getirmektedir. Bu da SOC'un hesaba katılmasının pozitif katkı yaptığını doğrulamaktadır. Sonuç olarak bu teorik çalışmanın gelecekteki teorik ve deneysel çalışmalara ışık tutacağını düşünüyoruz.



## KAYNAKLAR

- Anderson, P. W. (1972). More Is Different. *Science*, 177(4047), 393-396.  
<https://doi.org/10.1126/science.177.4047.393>
- Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (2011). *Solid State Physics*. Cengage Learning.  
[https://books.google.nl/books?id=x\\_s\\_YAAACAAJ](https://books.google.nl/books?id=x_s_YAAACAAJ)
- Bardeen, J., Cooper, L. N., & Schrieffer, J. R. (1957). Theory of Superconductivity. *Physical Review*, 108(5), 1175-1204.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175>
- Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098-3100.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- Blundell, S. J. (2009). *Superconductivity*. Oxford University Press.  
<https://doi.org/10.1093/actrade/9780199540907.001.0001>
- Bransden, B., & Joachain, C. (2003). *Physics of atoms and molecules*. Prentice Hall.
- Braun, H. F. (1984). Superconductivity in ternary rare earth-transition metal silicides: A critical review. *Journal of the Less Common Metals*, 100, 105-124.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90057-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90057-2)
- Cailletet, L. (1885). The Liquefaction of Oxygen. *Science*, ns-6(128), 51-52.  
<https://doi.org/10.1126/science.ns-6.128.51>
- Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P., & Yang, W. (2012). Challenges for Density Functional Theory. *Chemical Reviews*, 112(1), 289-320.  
<https://doi.org/10.1021/cr200107z>
- Corso, A. D., & Conte, A. M. (2005). Spin-orbit coupling with ultrasoft pseudopotentials: Application to Au and Pt. *Physical Review B*, 71(11), 115106.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.115106>
- Dirac, P. A. M. (1930). Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3), 376-385. [https://doi.org/DOI: 10.1017/S0305004100016108](https://doi.org/DOI:10.1017/S0305004100016108)
- Egorov, V. V. (1998). Electron transfer in thin organic films: Failure of the Born-Oppenheimer and Franck-Condon approximations, and collective phenomena. *Materials Science and Engineering: C*, 5(3), 321-326.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(97\)00069-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0928-4931(97)00069-6)
- Eliashberg, G. M. (1960). Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Sov. Phys. JETP*, 11(3), 696-702.
- Evers, J., Oehlinger, G., Weiss, A., & Probst, C. (1984). Superconductivity of LaPtSi and LaPtGe. *Solid State Communications*, 50(1), 61-62.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90060-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90060-7)

- Faraday, M., & Davy, H. (1823). On Fluid Chlorine. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 113, 160-165. <http://www.jstor.org/stable/107645>
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Buongiorno Nardelli, M., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Colonna, N., Carnimeo, I., Dal Corso, A., De Gironcoli, S., Delugas, P., Distasio, R. A., Ferretti, A., Floris, A., Fratesi, G., ... Baroni, S. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics Condensed Matter*, 29(46). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., ... Wentzcovitch, R. M. (2009a). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., ... Wentzcovitch, R. M. (2009b). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- Herring, C. (1940). A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. *Physical Review*, 57(12), 1169-1177. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.57.1169>
- Hochstuhl, D., Hinz, C. M., & Bonitz, M. (2014). Time-dependent multiconfiguration methods for the numerical simulation of photoionization processes of many-electron atoms. *The European Physical Journal Special Topics*, 223(2), 177-336. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2014-02092-3>
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864-B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Hu, S.-Q., Liu, X.-B., Chen, D.-Q., Lian, C., Wang, E.-G., & Meng, S. (2022). Nonadiabatic electron-phonon coupling and its effects on superconductivity. *Physical Review B*, 105(22), 224311. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.224311>
- K. P., S., Singh, D., Hillier, A. D., & Singh, R. P. (2020). Probing nodeless superconductivity in LaMSi (M=Ni, Pt) using muon-spin rotation and relaxation. *Physical Review B*, 102(9), 94515. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.094515>
- Karaca, E. (2017). Hacim Merkezli Tetragonal Yapılarda Süperiletkenliğin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Kullanılarak İncelenmesi [Doktora Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- Kholil, M. I., & Bhuiyan, M. T. H. (2020). Electronic, elastic, vibrational and superconducting properties of a ternary superconductors LaIrP (P = P, As): Insights from DFT. *Solid State Communications*, 322, 114053. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.114053>

- Khossossi, N. (2021). *Unifying Energy Harvesting through Ultrathin Nanomaterials Modelling: From Fundamentals to Applications*. Uppsala University.
- Kneidinger, F., Michor, H., Sidorenko, A., Bauer, E., Zeiringer, I., Rogl, P., Blaschanner, C., Reith, D., & Podloucky, R. (2013a). Synthesis, characterization, electronic structure, and phonon properties of the noncentrosymmetric superconductor LaPtSi. *Physical Review B*, 88(10), 104508. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.104508>
- Kneidinger, F., Michor, H., Sidorenko, A., Bauer, E., Zeiringer, I., Rogl, P., Blaschanner, C., Reith, D., & Podloucky, R. (2013b). Synthesis, characterization, electronic structure, and phonon properties of the noncentrosymmetric superconductor LaPtSi. *Physical Review B*, 88(10), 104508. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.104508>
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965a). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965b). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Lieb, E. H. (1981). Thomas-fermi and related theories of atoms and molecules. *Reviews of Modern Physics*, 53(4), 603-641. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.53.603>
- Lieb, E. H., & Simon, B. (1973). Thomas-Fermi Theory Revisited. *Physical Review Letters*, 31(11), 681-683. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.31.681>
- Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511805769>
- Matricon, J., Waysand, G., & Glashauser, C. (2003). The Cold Wars: A History of Superconductivity. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:122191673>
- Mayoh, D. A., Barker, J. A. T., Singh, R. P., Balakrishnan, G., Paul, D. McK., & Lees, M. R. (2017). Superconducting and normal-state properties of the noncentrosymmetric superconductor Re<sub>6</sub>Zr. *Physical Review B*, 96(6), 64521. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.064521>
- Mazin, I. I., Johannes, M. D., Boeri, L., Koepf, K., & Singh, D. J. (2008). Problems with reconciling density functional theory calculations with experiment in ferropnictides. *Physical Review B*, 78(8), 85104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.085104>
- McGee, T. D. (1988). *Principles and Methods of Temperature Measurement* (0471627674 bs). Wiley-Interscience.
- Meissner, W., & Ochsenfeld, R. (1933). Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, 21(44), 787-788. <https://doi.org/10.1007/BF01504252>
- Mejía-Rodríguez, D., Huang, X., del Campo, J. M., & Köster, A. M. (2015). Hybrid Functionals with Variationally Fitted Exact Exchange (ss. 41-67). <https://doi.org/10.1016/bs.aiq.2015.03.009>

- Migdal, A. B. (1958). Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. *Sov. Phys. JETP*, 7(6), 996-1001.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188-5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- Murnaghan, F. D. (1944). The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244-247. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>
- Onnes, H. K. (1911). Further experiments with liquid helium. *Proceedings of the KNAW*, 13.
- Palazzese, S., Landaeta, J. F., Subero, D., Bauer, E., & Bonalde, I. (2018). Strong antisymmetric spin-orbit coupling and superconducting properties: the case of noncentrosymmetric LaPtSi. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30(25), 255603. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aac61d>
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas. *Physical Review B*, 46(20), 12947-12954. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.12947>
- Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048-5079. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
- Phillips, J. C., & Kleinman, L. (1959). New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Physical Review*, 116(2), 287-294. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.116.287>
- Qi, Y., Guo, J., Lei, H., Xiao, Z., Kamiya, T., & Hosono, H. (2014). Superconductivity in noncentrosymmetric ternary equiatomic pnictides LaMP (M = Ir and Rh; P = P and As). *Physical Review B*, 89(2), 24517. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.024517>
- Rahaman, Md. Z., & Rahman, Md. A. (2017). ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-type Ru-based superconductors LaRu<sub>2</sub>M<sub>2</sub> (M=P and As): An ab-initio investigation. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 2827-2834. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.418>
- Ramsay, W., & Gray, R. W. (1910). La densité de l'émanation du Radium. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie de Sciences*, 151, 126-128.
- Sajilesh, K. P., Singh, D., Biswas, P. K., Hillier, A. D., & Singh, R. P. (2018). Superconducting properties of the noncentrosymmetric superconductor LaPtGe. *Physical Review B*, 98(21). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.214505>
- Šesták, J., & Mackenzie, R. C. (2001). The Fire/Heat Concept and Its Journey from Prehistoric Time into the Third Millennium. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64(1), 129-147. <https://doi.org/10.1023/A:1011532928660>

- Singh, D., Barker, J. A. T., Thamizhavel, A., Paul, D. McK., Hillier, A. D., & Singh, R. P. (2017). Time-reversal symmetry breaking in the noncentrosymmetric superconductor  $\text{Re}_6\text{Hf}$ : Further evidence for unconventional behavior in the  $\alpha$ -Mn family of materials. *Physical Review B*, 96(18), 180501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.180501>
- Singh, D., Sajilesh, K. P., Marik, S., Hillier, A. D., & Singh, R. P. (2017). Superconducting properties of the noncentrosymmetric superconductor TaOs. *Superconductor Science and Technology*, 30(12), 125003. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa8f8e>
- Singh, D., Scheurer, M. S., Hillier, A. D., Adroja, D. T., & Singh, R. P. (2020). Time-reversal-symmetry breaking and unconventional pairing in the noncentrosymmetric superconductor  $\text{La}_7\text{Rh}_3$ . *Physical Review B*, 102(13), 134511. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.134511>
- Stumpf, R., Gonze, X., & Scheffler, M. (1990). A List of Separable, Norm-Conserving, Ab-Initio Pseudopotentials: Fotocopia. Fritz-Haber-Institute.
- Teller, E. (1962). On the Stability of Molecules in the Thomas-Fermi Theory. *Reviews of Modern Physics*, 34(4), 627-631. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.34.627>
- Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542-548. <https://doi.org/DOI:10.1017/S0305004100011683>
- Tran, V. H., & Sahakyan, M. (2017). Specific heat, Electrical resistivity and Electronic band structure properties of noncentrosymmetric  $\text{Th}_7\text{Fe}_3$  superconductor. *Scientific Reports*, 7(1), 15769. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15410-9>
- Uzunok, H. Y., Zafer, T., Tütüncü, H. M., Karaca, E., Bağcı, S., & Srivastava, G. P. (2020a). Probing physical properties and superconductivity of noncentrosymmetric superconductors  $\text{LaPtGe}$  and  $\text{LaPtGe}_3$ : A first-principles study. *Computational Materials Science*, 185, 109949. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109949>
- Uzunok, H. Y., Zafer, T., Tütüncü, H. M., Karaca, E., Bağcı, S., & Srivastava, G. P. (2020b). Probing physical properties and superconductivity of noncentrosymmetric superconductors  $\text{LaPtGe}$  and  $\text{LaPtGe}_3$ : A first-principles study. *Computational Materials Science*, 185, 109949. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109949>
- Uzunok, Y. (2019). Spin-orbit etkileşiminin süperiletkenliğe etkisinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi [Doktora Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- Wakatsuki, R., Saito, Y., Hoshino, S., Itahashi, Y. M., Ideue, T., Ezawa, M., Iwasa, Y., & Nagaosa, N. (2023). Nonreciprocal charge transport in noncentrosymmetric superconductors. *Science Advances*, 3(4), e1602390. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1602390>
- Weissbluth, M. (1978). HYDROGEN ATOM. İçinde *Atoms and Molecules* (ss. 322-345). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-744450-5.50020-7>
- Wennerdal, N., & Eschrig, M. (2017). Theory of surface spectroscopy for noncentrosymmetric superconductors. *Physical Review B*, 95(2), 24513. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.024513>

Zhang, P., Yuan, H., & Cao, C. (2020). Electron-phonon coupling and nontrivial band topology in noncentrosymmetric superconductors LaNiSi, LaPtSi, and LaPtGe. *Physical Review B*, 101(24), 245145. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.245145>



## ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Talha ZAFER

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik
- **Yükseklisans** : 2018, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2021-2022 yılları arasında Tübitak 2214-A Yurtdışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı kapsamında Uppsala University’de misafir araştırmacı olmaya hak kazandı.
- 2021 yılından itibaren Sakarya Üniversitesi Sağlık Hizmetleri MYO’da öğretim görevlisi olarak, Ağustos 2023 tarihinden itibaren ise Delft Teknik Üniversitesi’nde misafir araştırmacı olarak görev yapmaktadır.

### TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Uzunok, H. Y., Zafer, T., Tütüncü, H. M., Karaca, E., Bağcı, S., & Srivastava, G. P. (2020b). Probing physical properties and superconductivity of noncentrosymmetric superconductors LaPtGe and LaPtGe<sub>3</sub>: A first-principles study. *Computational Materials Science*, 185, 109949. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109949>.