

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YPd₂B₂C VE YPt₂B₂C MALZEMELERİNİN FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüseyin Yasin UZUNOK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Hüseyin Murat TÛTÛNCÛ

Haziran 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

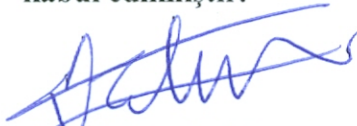
YPd₂B₂C VE YPt₂B₂C MALZEMELERİNİN FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ


Hüseyin Yasin UZUNOK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 10.06.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Hüseyin Murat
TÜTÜNCÜ
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Gökay
UĞUR
Üye


Prof. Dr. Mahmut
ÖZACAR
Üye

BEYAN

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

Hüseyin Yasin UZUNOK

10.06.2015

TEŞEKKÜR

Bana Őu ana kadar bu çalıŐmalarımnda bildiğim her Őeyi öğreten sevgili ve saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hüseyin Murat TTNC'ye gönülden Őukranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca her zaman yanımda olan ve desteğini bir an olsun benden esirgemeyen bir tanecik eŐim Feride UZUNOK'a ve çalışma aralarımı alıp kaçırarak zaman zaman spor yapmamı sağlayan tatlı kızlarım Elif Naz ve Zeynep Sena'ya defalarca teşekkür ederim.

Nazımı çeken sevgili mesai arkadaŐlarım ArŐ. Gör. Dr. Halil ARSLAN, Uzm. Ömer TAMER ve ArŐ .Gör. Emre TABAR'a ve kendileriyle çalıŐmaktan gurur duyduğum sevgili Ertuđrul KARACA'ya, Simper KARAMAN'a, Tahir ÖZDEMİR'e ve Enes ARSLAN'a da teŐekkürü borç bilirim.

Her zaman desteklerini hissettiğim Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a, Doç Dr. Őule UĞUR'a, Yrd. Doç.Dr. Adil BaŐođlu'na, Yrd. Doç.Dr. Hakan Yakut'a ve Doç.Dr. Davut Avcı'ya da teŐekkürlerimi sunarım.

Bu çalıŐmamda bana 114F192 proje numaralı ARDEB-1001 projesi ile destek veren TÜBİTAK'a da teşekkür ederim.

“Bu alıŐma SA Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiŐtir. (Proje no: 2014-02-02-002)”

İÇİNDEKİLER

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. İNCELENECEK MALZEMELERİN KRİSTAL YAPISI.....	5
2.1. Giriş.....	5
2.2. Temel Örgü Türleri	7
2.2.1. İki boyutta temel örgü türleri	7
2.2.2. Üç boyutlu örgü türleri.....	8
2.2.3. LuNi ₂ B ₂ C yapı	10
2.2.4. Durum yoğunluğu hesaplama metodu	11
2.3. Ters Örgü Uzayında Brillouin Bölgesi.....	12
2.3.1. Giriş.....	12
2.4. Katılarda Bant Yapısı	14
2.5. Fononlar ve Örgü Titreşimleri	15
2.5.1. Fonon kavramı	15
2.5.2. Tek atomlu örgü titreşimleri.....	16
2.5.3. İki atomlu örgü titreşimleri	17
BÖLÜM 3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ.....	20
3.1. Giriş.....	20
3.2. Temel Değişken Olarak Yoğunluk	20
3.2.1. Enerji dönüşüm prensibi	23

3.2.2. Elektronik enerji fonksiyonu.....	24
3.3. Kendi Kendini Doğrulamaya Erişen Kohn-Sham Eşitlikleri.....	25
3.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı.....	28
3.5. Pseudopotansiyel Metodu.....	30
3.6. Kohn-Sham Eşitliklerinin Momentum Uzayına Taşınması.....	33
3.7. Katıların Örgü Dinamiği.....	35
3.7.1. Giriş.....	35
3.7.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri.....	35
3.7.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık.....	39
BÖLÜM 4. SÜPERİLETKENLİK.....	42
4.1. Giriş.....	42
4.2. Meissner Etkisi.....	43
4.3. London Denklemleri.....	44
4.4. Süperiletkenlik Parametrelerinin Hesaplanması.....	45
BÖLÜM 5. SONUÇ.....	48
5.1. Giriş.....	48
5.2. YPd_2B_2C Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri.....	49
5.2.1. Yapısal ve elektronik özellikler.....	49
5.2.2. Titreşim ve süperiletkenlik özellikleri.....	54
5.3. YPt_2B_2C Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri.....	58
5.3.1. Yapısal ve elektronik özellikler.....	58
5.3.2. Titreşim ve süperiletkenlik özellikleri.....	62
BÖLÜM 6. TARTIŞMA.....	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	75

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angström
BCT	: Hacim Merkezli Tetragonal
BCS	: Bardeen-Cooper- Schrieffer
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
eV	: Elektron-Volt
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
GPa	: GigaPascal
\hbar	: İndirgenmiş Planck Sabiti ($1.054571726 \times 10^{-34}$ j.s)
K	: Kelvin
LA	: Boyuna Akustik
LMTO	: Linear Muffin-Tin Orbital
LO	: Boyuna Optik
$N(E_F)$: Fermi Seviyesi Elektronik Durum Yoğunluğu
\vec{q}	: Dalga Vektörü
Ry	: Rydberg
$\rho(r)$: Temel Hal Elektronik Yük Yoğunluğu
θ_D	: Debye Sıcaklığı
TA	: Enine Akustik
T_c	: Süperiletkenliğe Geçiş Sıcaklığı (Kritik Sıcaklık)
THz	: TeraHertz
TO	: Enine Optik
SI	: Uluslararası Sistem
ω	: Açısal Frekans

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. İki boyutta Wigner-Seitz hücresinin temsili gösterimi	7
Şekil 2.2. a)İki boyutta eğik örgü olarak adlandırılan genel bir uzay örgüsünün örgü noktaları. b)Kare örgü ($ a_1 = a_2 $, $\Phi=90^\circ$). c) Altıgen örgü ($ a_1 = a_2 $, $\Phi=120^\circ$). d) Dikdörtgen örgü ($ a_1 \neq a_2 $, $\Phi=90^\circ$). e) Merkezli dikdörtgen örgü ($ a_1 \neq a_2 $, $\Phi=90^\circ$).....	8
Şekil 2.3. Hacim Merkezli Tetragonal(BCT) yapının gösterimi.....	10
Şekil 2.4. LuNi ₂ B ₂ C yapının gösterimi	11
Şekil 2.5. BCT yapı için I.Brillouin bölgesi ve ana simetri noktaları	13
Şekil 2.6. Katılarda bant oluşumunun gösterimi.	14
Şekil 2.7. Denge durumunda bir boyutta tek atomlu örgü.	16
Şekil 2.8. Denge durumundan küçük yer değiştirmeler yapan bir boyutta tek atomlu örgü.....	16
Şekil 2.9. Denge durumundan küçük yer değiştirmeler yapan bir boyutta iki atomlu örgü.	17
Şekil 3.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi.	28
Şekil 3.2. Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom. Taralı bölge kor bölgesini göstermektedir.	31
Şekil 3.3. Şekil zahiri potansiyel ve zahiri dalga fonksiyonunu göstermektedir. Ayrıca gerçek potansiyel VA ile gerçek dalga fonksiyonu da görülmektedir. Şekildeki r_c kor bölgesinin yarıçapıdır. Dikkat edilirse kor bölgesi dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu	33
Şekil 4.1. Bir süperiletken üzerine uygulanan manyetik akının davranışı (a) kritik sıcaklığın üzerinde (b) kritik sıcaklık ve manyetik alanın altında iken görülmektedir.	43
Şekil 5.1. YPd ₂ B ₂ C malzemesi için hesaplamalar sonucu elde edilen enerji-hacim grafiği	50

Şekil 5.2. YPd ₂ B ₂ C materyali için tetrahedral yapı ve açıların gösterilmesi.....	51
Şekil 5.3. YPd ₂ B ₂ C için elektronik enerji band yapısı.....	52
Şekil 5.4. YPd ₂ B ₂ C için elektron durum yoğunluğu.....	53
Şekil 5.5. Titreşim modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi (sağda) titreşim durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi görülmektedir.	54
Şekil 5.6. Γ yüksek simetri noktasında elektron-fonon parametresine en yüksek katkıyı yapan A _{1g} ve B _{1g} fonon modlarının frekansları ve atomların titreşim yönleri	55
Şekil 5.7. YPd ₂ B ₂ C atomu için Z noktasında TA ve LA modlarının özvektörler ile gösterimi.....	56
Şekil 5.8. (Üstte) Γ -Z doğrultusu boyunca düşük frekanslı titreşimlerin dağılımı görülmektedir. (Altta) Γ -Z boyunca λ parametresine en yüksek katkıyı yapan titreşim modlarının etkisi görülmektedir.	57
Şekil 5.9. Elishberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi.....	58
Şekil 5.10. YPt ₂ B ₂ C malzemesi için a.)kristal yapının gösterimi ve b.)hesaplamalar sonucu elde edilen enerji-hacim grafiği	59
Şekil 5.11. YPt ₂ B ₂ C için elektronik enerji band yapısı.....	61
Şekil 5.12. YPt ₂ B ₂ C için elektron durum yoğunluğunun enerjiye göre değişimi grafiği görülmektedir.	61
Şekil 5.13. YPt ₂ B ₂ C için hesaplanmış olan fonon dağılımı (solda) ve fonon durum yoğunluğu (sağda) grafikleri görülmektedir. Mavi ile gösterilen TA fonon modu bir anomali göstererek elektron-fonon etkileşimine en büyük katkıyı yapmaktadır.....	62
Şekil 5.14. TA fonon modunda Elektron-fonon parametresinin frekansa bağlı olarak [100] yönünde değişimi görülmektedir.	63
Şekil 5.15. YPt ₂ B ₂ C için Elishberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimini gösteren grafik.	64

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Üç boyuttaki 14 örgü türü	9
Tablo 5.1. YPd ₂ B ₂ C malzemesi için hesaplanan değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması	49
Tablo 5.2. YPd ₂ B ₂ C malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E _F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini ; $\omega(\ln)$, ortalama logaritmik frekansı; θ_D , Debye sıcaklığını; T _c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını göstermektedir.	55
Tablo 5.3. YPt ₂ B ₂ C malzemesi için hesaplanmış olan yapısal değerler ve mevcut deneysel verilerle kıyaslanması görülmektedir	58
Tablo 5.4. YPt ₂ B ₂ C malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E _F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini ; $\omega(\ln)$, ortalama logaritmik frekansı; θ_D , Debye sıcaklığını; T _c , süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını göstermektedir.	62

ÖZET

Anahtar kelimeler: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Elektronik Yapı, Fonon

Günümüzün ilerleyen teknolojisine hiç şüphesiz Fizik biliminin katkısı oldukça büyüktür. Fizik biliminde meydana gelen herhangi bir gelişme hızla teknolojiye aktarılmakta ve insanlığın kullanımına sunulabilmektedir. Bu bilimsel gelişmeler ışığında en çok merak konusu olan alanlardan bir tanesi Süperiletkenlik olarak adlandırdığımız fenomendir. Bu olayın tam olarak anlaşılabilmesi hem bilimsel hem de teknolojik olarak inanılmaz bir atlama basamağı olacağı herkesçe kabul gören bir gerçektir.

Bu tezde intermetalik borkarbid ailesinin iki ferdinin fiziksel özellikleri incelenerek Süperiletkenlik özellikleri hakkında teorik olarak bilgi sahibi olmaya çalışılmıştır. YPd_2B_2C , borkarbid ailesi arasında en yüksek süperiletkenliğe geçiş sıcaklığına sahip malzemesi olarak dikkatleri üzerine çekmiş bulunmaktadır. Bu materyal ile birlikte yine bir borkarbid olan YPt_2B_2C incelenerek, bahsi geçen iki materyal kıyaslanmış ve yapısal, elektronik, titreşim ve süperiletkenlik özellikleri tartışılmıştır.

İlk dört bölümde sırasıyla giriş bölümünde tezin yazılma amacı açıklanıp, ikinci bölümde malzemelerin kristal yapıları hakkında bilgi verildikten sonra üçüncü bölümde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine değinilmiş ve sonraki bölümde süperiletkenlikten bahsedilmiştir.. Beşinci bölümde YPd_2B_2C , ve YPt_2B_2C materyallerinin özellikleri belirtilip altıncı ve son bölümde ise sonuçlar tartışılmıştır.

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF THE YPd₂B₂C AND YPt₂B₂C MATERIALS

SUMMARY

Keywords: Density Functional Theory, Electronic Structure, Phonon

The contribution of Physics to the today's technology can not be underestimated by any means. Any progress in physics science can be adapted into technology with an unbelievable speed and can be served to humanity. One of the latest phenomena called as superconductivity is taking serious attention for its various usefulness and curious behaviour. The reality of this phenomena is that we have few theories about it but we can not understand it as well as we want.

In this thesis, the superconductivity in high-T_c superconductors have been studied as aiming to arrive a level of understanding of superconductivity. The studied superconductors are called as Borocarbide superconductors which have YM₂B₂C (M= Pd, Pt) formula.

In the first section the reason for writing this thesis has explained. In the second section the crystal structure information for the researched materials has been given. And in the third section Density Functional Theory has been explained briefly. The fourth section is contained the superconductivity formulas. For the fifth section the calculated information for both YPd₂B₂C and YPt₂B₂C materials has been presented. And in the sixth and last section the results with comparing each materials has been discussed.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günlük hayatımızın her noktasında karşımıza çıkan teknolojinin temeli, temel bilimlerde ortaya konulan bilimsel gelişmelere dayanmaktadır. Herhangi bir bilimsel gelişmenin hızla hayatımıza girmesi artık sıradan bir olay haline gelmiştir. Her ne kadar deneysel aşamalar bilimsel çalışmalarda önemli bir rol oynasa da sistemi tam olarak açıklayan teorik ifadeler bir sonraki basamağa geçilebilmesi için çok büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmalar hem o zaman dilimi içerisindeki araştırmaları etkileyeceği gibi gelecek teorileri kurabilmek adına olmazsa olmazlardandır. Buna verilebilecek en güzel örneklerden birisi şüphesiz süperiletkenlik olayıdır. 1911 senesinde Onnes tarafından keşfedilen süperiletkenlik olayı, ciddi bir teorik veriye sahip olmadığı için 50 seneye yakın bir süre boyunca oldukça yavaş bir gelişme göstermiştir. Buna karşılık 1957 senesinde Barden-Cooper –Schrieffer tarafından ortaya atılan ve bu bilim insanlarının soyadlarının ilk harfleri olan BCS ile anılan teori süperiletkenliğin ilerleyişinde oldukça etkili olmuş, birbiri ardına çıkann bilimsel yayınlarla süperiletkenlik günümüzün en ilgi çekici konularında birisi haline gelmiştir.

Süperiletkenlik ilk olarak 1911 yılında Hollanda’lı fizikçi Heike Kamerlingh Onnes tarafından cıvanın mutlak sıfır (0 K) civarında soğutulduğu zaman elektrik akımına direnç göstermediğini gözlemesiyle keşfedilmiştir [1]. Onnes 0 K sıcaklığına ulaşmak için, cıva çubuğunu sıvılaştırılmış helyum içine sokmuş ve 4,2 K’de cıvanın süperiletken duruma geçtiğini gözlemiştir. Bu buluş bilimsel açıdan olduğu kadar ticari açıdan da oldukça önemli bir buluştur. Çünkü direnci olmayan elektrik kablosu kayıpsız olarak istenen her uzaklığa akımı taşıyabilirdi. Bu buluştan sonra süperiletkenliğin mekanizması ve yeni süperiletkenler üzerine çok yoğun bir ilgi oluşmuş ve yüzyıl içerisinde birçok süperiletken bulunmuştur. Süperiletkenlik adına ikinci büyük buluş 1933 yılında Meissner ve Ochsenfeld tarafından bulunan manyetik alanın dışlanması ilkesidir [2]. Süperiletkenlerdeki bu olay “Meissner etkisi” olarak bilinir. Bundan sonraki on yıl içinde teorikçiler süperiletkenlik için bir teori bulmaya

uğraşmışlardır. Bunlardan kayda değer olan ikisi 1935 yılında bulunan London [3] ve 1950 yılında bulunan Ginzberg-Landau teorileridir [4]. Fakat süperiletkenliği en iyi ifade eden teorilerden birisi 1957 yılında Bardeen, Cooper ve Schrieffer tarafından önerilmiştir. Bu teori literatürde BCS teorisi olarak bilinir [5]. Bu teorileriyle Bardeen, Cooper ve Schrieffer 1972 yılında Nobel Fizik ödülü almışlardır. BCS teorisine göre süperiletkenlik, elektron-fonon etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Orijinal şekliyle bu teori 30 K'nin altındaki süperiletkenler için geçerli olmaktadır. 80'li yılların ortalarına kadar en önemli süperiletkenler A-15 tipi bileşikler (Nb_3Ge , $T_C=23$ K) ve Chevrel yapıdaki ($PbMo_6Se_8$, $T_C=18$ K) bileşiklerdir. Bu süreçteki en önemli kırılma noktası 1986 yılında bakır içeren seramiklerde süperiletkenliğin bulunmasıyla oluşmuştur [6]. Bu seramik süperiletkenler 77 K'den daha yüksek kritik sıcaklıklara sahiptirler. Örneğin $YBa_2Cu_3O_7$ ve $HgBa_2CaCu_2O_{6+x}$ süperiletkenlerinin kritik sıcaklıkları sırasıyla 93 ve 130 K'dir [7, 8]. Yüksek sıcaklıklarına rağmen bu süperiletkenlerin kablo ya da bobin gibi sarılabilmeleri onların kırılmalıklarından dolayı oldukça zordur. Bu yüzden A-15 tipi süperiletkenler uygulamada seramik tipi süperiletkenlere göre daha sıklıkta kullanılırlar. Süperiletkenlik dünyasında diğer bir sürpriz de MgB_2 'nin 39 K'de süperiletkenlik özelliği göstermesidir [9]. 39K açık olarak klasik BCS süperiletken sınıfının sınırları dışında olmakla birlikte MgB_2 'deki Cooper çiftlerinin oluşumu, yine fonon aracılığıyla gerçekleşmiş sayılmakta ve bu malzemedeki süperiletkenlik genişletilmiş BCS teorisiyle açıklanabilmektedir [10]. $MgCNi_3$ materyalinde 8 K civarında süperiletkenlik gözlenmesi de ilgi çekici bir sürprizdir [11]. Çünkü bu malzemenin içerdiği yüksek Ni oranından dolayı süperiletkenlik durum yerine ferromanyetik taban durumu göstermesi beklenmekteydi. Bu buluştan sonra $ACNi_3$ (A= Cd, Zn, Al ve Ga) malzemeleri üzerine birçok deneysel çalışma yapılmıştır.. Fakat süperiletkenlik sadece $CdCNi_3$ için 3 K civarında gözlemlenebilmiştir [12]. Ayrıca süperiletkenlik yaklaşık aynı sıcaklıkta $ZnNi_3$ malzemesi için de keşfedilmiştir [13]. 2008 yılının Mart ayında demir içeren ve geçiş sıcaklığı 26 K olan süperiletken malzemenin bulunması süperiletkenlik araştırmalarında yeni bir çığır açmıştır [14]. Demir içeren süperiletkenler oldukça ilgi çekicidir. Çünkü demirden dolayı bunların süperiletkenlik durum yerine ferromanyetik taban durumu göstermesi beklenmektedir. Demir içeren süperiletkenlerden ise maksimum geçiş sıcaklığı 56 K civarındadır [15].

Bizim inceleyeceğimiz malzemeler olan YPt_2B_2C ve YPd_2B_2C , $LuNi_2B_2C$ kristal yapıda $I4/mmm$ uzay grubuna sahip intermetalik materyaller olarak geçmektedirler. $LuNi_2B_2C$ ve $ThCr_2Si_2$ kristal yapıları da süperiletkenlik özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmişlerdir. Bu kristal yapılarda kristalleşen 800'ün üzerinde malzeme bulunmaktadır. Bu kristal yapının örgü türü hacim merkezli tetragonal olarak adlandırılır. Bu malzemelerin ilgi odağı olmaları 1987 yılında $ThCr_2Si_2$ kristal yapıda olan $LaRu_2P_2$ malzemesi için 4 K'de süperiletkenlik özelliğinin gözlemlenmesi ile başlamıştır [16]. Günümüzde yapılan deneysel çalışmalarla da bu materyalin süperiletkenlik özelliğini doğrulamıştır [17-20]. 1994 yılında YPd_2B_2C ve $LaPt_2B_2C$ materyalleri için süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları sırasıyla 23 K ve 10 K olarak bulunmuştur[21,22]. Daha sonra yapılan deneysel çalışmalarla bu materyallerin süperiletkenlik özellikleri incelenmiştir. Günümüzde de $LuNi_2B_2C$ kristal yapıdaki materyaller deneysel olarak yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [23-32]. 2008'de Takashi Mine ve arkadaşları $BaNi_2P_2$ materyalinin süperiletkenlik geçiş sıcaklığının 3 K olduğunu gösterdiler [33]. Bir sonraki sene yine aynı kristal yapıya sahip olan $SrPd_2Ge_2$ 'nin 3 K civarında süperiletken olduğu bulundu [34]. Halen bu materyalin süperiletkenlik özellikleri üzerine deneysel çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Yapılan bu çalışmalar bu malzemenin II. tip süperiletken olduğunu doğrulamıştır [35-40]. $LiCu_2P_2$ materyali de 4 K civarında süperiletkenlik özelliği göstermektedir [41]. Bu süperiletkenler demir (Fe) içermediklerinden süperiletkenliğin doğasının incelenmesi için oldukça uygun materyallerdir. Bu yüzden bu materyallerin yapısal, elastik ve elektronik özellikleri üzerine çeşitli teorik çalışmalarda yapılmıştır. 1994 yılında yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ile $LaPt_2B_2C$ süperiletkeninin elektronik özellikleri incelendi [42]. Aynı yıl YPd_2B_2C 'nin elektronik yapısı da teorik olarak incelendi [43]. Bu çalışmadan 4 yıl sonra LMTO (linear muffin-tin orbital) metodu kullanılarak YPd_2B_2C 'nin yapısal ve elektronik özellikleri Cappannini ve arkadaşları tarafından hesaplandı [44]. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) kullanılarak da bu süperiletkenin elektronik yapısı araştırıldı [45]. $BaNi_2P_2$ süperiletkeninin elektronik yapısı LMTO metodu ile Banu ve arkadaşları tarafından 1999 yılında teorik olarak tayin edildi [46]. Bu materyalin yapısal ve elektronik özellikleri GGA metoduyla da incelenmiştir [47]. 3.7 K'de süperiletkenlik özelliği gösteren $LiCu_2P_2$ süperiletkeninin elektronik yapısı ve Fermi yüzeyi GGA metodu tarafından incelendi [48]. Razzoli ve arkadaşları yoğunluk fonksiyonel

teorisini kullanarak LaRu_2P_2 süperiletkeninin elektronik yapısını inceleyip, deneysel sonuçlarla iyi bir uyum gözlediler [49]. 2010 ve 2011 yıllarında yapılan GGA hesaplamalarıyla SrPd_2Ge_2 'nin yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri tayin edildi [50,51].

Bu tezin amacı $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ ve $\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$ materyallerinin yapısal, elektronik, titreşim ve electron-fonon etkileşimi özelliklerini DFT kullanarak ayrıntılı bir şekilde incelemek ve elde edilen bu sonuçları deneysel verilerle kıyaslayarak teorik süperiletkenlik fiziğine mümkün olduğunca katkıda bulunabilmektir. Günümüzde teorik incelemelerde kullanılan DFT, en iyi sonuçlar verebilen teorilerden birisi olarak görülmektedir.

Tezin ikinci bölümünde incelenecek olan malzemelerin kristal yapıları hakkında genel bilgi verilecektir. Üçüncü bölümde ise DFT ve Pseudopotansiyel metotları hakkında genel bilgiler verilip yine bu bölümde yapıların teorik hesaplanması, elektronik band yapısının bulunması ve örgü dinamiği hesaplamaları gibi açıklamalar da yer alacaktır. Dördüncü bölümde Süperiletkenlik hesaplamaları hakkında genel bilgiler verilecek, hesaplamalarımızı nasıl yaptığımız anlatılacaktır. Beşinci bölümde $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ ve $\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemeleri için sonuçlar sunulacak ve altıncı bölümde bu iki materyal kıyaslanarak sonuçlar tartışılacaktır.

BÖLÜM 2. İNCELENECEK MALZEMELERİN KRİSTAL YAPISI

Katı malzemeler incelenirken kristal yapıları göz önüne alınarak işlemlere tabi tutulur. Kristal yapı bir malzemenin nasıl inceleneceği konusunda bizlere yeterli miktarda fikir vermektedir. Aşağıda da açıklayacağımız gibi farklı örgü türleri mevcut olsa da bizim ilgi alanımıza giren Hacim Merkezli Tetragonal (Body Centered Tetragonal-BCT) yapı konunun devamında ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.1. Giriş

Kristal, periyodik olarak düzenli bir şekilde dizilmiş atom veya atom gruplarından oluşan, üç boyutlu bir örgüdür. Tüm kristallerin yapısı kendine has bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bazın uzayda tekrarlanmasıyla kristal oluşur [52].

Örgü (lattice) ise, kristalin atomlarıyla sabit bir bağıntısı olan ve gerçek kristalin üzerine kurulduğunu varsaydığımız, bir nevi iskelet veya çatıdan ibaret imajiner noktalar takımındır [52]. Bir örgü $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Buna göre atomların dizilişi bir \vec{r} konumlu yerde nasıl ise,

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

olan \vec{r}' konumlu yerde de aynıdır. Buradaki m_1, m_2 ve m_3 tamsayılarıdır. Böylece kristali basit şekilde şöyle de tanımlayabiliriz:

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

Herhangi iki \vec{r} ve \vec{r}' noktasından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde $\{u_1, u_2, u_3\}$ tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörlerine ilkel öteleme vektörleri denir. Buna göre kristalin yapı taşı olabilecek en küçük hücre bu vektörlerle oluşturulur. Bir örgü öteleme operasyonu,

$$\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (2.3)$$

ile gösterilen bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörlerle birbirine ötelenebilir.

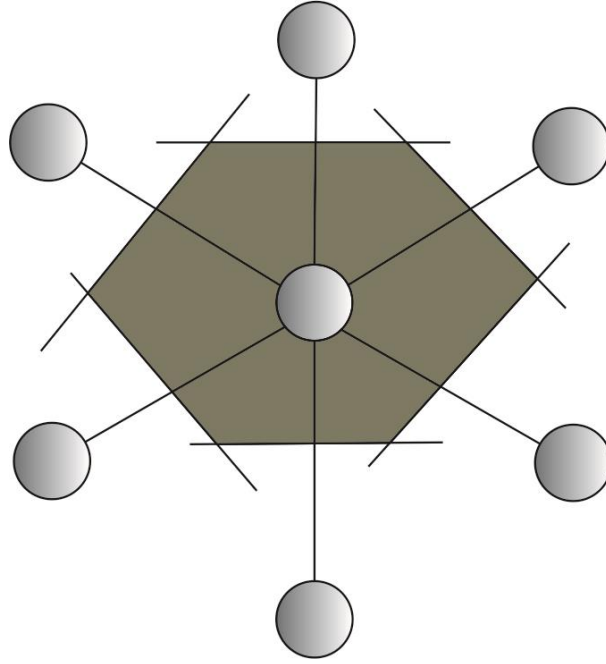
$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel eksenleriyle tanımlanan paralel kenar prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre, Kristal öteleme işleminin tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur. Bu hücre aynı zamanda minimum hacimli hücredir ve bu hacim aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

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

Bir ilkel hücre aşağıdaki işlemler yapılarak belirlenebilir:

- a. Verilen bir örgü noktasını en yakın komşularıyla birleştiren doğru parçaları çizilir.
- b. Bu doğruların orta dikmeleri olan doğrular (veya üç boyutta düzlemler) çizilir.

Böylece oluşan en küçük alanlı (hacimli) bölgeye “Wigner-Seitz” ilkel hücresi denir. Tüm uzay Şekil 2.1’de gösterilen bu hücrelerle doldurulabilir.



Şekil 2-0.1. İki boyutta Wigner-Seitz hücresinin temsili gösterimi

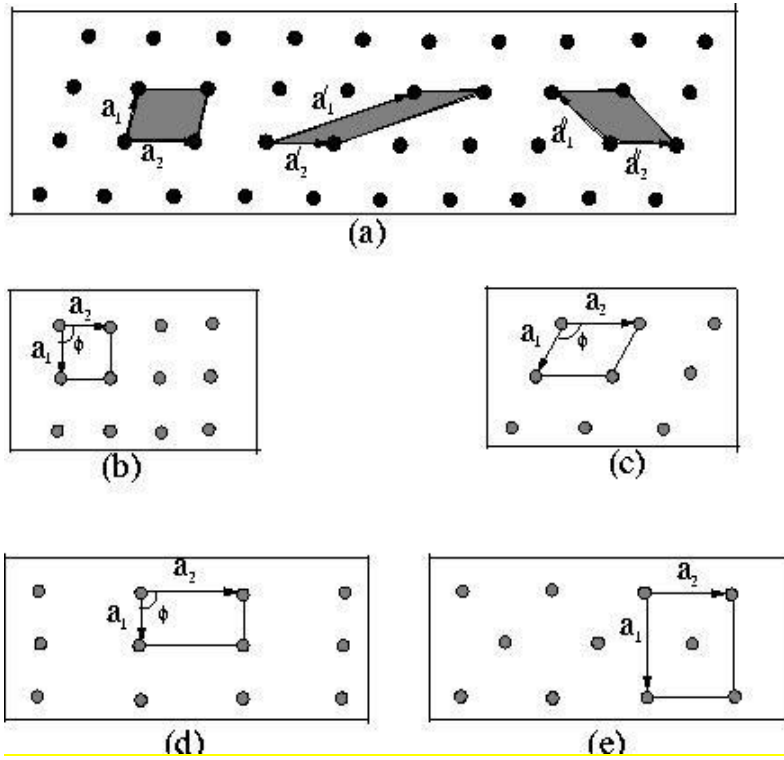
2.2. Temel Örgü Türleri

Kristal örgüleri öteleme ve diğer simetri işlemleri ile kendi üzerlerine dönüştürülebilirler. Tipik bir simetri işlemi bir örgü noktasından geçen eksen etrafında dönme işlemidir. Tek bir molekül istenilen katlılıkta dönme simetrisine sahip olabilir, ama sonsuz bir örgü bu özelliğe sahip olamaz. Örneğin beş kat simetriye sahip moleküller kullanarak bir kristal yapabiliriz, ama bu kristalin beş kat simetri eksenine sahip olması beklenemez. Çünkü beşgenlerle tüm uzayı doldurmak istediğimizde aralarında boşluklar kalmakta ve gerekli öteleme simetrisi bozulmaktadır [52]. Ek olarak örgü noktasından geçen bir düzleme göre yansıma işlemi olabilir. “İnversiyon” denilen diğer bir işlem π radyan kadar dönme ve ardından bu eksene dik bir düzleme göre yansıma işleminden oluşur. Bu kısımda iki boyutta ve üç boyutta temel örgü türlerinden bahsedeceğiz.

2.2.1. İki boyutta temel örgü türleri

Örgü öteleme vektörlerinin boylarında ve aralarındaki açının değerinde bir kısıtlama olmadığından olabilecek örgü türü sayısı sınırsızdır. Şekil 1.2a’da görülen örgü, herhangi iki \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 vektörü ile çizilmiştir. Böyle genel bir örgüye “eğik örgü” denir

ve sadece π ve 2π açıları kadar dönme simetrisi vardır. Ancak eğik türden bazı özel örgülerin $2\pi/3$, $2\pi/4$ ve $2\pi/6$ açı değerlerinde de dönme simetrisi veya ayna simetrisi olabilir. Bu yeni işlemler altında değişmez kalan bir örgü kurmak istiyorsak \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 vektörlerine kısıtlama getirmeliyiz. Başlıca 4 tür kısıtlama vardır ve her biri özel bir örgü türüne yol açar. Şekil 2.2 b,c,d ve e’de görülen dört özel örgüye eğik örgüyü de dahil edersek, düzlemde 5 farklı örgü türü oluşur. Genel olarak tüm kısıtlamalar sonucu elde edilen örgü türlerine Bravais Örgüleri adı verilir. İki boyutta toplam 5 adet Bravais örgüsü vardır [52].



Şekil 2-0.2. a)İki boyutta eğik örgü olarak adlandırılan genel bir uzay örgüsünün örgü noktaları. b)Kare örgü ($|\vec{a}_1|=|\vec{a}_2|$, $\Phi=90^\circ$). c) Altıgen örgü ($|\vec{a}_1|=|\vec{a}_2|$, $\Phi=120^\circ$). d) Dikdörtgen örgü ($|\vec{a}_1|\neq|\vec{a}_2|$, $\Phi=90^\circ$). e) Merkezli dikdörtgen örgü ($|\vec{a}_1|\neq|\vec{a}_2|$, $\Phi=90^\circ$).

2.2.2. Üç boyutlu örgü türleri

Üç boyutta Tablo 2.1’de görüldüğü gibi 14 farklı örgü türü vardır. En genel örgü triklinik olup, 13 tane özel örgü bulunur. Hücre yapısı özelliğine göre ayrılmak istendiğinde, triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve altıgen olmak üzere 7 farklı hücre türüne dayanan sistemler şeklinde bu örgüleri sınıflandırabiliriz [52].

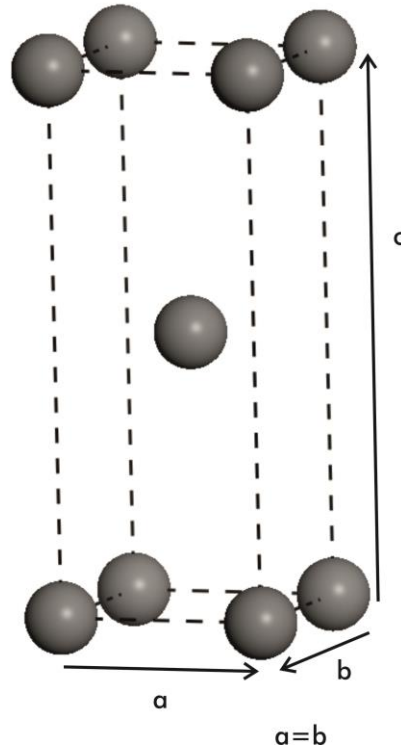
Biz bu kısımda tetragonal yapılarından biri olan hacim merkezli tetragonal (BCT) yapıdan bahsedeceğiz.

Şekil 2.3(a)'da görülen bu yapıda örgü noktaları, köşelerde ve merkezde bulunur. Bu yapının temel örgü vektörleri Denklem 2.5'te verilmiştir [53];

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

Tablo 2.1. Üç boyuttaki 14 örgü türü.

Sistem	Örgü sayısı	Birim hücre eksen ve açılarının özellikleri
Triklinik	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Altıgen	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



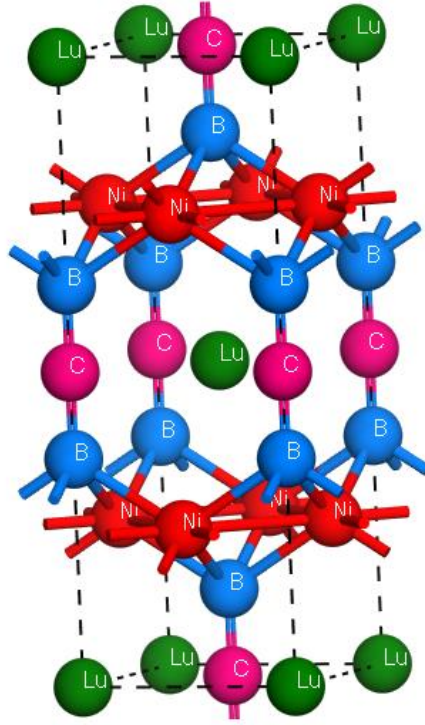
Şekil 2-0.3. Hacim Merkezli Tetragonal (BCT) yapının gösterimi.

2.2.3. LuNi₂B₂C yapı

Daha öncede bahsettiğimiz gibi inceleyeceğimiz malzemeler ThCr₂Si₂ yapının bir türevi olan LuNi₂B₂C yapıda hacim merkezli tetragonal (BCT) örgüye sahip kristallerdir. BCT örgünün parametreleri ve şekli Denklem 2.5 ve Şekil 2.3'te verilmiştir. Şekil 2.4'te ise bu LuNi₂B₂C yapı görülmektedir. Şekil 2.5 BCT örgü için Brillouin bölgesinin gösterimini içermektedir.

Bir katının yapısı, denge durumundaki atomların katı içindeki dağılımları göz önüne alınarak açıklanabilir. İdeal kristal sisteminde, atomların denge pozisyonları geometrik bir şekil oluştururlar ve bu şekil kristal boyunca hiçbir değişim göstermeden kendini tam olarak tekrarlar. Bu sistem bilimsel çalışmalarda bazı kolaylıklar sağlar. Örneğin Schrödinger eşitliğini tüm kristal boyunca her bir nokta için çözmek yerine, bir tek şekil içinde bulunan noktalar için çözmek ve bu çözümü genelleştirmek daha kolaydır. Bu muhteşem periyodiklik sayesinde daha önce açıklanamayan birçok deneyin açıklanması da mümkün hale gelmiştir. Kristallerdeki bu periyodik system, “birim

hücre” olarak adlandırılan üç boyutlu geometrik şekillerle tanımlanabilir. Böylece kristal, hep aynı şekilde düzenlenmiş atomlardan oluşan birim hücrelerin toplamı olarak düşünülebilir.



Şekil 2.0.4. LuNi₂B₂C yapının gösterimi

2.2.4. Durum yoğunluğu hesaplama metodu

Durum yoğunluğu, kristal yapıda birinci Brillouin bölgesi içindeki seçilen \mathbf{q} dalga vektörlerinin hangi frekans değerlerinde ne kadar yoğunlukta bulunduğunu gösterir. Bu her frekansın durum yoğunluklarını gösteren eğrilerin bulunduğu bir grafikte ifade edilir. Hesaplamalarda öncelikle mümkün olduğu kadar çok sayıda fonon frekansının belirlenmesi gerekir [54]. Daha sonra;

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 V}{8\pi^3} \sum_{\mathbf{q}} \delta(\omega - \omega(\mathbf{q})) \quad (2.6)$$

denklemini kullanılarak durum yoğunluğu hesaplanır. Burada $\rho(\omega)$ durum yoğunluğu, N_0 kristaldeki birim hücre sayısı ve V ise birim hücre hacmidir. Yukarıda verilen denklem ile fonon dağılımından durum yoğunluğunu hesaplayabilmek için aşağıdaki şekilde Dirac-Delta fonksiyonunu kullanmak uygundur;

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 V}{8\pi^3} \sum_{\mathbf{q}} \Theta(\omega - \omega(\mathbf{q})). \quad (2.7)$$

Bu ifadede hesaplanan frekans farkı $\omega - \omega(\mathbf{q}) \leq \frac{\Delta\omega}{2}$ ise $\Theta = 1$ olur, diğer durumlarda ise sıfırdır. Burada $\Delta\omega = 0,005$ THz olarak alınır. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapıldığı için uzun zaman alır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir tepe noktası oluşur. Bu tepe noktaları, hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir [54].

2.3. Ters Örgü Uzayında Brillouin Bölgesi

2.3.1. Giriş

Brillouin bölgesi işlemleri kolaylaştırmak adına ters örgü vektörleri ile tanımlanmaktadır. Bu örgü vektörleri;

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} m_j \vec{b}_j \quad (2.8)$$

ile tanımlanır [55]. Burada m_j değerleri, sıfır olabileceği gibi pozitif ve negatif tamsayı değerlerini de alabilirler. \vec{b}_j değerleri ise, ters örgünün temel yer değiştirme vektörleridir. Birim hücrenin gerçek ve ters örgüsünün hacimleri şu şekilde verilir.

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \Omega' = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (2.9)$$

İlk ifadede yer alan \vec{a}_1, \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 nicelikleri, bildiğimiz gerçek örgünün yer değiştirme vektörleri iken \vec{b}_1, \vec{b}_2 ve \vec{b}_3 nicelikleri ters örgü vektörleri olarak adlandırılırlar.

Gerçek örgü vektörlerini kullanarak ters örgü için yer değiştirme vektörleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.10)$$

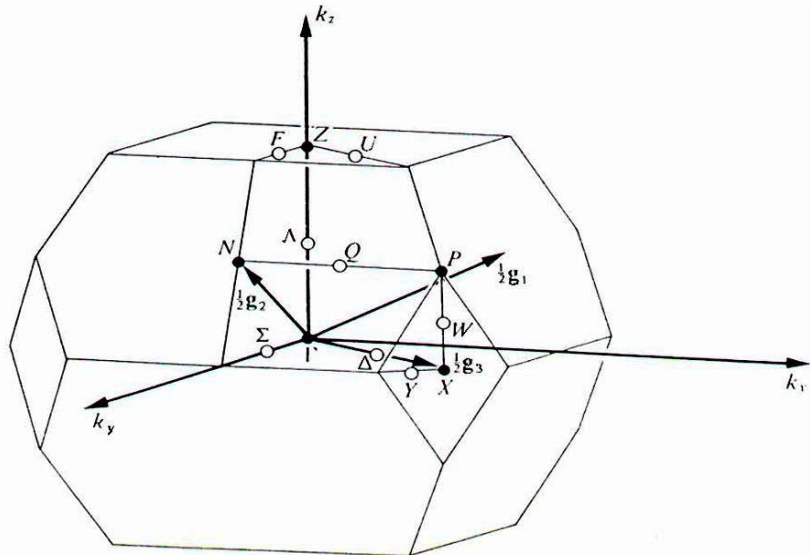
Bu eşitliklerden BCT yapının ters örgüsünün temel yer değiştirme vektörleri,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\hat{i}, -\hat{j}, 0) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(0, \hat{j}, \frac{a}{c} \hat{k}\right) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \left(-\hat{i}, 0, \frac{a}{c} \hat{k}\right) \quad (2.11)$$

şeklinde bulunurlar. I. Brillouin bölgesinin şekli 2.5'de gösterilmiştir. Buna göre ana simetri noktaları ;

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{2\pi}{a} (0,0,0), Z = \frac{2\pi}{a} (1,0,0) \text{ veya } Z = \frac{2\pi}{a} \left(0,0,\frac{a}{c}\right) \\ X &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), P = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{a}{2c}\right), N = \frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1a}{2c}\right) \end{aligned} \quad (2.12)$$

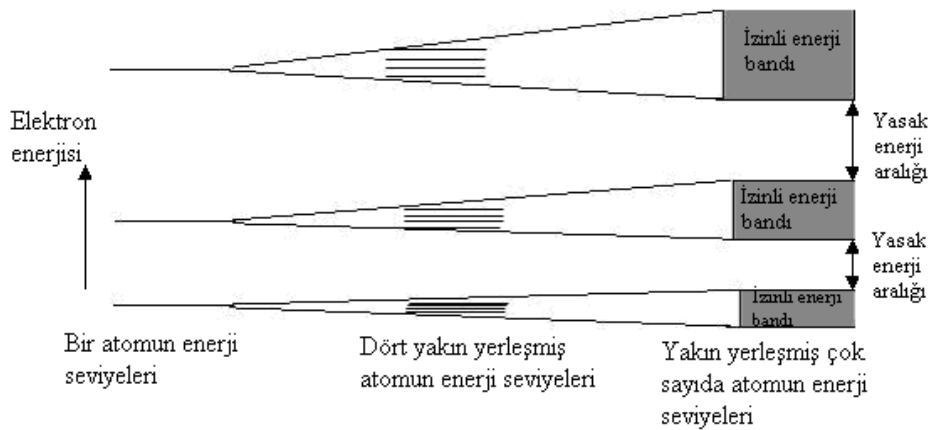
olarak belirlenmiş ve hesaplamalar bu şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.5. BCT yapı için I.Brillouin bölgesi ve ana simetri noktaları

2.4. Katılarda Bant Yapısı

Bir katı, Şekil 2.6'daki gibi aralarında yasak enerji aralıkları olacak şekilde, bir araya gelmiş atomlardan oluşan bantların birleşiminden meydana gelir. Atomlar arası mesafe azaldığında elektron dalga fonksiyonları Pauli prensibini bozmamak için üst üste gelirler. Böylece enerji bantları oluşur. Atomlarda bulunan elektronlar öncelikle düşük enerjili bantları doldururlar. Bu enerji bantları katının özelliklerini belirlemede pek önemli değildir. Ancak katının daha yüksek enerjili bantlarındaki elektronlar, katının birçok fiziki özelliğinin tespitinde önemlidirler. Özellikle değerlik ve iletkenlik bantları olarak isimlendirilen en yüksek iki enerji bandı, aralarındaki E_g yasak enerji aralığı sebebiyle oldukça önemlidir. Bu bantların doluluk miktarı ve yasak enerji aralığının boyutu verilen bir katının doğasını belirler [56].



Şekil 2.6. Katılarda bant oluşumunun gösterimi.

İdeal bir kristal katıdaki atomların, mükemmel bir periyodik dizilişte kendilerini ayarladıkları hali ele alırsak bu modeli daha da ilerletebiliriz. Katıdaki bir elektronun hissettiği potansiyel uzaysal olarak periyodiktir. Böylece kristalde örgü mesafesine eşit bir mesafe sonra V potansiyeli kendini tekrar eder, yani “ a ”, örgünün periyodikliği ise,

$$V(x)=V(x+a)=V(x+2a)=\dots \quad (2.13)$$

olur [56].

Bir katıdaki elektronlar yasak enerji aralıklarıyla ayrılmış belirli enerji seviyelerini doldurabilirler. İzinli ve yasaklı enerji değerleri arasındaki süreksizlikler \vec{q} dalga vektörünün $q = \pm \frac{n\pi}{a}$ (n, bir tamsayı) ile verilen değerlerinde meydana gelir. Serbest bir elektron için E-q eğrisi çizilirse, sürekli ve düzgün bir eğri ortaya çıkar. Ancak elektronlar katı içinde serbest değildirler ve E-q eğrisinde, elektronların V periyodik potansiyelle etkileşmesinden dolayı süreksizlikler ortaya çıkar. E-q grafiğinde, $-\frac{n\pi}{a} \leq q \leq \frac{n\pi}{a}$ aralığındaki bölgeye 1. Brillouin Bölgesi denir. E-q eğrisinin tüm parçalarını bu aralıkta çizmek mümkündür [56].

2.5. Fononlar ve Örgü Titreşimleri

2.5.1. Fonon kavramı

Örgü titreşimlerinin enerji kuantumuna elektromanyetik dalgalardaki fotona benzer olarak “fonon” adı verilir. Kristallerdeki elastik dalgalar fononlardan oluşur. Fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklardır. Açısal frekansı ω olan bir elastik titreşim modu için her bir fononun enerjisi $\hbar\omega$ ile verilir. Örgü titreşimleri aslında momentum taşımazlar. Ancak bir fotonun, bir kristalden saçılması sonucunda momentumun korunumunu sağlamak için fonon $\hbar\vec{q}$ momentumuna sahip olur. Bu momentuma fononun kristal momentumu denir [52,57]. Bu tür bir olay için, eğer foton fonon yayınlıyorsa enerjinin ve momentumun korunumu aşağıdaki gibi yazılabilir.

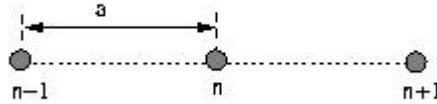
$$\text{Enerjinin Korunumu} \quad \rightarrow \hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega \quad (2.14)$$

$$\text{Momentunun Korunumu} \quad \rightarrow \hbar\vec{k}_s = \hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{q} \quad (2.15)$$

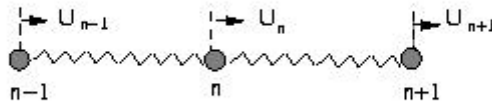
İlk denklemdeki ω_i ve ω_s sırasıyla, fotonun saçılmadan önce ve saçılmadan sonraki frekanslarıdır. İkinci denklemdeki \vec{k}_i ve \vec{k}_s ise fotonun saçılmadan önce ve sonraki dalga vektörleridir [52,57].

2.5.2. Tek atomlu örgü titreşimleri

Örgü dengede iken şekil 2.8’da görülen M kütleli her bir atom kendi örgü noktasında bulunur. Örgü titreşmeye başlayınca her atom denge konumundan küçük yer değiştirmeler yapar. Bu yer değiştirmeler şekil 2.9’da olduğu gibi görünecektir.



Şekil 2.7. Denge durumunda bir boyutta tek atomlu örgü.



Şekil 2.80.5. Denge durumundan küçük yer değiştirmeler yapan bir boyutta tek atomlu örgü.

Bu hareket sırasında n . atomun $(n+1)$ 'inci atomla etkileşmesinden dolayı maruz kaldığı kuvvet α atomik kuvvet sabiti olmak üzere, Hooke yasasıyla aşağıdaki gibi verilir [57,58];

$$F_{n-n+1} = -\alpha(U_n + U_{n+1}) \quad (2.16)$$

Aynı şekilde $(n-1)$ 'inci atomdan kaynaklanan kuvvet;

$$F_{n-n-1} = -\alpha(U_n - U_{n-1}) \quad (2.17)$$

olur. Böylece n . atoma etkiyen toplam kuvvet;

$$F = M \frac{d^2 U_n}{dt^2} = [-\alpha(U_n - U_{n+1})] + [-\alpha(U_n - U_{n-1})] \quad (2.18)$$

şeklinde bulunur. Özdeş atomların aynı frekans ve genlikle titreştiklerini düşünürsek n. atomun yer değiştirmesi,

$$U_n = Ae^{-i(qX_n - \omega t)} \quad (2.19)$$

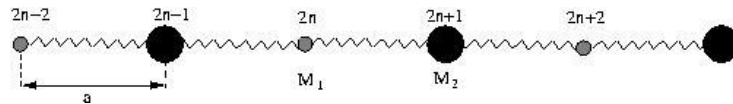
olur. X_n , n. atomun orjine uzaklığıdır ve $X_n = na$ olarak ifade edilir. Böylece denklem 2.17'den yararlanılarak denklem 2.16'deki bütün ifadeler yerlerine yazılıp çözümlerse, bir boyutta tek atomlu örgüler için dispersiyon bağıntısı;

$$\omega^2 = \frac{4\alpha}{M} \sin^2 \frac{qa}{2} \quad (2.20)$$

olarak bulunur [57,58].

2.5.3. İki atomlu örgü titreşimleri

Kütleleri M_1 ve M_2 olan ($M_2 > M_1$) iki atomlu bir örgüyü tek boyutta şekil 2.10'daki gibi gösterebiliriz.



Şekil 2.9. Denge durumundan küçük yer değiştirmeler yapan bir boyutta iki atomlu örgü.

Örgü titreşmeye başladığında, bir boyutlu örgüye benzer olarak hareket denklemleri yazabiliriz. $(2n+1)$ 'inci atom üzerinde $(2n)$ ve $(2n+2)$ atomlarının etkisiyle oluşan toplam kuvvet;

$$M_2 \frac{d^2 U_{2n+1}}{dt^2} = -\alpha(2U_{2n+1} - U_{2n} - U_{2n+2}) \quad (2.21)$$

ve $(2n+2)$ 'inci atoma $(2n+1)$ ve $(2n+3)$ atomları nedeniyle etki eden toplam kuvvet,

$$M_1 \frac{d^2 U_{2n+2}}{dt^2} = -\alpha(2U_{2n+2} - U_{2n+1} - U_{2n+3}) \quad (2.22)$$

olarak yazılır. Bu iki denklemin birlikte çözülmesiyle bir boyutta iki atomlu örgü için dispersiyon bağıntısı,

$$\omega^2 = \alpha \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \alpha \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4\sin^2 qa}{M_1 M_2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

olarak bulunur [57,58]. Görüldüğü gibi dispersiyon bağıntısı, aradaki işaretin (+) ve ya (-) olmasına göre iki kısma ayrılabilir. Aradaki işaretin negatif olması, frekansı azaltma eğiliminde olan bir moda yol açar ve bu mod akustik mod olarak adlandırılır. Akustik mod için dispersiyon bağıntısı aşağıdaki gibidir [57,58];

$$\omega^2 = \alpha \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) - \alpha \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4\sin^2 qa}{M_1 M_2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.24)$$

Eğer denklem 2.23’de aradaki işaret pozitif olursa, frekans artma eğilimi gösterir ve oluşan yeni moda “optik mod” denir. Dispersiyon bağıntısı optik mod için şöyle yazılır[57,58];

$$\omega^2 = \alpha \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) + \alpha \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4\sin^2 qa}{M_1 M_2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.25)$$

İlkel hücrede “p” tane atom varsa dipersiyon bağıntısı, 3 tanesi akustik ve p-3 tanesi optik olmak üzere 3p dala ayrılır. Örneğin ilkel hücresinde 3 atom içeren bir kristal yapı, bir LA, iki LO, iki TA ve dört TO olmak üzere 9 dala sahiptir. Burada LA ve LO sırasıyla, “boyuna akustik” ve “boyuna optic” modları; TA ve TO ise sırasıyla “enine akustik” ve “enine optic” modları gösterir. Bir dalganın genliğiyle dalga vektörü birbirine paralelse, o dalgaya boyuna dalga, eğer dikse enine dalga adı verilir [57,58].

Titreşim kiplerinin sayısı atomların serbestlik derecesiyle ilgilidir. N tane ilkel hücre ve her hücrede p atom varsa toplam atom sayısı pN 'dir, her atom x,y,z olmak üzere 3 serbestlik derecesine sahip olduğundan kristalin toplam serbestlik derecesi $3pN$ olur. Bir titreşim kipinde, bağımsız \vec{q} vektörünün alabildiği değer sayısı her Brillouin bölgesi için N 'dir. O halde bir LA ve 2TA dalının toplam $3N$ kipi olur. Kalan $(3p-3)N$ serbestlik derecesi de optik dallar tarafından paylaşılır [52,57,58].

BÖLÜM 3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

3.1. Giriş

1960'ların ortalarında çok elektronlu sistemlerin temel hal özelliklerini belirlemek için çok yararlı bir metot olan yoğunluk fonksiyon teorisinin temelleri atılmıştır. Bu metot Hohenberg-Kohn teoremi [62] ve onun devamı olan Kohn-Sham teoremi [63] üzerine kurulmuştur. Biz bu kısımda, yoğunluk fonksiyon teorisinin esas aldığı temel teoremlerden ve elektronik enerji fonksiyonundan bahsedeceğiz.

3.2. Temel Değişken Olarak Yoğunluk

Moleküller birden fazla çekirdek ve onlara bağlı elektronları içerirler. Herhangi bir dış kuvvet bu sisteme etki etmiyorsa molekülün kinetik enerjisi sabit olarak kalır [93]. Basit olması açısından molekülün kütle merkezini orijinde hareketsiz olarak kabul ederiz. Hamiltoniyeni yazarsak;

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) \quad (3.1)$$

olacaktır. \hat{T} operatörü kinetik enerjiyi, \hat{V} operatörü ise potansiyel enerjiyi temsil etmektedir. “N” ifadesi, operatörün çekirdeğe, “e” ifadesi ise elektronları temsil etmektedir. Çekirdekleri de bir \vec{R} konumunda kabul ederek burada elektronların üzerine etkiyen eşit miktar kuvvet altında çok daha küçük bir ivmeye sahip olacaklarını

düşünerek hareketsiz olarak kabul edebiliriz. Bu durumda $\hat{T}_N(\vec{R})$ terimini ihmal edip elektronun enerjisini tekrar yazarsak;

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) \quad (3.2)$$

olacaktır. $\hat{V}_{NN}(\vec{R})$ değerini de dışarıda bırakarak sadece elektrona bağlı enerjileri de yazabiliriz;

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}). \quad (3.3)$$

Bu durumda Schrödinger denklemimiz;

$$\hat{H}_e \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_o \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.4)$$

durumuna dönüşür. Orjinal Hamiltonyeni düşünerek tam bir çözüm, sonlu bir açılım olan;

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \Psi_k(\vec{r}, \vec{R}) \chi_k(\vec{R}) \quad (3.5)$$

ile elde edilir. Bu yaklaşıma ‘Born-oppenheimer yaklaşımı’ adı verilir [93].

Bir elektronik sistemin çok cisim temel hal dalga fonksiyonu Ψ , elektronik yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak $\Psi_{[\rho(\vec{r})]}$ şeklinde yazılabilir [59-61]. Bu teoremi ispatlamak için N elektrondan oluşan bir sistem ele alalım. Sisteme elektronların neden olduğu bir $V_{dış}(r)$ dış potansiyeli etki ediyor olsun. Bu sistemin dejenere olmamış temel hal dalga fonksiyonlarına $\Psi_{[\rho(\vec{r})]} = \Psi_{[r_1, r_2, \dots, r_n]}$ uygun olarak seçilmiş yük yoğunluğunu $\rho(r)$ olarak alalım. Sistemin toplam enerjisini E_{el} ve hamiltoniyeni H

olarak seçelim. Ayrıca seçtiğimiz $\rho(r)$ yoğunluğuna bir artış getiren farklı bir Ψ' taban durumuyla, buna karşılık gelen $V'_{dış}(r)$ dış potansiyeli düşünelim. Açık bir şekilde $V'_{dış}(r) - V_{dış}(r)$ olduğu tüm durumlarda $\Psi' = \Psi$ olacaktır. Çünkü Ψ ve Ψ' durumları, farklı hamiltoniyenlerin öz durumlarıdır. Buna göre Ψ' 'ne karşılık gelen hamiltoniyeni H' ve enerjisi de E'_{el} olarak seçebiliriz. Ψ ve Ψ' 'nin yoğunluklarını aynı kabul ederek;

$$E_{el} < E'_{el} + \int dr \left(V_{dış}(r) - V'_{dış}(r) \right) \rho(r) \quad (3.6)$$

yazabiliriz. Ayrıca benzer biçimde bu ifadeyi aşağıdaki şekilde de yazabiliriz;

$$E'_{el} < E_{el} + \int dr \left(V_{dış}(r) - V'_{dış}(r) \right) \rho(r). \quad (3.7)$$

Yukarıda yazdığımız iki denklemi birleştirirsek;

$$E_{el} + E'_{el} < E'_{el} + E_{el} \quad (3.8)$$

buluruz. Bu ifade $V_{dış}(r)$ potansiyelinin $\rho(r)$ 'nin bir fonksiyonu olduğunu gösterir. Çünkü, etkileşimleri tersine çevirdiğimizde $V'_{dış}(r) - V_{dış}(r) > V_{dış}(r) - V'_{dış}(r)$ bulduk. Bunun nedeni $\rho(r)$ 'nin artmasıdır. Böylece $V_{dış}(r)$ potansiyelini $V_{dış}(\rho(r))$ ve Ψ dalga fonksiyonunu da $\Psi(\rho(r))$ şeklinde yazabiliriz. Bu sonuç bize teoremin doğruluğunu gösterir. $V_{dış}(r)$ ve Ψ 'yi $\rho(r)$ 'nin birer fonksiyonu olarak tanımlayabilmemiz, sistemin diğer elektronik özelliklerini de bu şekilde tanımlamamızı sağlar.

Biz henüz genel yoğunluk $n(r)$ 'yi, dolayısıyla da genel dalga fonksiyonu $\Psi(n(r))$ 'yi bilmiyoruz. Bunu çözmek için Hohenberg ve Kohn aşağıdaki şekilde yeni bir $F[n]$ fonksiyonu tanımlamışlardır [59,62];

$$F[n] = T + V_{ee}. \quad (3.9)$$

Buradaki T ve V_{ee} sırasıyla çok cisim sistemi için kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşme enerjisidir. $F[n]$, özel bir sisteme veya dış potansiyele ait olmayan genel bir fonksiyondur. Hohenberg ve Kohn bu fonksiyon yardımıyla verilen bir dış potansiyel için toplam enerjii şu şekilde tanımlamışlardır [62];

$$E_{el}[V_{dış}, n] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[n]. \quad (3.10)$$

3.2.1. Enerji dönüşüm prensibi

Yukarıda yazdığımız en son eşitlikte verilen $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonu, yük yoğunluğu n 'ye bağlı olan bir dönüşüm prensibine uyar. Başka bir deyişle $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonunun minimum değeri (yani temel hal enerjisi) sadece bir tek yoğunluk için ($n(r)=\rho(r)$) sağlanır [59, 64]. Diğer hiçbir $n(r)$ değeri bu duruma karşılık gelmez.

Bu teoremin ispatı oldukça basittir. Ψ dalga fonksiyonunu dejenere olmamış kabul etmiştik. Bu nedenle Ψ , aşağıdaki ifadeden bulunacak olan diğer Ψ' dalga fonksiyonlarına göre daha düşük değerli, doğru taban durumu fonksiyonudur.

$$E_{el}[\Psi'] = (\Psi', H\Psi') \quad (3.11)$$

Böylece diğer $n(r)$ değerlerine karşılık gelen Ψ' dalga fonksiyonlarının enerjileri ile, $\rho(r)$ temel hal yoğunluğuna karşılık gelen Ψ dalga fonksiyonunun enerjisini şu şekilde karşılaştırabiliriz;

$$\begin{aligned}
E_{el}[\Psi'] &= \int dr V_{dış}(r)n(r) + F[n] > \varepsilon_{el}[\Psi] \\
&= \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[\rho].
\end{aligned}
\tag{3.12}$$

Bu ifadeden açıkça;

$$E_{el}[V_{dış},\rho] < E_{el}[V_{dış},n] \tag{3.13}$$

olduğu görülmektedir. Burada $E_{el}[V_{dış},\rho]$, $V_{dış}(r)$ potansiyeline sahip ve N elektrondan oluşan bir sistemin taban durumu enerjisidir [59,64].

3.2.2. Elektronik enerji fonksiyonu

Yoğunluk fonksiyon teorisinin temel aldığı iki önemli teoremi bu şekilde açıkladıktan sonra, $F[\rho]$ fonksiyonunu aşağıdaki şekilde açık bir biçimde yazabiliriz.

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \int dr' dr \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \tag{3.14}$$

Böylece denklem 3.10'da verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu;

$$E_{el}[V_{dış},\rho] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + \frac{e^2}{2} \int \int dr' dr \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \tag{3.15}$$

şeklini alır. Buradaki $G[\rho]$, 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan $F[\rho]$ tipinde bir fonksiyondur [63];

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{at}[\rho]. \tag{3.16}$$

Bu denklemdeki $T_0[\rho]$, $\rho(r)$ yoğunluklu birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistemin kinetik enerjisidir. $E_{dt}[\rho]$ ise, hala tam olarak bilinmemekle beraber, bağımsız elektron modeli için klasik olmayan çok cisim değiş-tokuş etkileşimlerini ifade eder. Denklem 3.15 ve denklem 3.16 birlikte yazılırsa, enerji ifadesi;

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr' dr \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{dt}[\rho] \quad (3.17)$$

olur. Bu eşitlikte verilen enerji değerlerini bulmak için başlıca üç zorluk vardır [59].

- E_{el} değerini minimum yapan $\rho(r)$ temel hal elektronik yük yoğunluğunu tanımlamak için bir metot gereklidir.
- Dalga fonksiyonu ile ilgili bilgi olmadığından sadece verilen $\rho(r)$ yoğunluğu ile $T_0[\rho]$ değeri tam olarak belirlenemez.
- Birkaç basit sistem dışında hakkında hiçbir bilgiye sahip olmadığımız $E_{dt}[\rho]$ fonksiyonu için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir.

3.3. Kendi Kendini Doğrulayabilen Kohn-Sham Eşitlikleri

Yukarıda sözünü ettiğimiz ilk iki zorluk Kohn ve Sham'ın önerileriyle 1965 yılında aşağıdaki şekilde çözümlenmiştir [63]. Bu kısımda denklem 3.12 ile verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun $n(r)$ olduğunu kabul edeceğiz. Bu durumda Denklem 3.17;

$$E_{el}[V_{dış}, n] = T_0[n] + \int dr V_{dış}(r) n(r) + \frac{e^2}{2} \int \int dr' dr \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt}[n] \quad (3.18)$$

şeklini alır. Öncelikle aşağıdaki gibi tanımlanan bir $n(r)$ elektron yoğunluğuna bağlı bir V_{den} tek parçacık deneme potansiyeli tanımlayalım;

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\Phi_j(r)|^2. \quad (3.19)$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right] \Phi_j(r) = \varepsilon_j \Phi_j(r). \quad (3.20)$$

Bu eşitliğin bir çözümünü şu şekilde yazabiliriz;

$$\sum_j \varepsilon_j = \sum_j \left[\Phi_j, \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right) \Phi_j \right] = T_0[n] + \int dr V_{den}(r) n(r). \quad (3.21)$$

Bu durumda denklem 3.18 aşağıdaki şekli alacaktır;

$$E_{el}[n] = \sum_j \varepsilon_j + \int dr V_{den}(r) n(r) + \int dr V_{dış}(r) n(r) + \frac{e^2}{2} \int \int dr' dr \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt}[n]. \quad (3.22)$$

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

$$V_{den}(r) = V_{dış}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + \frac{\partial E_{dt}[n]}{\partial n(r)} = V_{KS}(r) + \text{sabit}. \quad (3.23)$$

Denklemdaki V_{KS} , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilir [63];

$$\begin{aligned} V_{KS}(r) &= V_{dış}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + \frac{\partial E_{dt}[n]}{\partial n(r)} \\ &= V_{dış}(r) + V_H(r) + V_{dt}(r). \end{aligned} \quad (3.24)$$

Buradaki V_H , “Hartree enerjisi” olarak bilinen enerjidir ve Coulomb potansiyeline eşdeğerdir. Yukarıdaki eşitlikte karşılığı;

$$V_H(r) = e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} \quad (3.25)$$

şeklindedir. V_{dt} ifadesi ise;

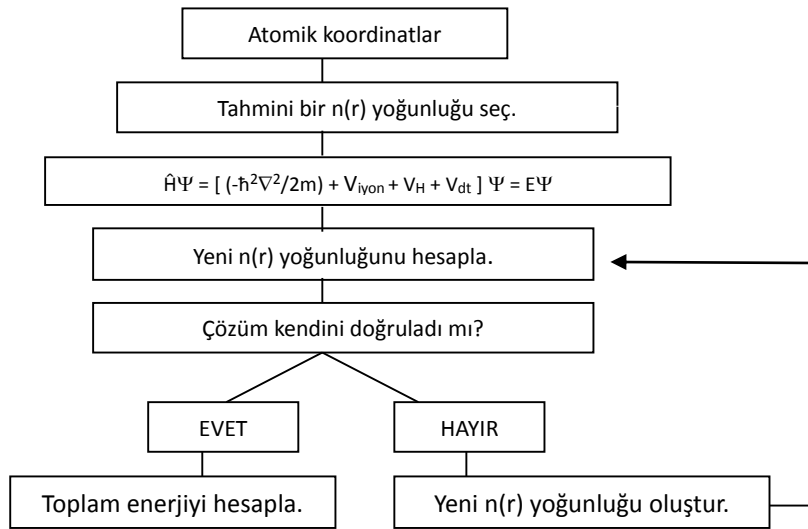
$$V_{dt}(r) = \frac{\partial E_{dt}[n]}{\partial n(r)} \quad (3.26)$$

olup etkin bir tek elektron değiş-tokuş potansiyelidir. Artık Denklem 3.20 ve denklem 3.19'u sırasıyla, temel hal durumunu temsil edecek şekilde aşağıdaki gibi yazabiliriz;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \Phi_j(r) = \varepsilon_j \Phi_j(r) \quad (3.27)$$

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\Phi_j(r)|^2. \quad (3.28)$$

Denklem 3.27’de köşeli parantez içindeki ifade Kohn-Sham hamiltoniyeni “(\hat{H}_{KS}) olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebilmektedir. Bu yüzden bu denklemlere “kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri” adı verilir [63]. Bu doğrulama işlemi aşağıdaki algoritma diyagramıyla açıkça gösterilmiştir. Bilgisayar yardımı ile yapılan hesaplamalarda Şekil 3.1’de görülen algoritma diyagramı kullanılmıştır [65,66]. Kullanılan program, bizim verdiğimiz $n(r)$ yoğunluklarını ele alarak enerjinin aldığı minimum değeri bulmaya çalışmaktadır. Enerjinin minimum değerini veren $n(r)$ fonksiyonu bizim aradığımız doğru taban hali yoğunluk fonksiyonu olur ve bundan sonraki işlemler bu değer esas alınarak yapılır.



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

3.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

3.1.2 numaralı kısımda bahsettiğimiz üçüncü zorluk, yani $E_{dt}[\rho]$ değerinin belirlenmesi “yerel yoğunluk yaklaşımı(GGA)” kullanılarak aşılmıştır. Bu yaklaşımda, sistem homojen bir elektron gazı olarak düşünülür ve elektronik yük

yoğunluğu bu sisteme göre belirlenir [59,64]. Böylece $\rho(r)$ sistem içinde çok az değişir ve aşağıdaki yaklaşımı yapmak mümkün hale gelir;

$$E_{dt}(\rho) \cong \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt}[\rho(r)]. \quad (3.29)$$

Buradaki $\varepsilon_{dt}[\rho(r)]$, elektron gazındaki her bir elektronun değiş-tokuş enerjisidir. Yukarıdaki eşitliğe uygun gelen değiş-tokuş potansiyeli ise;

$$V_{dt}(r) = \frac{d}{d\rho} \{ \varepsilon_{dt}[\rho(r)] \rho(r) \} \equiv \mu_{dt}[\rho(r)]. \quad (3.30)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\mu_{dt}[\rho(r)]$, bu düzenli sistemin kimyasal potansiyeline değiş-tokuş katkısıdır. Elektronlar arası ortalama uzaklığı r_s olarak alırsak, ρ 'yu;

$$\rho^{-1} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (3.31)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Böylece denklem 3.29'u aşağıdaki şekilde yazabiliriz;

$$V_{dt} \equiv \mu_{dt} = \varepsilon_{dt} - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{dt}}{dr_s}. \quad (3.32)$$

Sonuç olarak Denklem 3.17, Denklem 3.24, Denklem 3.28 ve Denklem 3.29'u kullanarak toplam taban durumu enerjisi için aşağıdaki eşitliği yazabiliriz;

$$E_{el} = \sum_j \varepsilon_j + \int dr \{ \varepsilon_{dt}[\rho(r)] - \mu_{dt}[\rho(r)] \} \rho(r) + \frac{e^2}{2} \int \int dr' dr \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|}. \quad (3.33)$$

Bu eşitlikten de açıkça görüleceği gibi enerji ifadesindeki bütün terimler yük yoğunluğuna bağlı olarak yazılabilmektedir. Zaten Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin de getirdiği en büyük yenilik, Kohn-Sham eşitliklerinden bulunabilen $\rho(r)$ yük yoğunluğu sayesinde enerji ifadesindeki bütün terimlerin bilinmesi ve böylece toplam enerjinin rahatlıkla belirlenmesini sağlamasıdır.

ε_{dt} için uygun olan bazı sonuçları sıralayabiliriz;

- Wigner (1938)(Ryd biriminde);

$$\varepsilon_{dt} = -\frac{0.9164}{r_s} - \frac{0.88}{(7.8 + r_s)}. \quad (3.34)$$

- Ceperley ve Alder [16], Perdew ve Zunger'in [17] belirledikleri parametreleri kullanarak, polarize olmamış bir elektron gazı için(Hartree biriminde, 1Hartree=2Ryd);

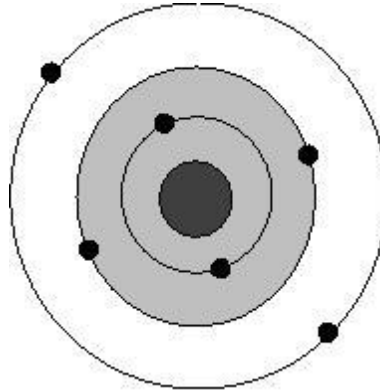
$$\varepsilon_{dt} = \frac{0.4582}{r_s} + \left\{ \begin{array}{ll} -\frac{0.14233}{1 + 1.9529\sqrt{r_s}} & r_s \geq 1 \text{ için} \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s & r_s < 1 \text{ için} \end{array} \right\} \quad (3.35)$$

3.5. Pseudopotansiyel Metodu

Bu metodun temel unsurları 1966'da Harrison tarafından yazılan kitapta ve 1970'de Cohen ve Heine'nin ortak çalışması olan bir araştırma makalesinde ilk olarak ele alınmıştır. Bu kısımda bu metot kısaca açıklanıp bazı önemli noktalarından bahsedilecektir [59, 60].

Bir atom çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir. Kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir. Örneğin $1s^2 2s^2 2p^2$ elektronik dizilimine sahip karbon atomunda, $1s^2$ ve $2s^2$ yörüngelerindeki elektronlar kor elektronlarıdır. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon kuru denir. Şimdi biz kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş Şekil 3.2'deki gibi atomlardan oluşmuş bir kristal düşünelim. Bu sistemdeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile kor elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olsun. Pseudopotansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon korları hiçbir rol oynamaz. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için aşağıdaki gibi bir Schrödinger denkleminde yararlanabiliriz;

$$H\Psi = \epsilon\Psi. \quad (3.36)$$



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

Burada H hamiltoniyeni, T kinetik enerjisi ile kor elektronlarından kaynaklanan V_A etkin potansiyelinin toplamıdır. Denkleminde yer alan Ψ dalga fonksiyonu ise, değerlik elektronlarından gelen etkisi az olan bir ϕ fonksiyonu ile, iyon korlarından kaynaklanan ϕ_c fonksiyonlarının toplamı şeklinde aşağıdaki gibi yazılabilir [59].

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.37)$$

Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayıları Ψ ile ϕ_c 'nin;

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (3.38)$$

şeklinde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Böylece denklem 3.36 ve denklem 3.37'den yararlanarak denklem 3.30'u yeniden yazarsak;

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c | \phi_c \rangle \langle \phi_c | \phi) = \varepsilon \phi \quad (3.39)$$

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

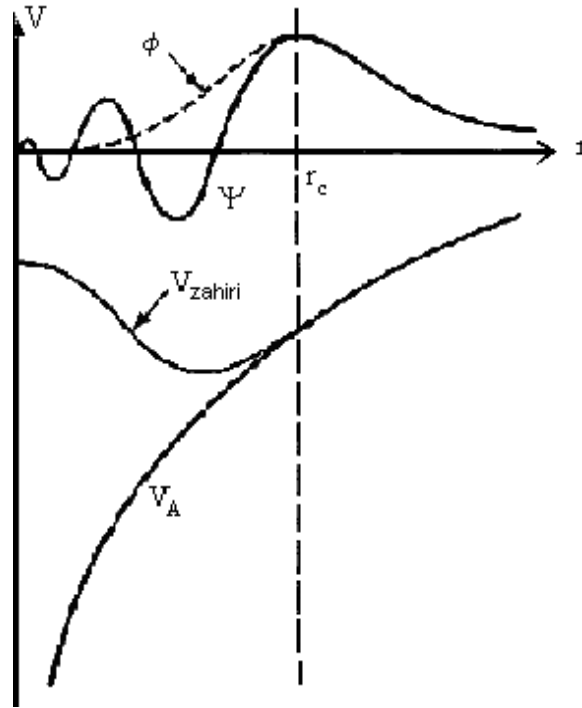
$$(H + V_R)\phi = \varepsilon \phi, \quad (3.40)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon \phi. \quad (3.41)$$

Yukarıdaki ilk denklemde tanımlanan V_R , itici bir potansiyel operatörüdür. İkinci denklemdeki V_{ps} potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar ile, onlardan bağımsız olarak Artencik tarafından yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan bir operatördür [59];

$$V_{ps} = V_A + V_R. \quad (3.42)$$

Bu potansiyel itici bir potansiyel olan V_R ile etkin bir potansiyel olan V_A 'nın birbirleriyle yaptıkları etkileşmelerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan V_{ps} potansiyeline zahiri potansiyel ve ϕ 'ye de zahiri dalga fonksiyonu denir. Bu potansiyel kısa menzilli bir potansiyeldir ve Şekil 3.3'ten de görüleceği gibi çabuk yakınsadığı için, dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir.



Şekil 3.3. Şekil zahiri potansiyel ve zahiri dalga fonksiyonunu göstermektedir. Ayrıca gerçek potansiyel V_A ile gerçek dalga fonksiyonu da görülmektedir. Şekildeki r_c kor bölgesinin yarıçapıdır. Dikkat edilirse kor bölgesi dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu çakışmaktadır.

3.6. Kohn-Sham Eşitliklerinin Momentum Uzayına Taşınması

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

$$(T + V_{ps})\phi_{q,n}(\vec{r}) = \epsilon_{q,n}\phi_{q,n}(\vec{r}). \quad (3.43)$$

Buradaki \vec{r} , elektronların pozisyonunu; q , 1. Brillouin bölgesindeki elektronların dalga vektörlerini ve n ise enerji bantlarını gösterir. Kristal bir katı için V_{ps} zahiri potansiyeli,

$V_{ps} = V_{ps}(\vec{r})$ olacak şekilde yerel bir potansiyel olarak düşünülürse aşağıdaki gibi bir Fourier serisine açılabilir [55, 60];

$$V_{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (3.44)$$

Son denklemdaki \vec{G} , ters örgü vektörüdür ve $V(\vec{G})$ ise V_{ps} 'nin Fourier katsayılarını temsil eder. Kohn-Sham eşitliklerini zahiri potansiyellerle çözmek elektron dalga fonksiyonlarını bulmak için standart bir yaklaşımdır. Bu tezde dalga fonksiyonları düzlem dalgaların lineer bir kombinasyonu olarak alınmıştır. Aranılan pseudopotansiyele yakınsama, düzlem dalgaların sayısını düzenli bir şekilde artırarak sağlanabilir. N bandındaki, \vec{q} dalga vektörüne sahip bir elektron için düzlem dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\Phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{N_0\Omega} \sum_{\mathbf{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) e^{i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (3.45)$$

Denklemden görülen $N_0\Omega$ ifadesi, kristalin hacmidir. Elektronik dalga vektörü \vec{q} , Brillouin bölgesi boyunca aynıdır. Seçtiğimiz düzlem dalgaların sayısı, kinetik enerjinin daha üzerinde bir durdurma enerjisini meydana getirecek şekilde olmalıdır.

$\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{q} + \vec{G})^2 \leq E_{kesme} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})$ ifadesi $\Phi_{q,n}$ 'nin Fourier uzayındaki bir gösterim şeklidir. Denklem 3.43 ve denklem 3.44 eşitliklerini, denklem 3.42'de yerlerine yazıp düzenlersek;

$$\sum_{\mathbf{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{q} + \vec{G})^2 + \sum_{\mathbf{G}'} V(\vec{G}') e^{i\vec{G}'\cdot\vec{r}} - \varepsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} = 0 \quad (3.46)$$

ifadesi elde edilir. Bu eşitliği bazı matematiksel işlemler sonunda;

$$\sum_c A_q(\vec{q} + \vec{G}) \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{G})^2 - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (3.47)$$

şeklinde yazabiliriz Aşağıda verilen;

$$\left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{G})^2 - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (3.48)$$

determinantın çözülmesiyle önemli sonuçlar elde edilir [55,60].

3.7. Katıların Örgü Dinamiği

3.7.1. Giriş

Katıların ısı sığası, elastik sabitlerinin belirlenmesi gibi birçok temel özelliğinde örgü titreşimleri büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden bu konuda yıllarca birçok araştırmalar yapılmıştır. Özellikle süperiletkenlik olayının bulunmasından sonra bu çalışmalar çok büyük bir ivme kazanmıştır. Katıların örgü dinamiğinin hesaplanmasında, hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymayan *ab-initio* metodunun bulunuşuna kadar yarı kuantum mekaniksel modeller kullanılmaktaydı. Her kristal için yeterince deneysel veri bulunmadığından, yıllarca birçok kristalin titreşim özellikleri incelenememiştir. Bu nedenle *ab-initio* metodunun bulunması, çalışmaların hızlanmasını sağlaması açısından büyük önem taşımaktadır. Bu kısımda *ab-initio* metodu yardımıyla katıların örgü dinamiğinin nasıl belirlendiğinden bahsedilecektir.

3.7.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri

Bir örgü, örgü geçiş vektörleri $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ile belirlenir. Genel bir geçiş vektörü aşağıdaki şekilde gösterilir [55, 60];

$$\vec{x}_1 = I_1 \vec{a}_1 + I_2 \vec{a}_2 + I_3 \vec{a}_3. \quad (3.49)$$

Buradaki I_1, I_2 ve I_3 katsayıları, sıfır ile, negatif ve pozitif tamsayı değerleri alırlar. Eğer birim hücrede sadece bir atom varsa, bu denklem atomik pozisyonu da belirtir. Eğer birim hücrede p atom varsa, birim hücredeki her atomun konumu $\vec{x}(b)$ vektörleri ile verilir. Burada b birim hücredeki farklı cins atomları belirtir ve 1,2,...,p gibi değerler alır. Böylece l. birim hücredeki b. atomun pozisyonu şöyle verilir;

$$\vec{x}(b) = \vec{x}(l) + \vec{x}(b). \quad (3.50)$$

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

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{lb\alpha} \Phi_\alpha(lb) u_\alpha(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_\alpha(lb) u_\beta(l'b') \quad (3.51)$$

şeklinde yazılabilir [55]. Burada Φ_0 , atomların hepsi denge durumunda iken kristalin potansiyel enerjisini ifade eder ve bu örgü dinamiği için önemsizdir. Çünkü, potansiyelin konuma göre türevi kuvveti verir ve denge durumunda kuvvet sıfır olacaktır. $\Phi_\alpha(lb)$ ve $\Phi_{\alpha\beta}(lb; l'b')$ şöyle verilir:

$$\Phi_\alpha(lb) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(lb)} \right|_0 \quad ve \quad \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(lb) \partial u_\beta(l'b')} \right|_0 \quad (3.52)$$

Yukarıda yazdığımız iki ifade kristalin denge durumunu ifade eder. $\Phi_\alpha(lb)$ kristalin kararlı olması için denge durumunda sıfır olmalıdır. Kristal için hamiltonyeni harmonik yaklaşımı kullanarak aşağıdaki gibi yazabiliriz;

$$H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{lb\alpha} M_b \dot{u}_\alpha^2(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_\alpha(lb) u_\beta(l'b'). \quad (3.53)$$

l . birim hücredeki b . atomun hareket denklemi ise aşağıdaki gibi verilir;

$$M_b \ddot{u}_\alpha(lb) = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(lb)} = - \sum_{l'b'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_\beta(l'b'). \quad (3.54)$$

$\Phi_{\alpha\beta}(lb; l'b')$ ye atomik kuvvet sabiti denir ve $(l'b')$ atomu β yönünde yer değiştirdiğinde (lb) atomu üzerindeki α yönündeki kuvvetin negatif değerini verir. Kuvvet sabiti matrisi iki önemli simetri koşulunu sağlar. Bunlar geçiş simetrisinden kaynaklanan koşullardır;

$$\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = \Phi_{\alpha\beta}(0b, (l' - l)b'). \quad (3.55)$$

Eğer her bir atom eşit miktarda yer değiştirirse herhangi bir atom üzerindeki kuvvet sıfır olur [55,60];

$$\left. \begin{aligned} \sum \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') &= 0 \\ \sum_{l'b' \neq lb} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') + \Phi_{\alpha\beta}(lb, lb) &= 0 \\ \Phi_{\alpha\beta}(lb, lb) &= - \sum_{l'b' \neq lb} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b'). \end{aligned} \right\} \quad (3.56)$$

Yukarıdaki denklemlerde yazdığımız $\Phi_{\alpha\beta}(lb; lb)$ kuvvet sabitine, öz-terim denir. Ayrıca örgü geçiş simetrisinden hareket denklemi şöyle yazılabilir;

$$M_b \ddot{u}_\alpha(lb) = - \sum_{l'b'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') u_\beta(l'b'). \quad (3.57)$$

Yukarıdaki denkleme şöyle bir çözüm önerilebilir;

$$u_\alpha(lb, \vec{q}) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_q u_\alpha(b, \vec{q}) e^{i[\vec{q}\vec{x}(l) - \omega t]}. \quad (3.58)$$

Burada \vec{q} dalga vektörüdür ve $u_\alpha(b, \vec{q})$, l' 'den bağımsızdır. Bu ifadeyi hareket denkleminde yerine yazarsak hareket denklemini aşağıdaki şekli alır;

$$\omega^2 u_\alpha(\vec{q}, b) = \sum D_{\alpha\beta}(bb', q) u_\beta(q, b'). \quad (3.59)$$

Burada, $D_{\alpha\beta}(bb', q)$ ifadesine 'D-tipi' dinamik matris denir [60]. Bu matris 3x3 lük bir matris olup;

$$D_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{i[\vec{q}\vec{x}(l')]} \quad (3.60)$$

şeklinde yazılır. Sonunda , fonon modları aşağıdaki determinant çözülerek elde edilir;

$$|D_{\alpha\beta}(bb', q) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{bb'}| = 0. \quad (3.61)$$

Bazen de çözüm şöyle seçilir;

$$u_\alpha(lb, \vec{q}) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \dot{u}_\alpha(b, q) e^{i[\vec{q}\vec{x}(l) - \omega t]}. \quad (3.62)$$

Bu ifadeyi hareket denklemine yazarsak;

$$\omega^2 \dot{u}_\alpha(\vec{q}, b) = \sum_{b'\beta} C_{\alpha\beta}(bb', \vec{q}) \dot{u}_\beta(b', \vec{q}) \quad (3.63)$$

çözümünü elde ederiz. $C_{\alpha\beta}(bb', \vec{q})$ ifadesine ‘‘C-tipi dinamik matris’’ denir [60] ve;

$$C_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b M_{b'})^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{-i\vec{q}[\vec{x}(0b) - \vec{x}(l'b')]} \quad (3.64)$$

şeklinde ifade edilir [60].

3.7.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık

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

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (3.65)$$

olarak yazılabilir. Burada E_λ , elektronların temel hal enerjisini ve $n_\lambda(r)$ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Bu denklemi Taylor serisine açarsak;

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = & \int [n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \\ & + n_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i}] dr + Q(\lambda^2) \end{aligned} \quad (3.66)$$

olur. Denklem 3.7'den yararlanarak $\lambda = 0$ civarında türevler hesaplanırsa aşağıdaki ifade yazılabilir;

$$E_\lambda = E_0 + \sum_i \lambda_i \int n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left(\frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \right) dr. \quad (3.67)$$

Kullandığımız λ parametreleri, $U_{\alpha i}(R)$ şeklinde gösterilen iyon yer değiştirmelerini ifade eder. Böylece enerjinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisleri ile ilişkilidir ve bu ilişki aşağıdaki denklemlerle verilir;

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} = \Phi_{\alpha i, \beta j}(R - R') = \Phi_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(R - R') + \Phi_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(R - R'), \quad (3.68)$$

$$\Phi_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(R - R') = \frac{\partial^2 E_{iyon-iyon}}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)}. \quad (3.69)$$

Denklem 3.69'daki $E_{iyon-iyon}$ terimi;

$$E_{iyon-iyon} = \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|} \quad (3.70)$$

şeklinindedir. Sonsuz bir kristalde denklem 3.11'deki toplam yakınsamaz, bu nedenle bu toplama işlemi ters örgü uzayında yapılmıştır. Son olarak elektronik kuvvet sabitini de şöyle yazabiliriz;

$$\Phi_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(R - R') = \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)} \frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{iyon}(r)}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \right) dr. \quad (3.71)$$

Denklem 3.67 ve denklem 3.69 ile verilen iyonik ve elektronik kuvvet sabitleri, denklem 3.57'de yerine konularak dinamik matrisler elde edilir ve denklem 3.59'un çözülmesiyle titreşim enerjileri hesaplanabilir.

BÖLÜM 4. SÜPERİLETKENLİK

4.1. Giriş

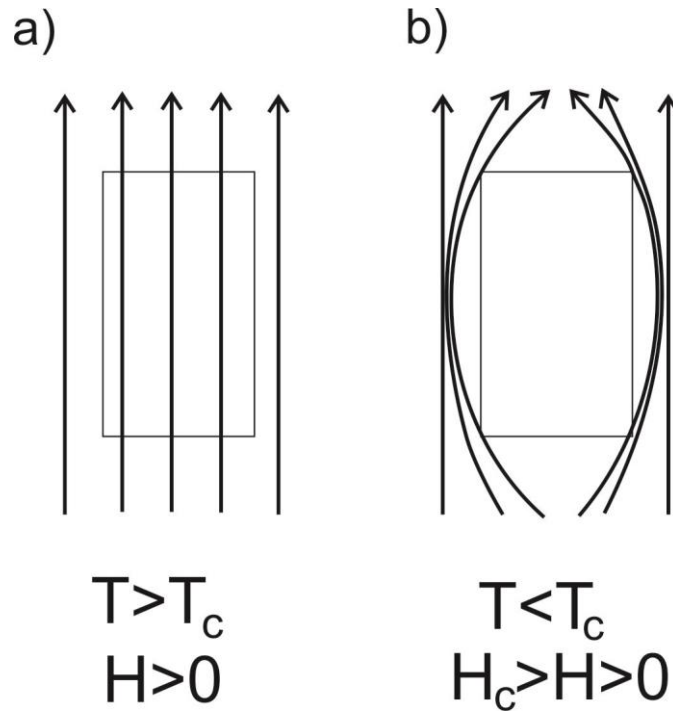
Fiziğin gelişmesi ile birlikte karşımız çıkan yüzlerce sorudan bir tanesi de maddelerin direnci ve elektrik akımını iletmeleri ile ilgilidir. Soru şu şekilde ortaya çıkmıştır:” Bir maddeyi mutlak sıfır sıcaklığı olan 0 K’ ye kadar soğutursak acaba direnci nasıl değişir?” Bu soruya farklı şekilde cevaplar verildi. Bunlar arasından en çok öne çıkan iki cevap şüphesiz birbirlerinin tam zıttı olması nedeniyle dikkatleri üzerine topladı. Bu cevapları veren gruplardan bir tanesinin başını ünlü İngiliz fizikçi Lord Kelvin çekmekteydi. Kelvin’e göre bir maddeyi mutlak sıfır sıcaklığının yakınlıklarına kadar soğutmak tüm titreşimleri sonlandıracağından direncin sonsuza gitmesi ve dolayısıyla akım geçişinin mümkün olmaması ile sonuçlanacaktı [74]. Buna karşı gelen grubun başını çeken Heike Kamerlingh Onnes’in bu soruya cevabı daha radikaldir. Onnes’e göre bu sıcaklığa yaklaşan bir materyal için direnç kalmayacak, akım herhangi bir engellemeyle karşılaşmadan sorunsuzca malzeme içerisinde akabilecekti [74]. Farklı bilim adamları tarafından desteklenen bu görüşlerden hangisinin geçerli olacağı deneysel veriler olmadan bulunabilecek gibi durmuyordu. Sıcaklığı o kadar düşük değerlere düşürmek ise henüz bilinmiyordu.

Bu bilinmezlik 1908 yılına kadar devam etti. Bu sene içerisinde Onnes, Helyum gazını 4 K civarında sıvılaştırmayı başararak malzemelerin bu sıcaklıklara kadar indirilebileceğini gösterdi [74]. Hemen arkasından 1912 senesinde civayı 4 K sıcaklığına kadar indirerek katılaştırdı ve bu malzemedен elde ettiği tele akım verdi [75]. Bir sene sonra tel kontrol edildiğinde aynı akımın devam ettiği ve neredeyse hiç bir akım kaybı olmadığı gözlemlendi. Bu da Onnes’in sıfır direnç teorisinin kanıtı olarak literatüre ‘Süperiletkenlik’ olarak geçti. O günden bu güne farklı yaklaşımlarla

süperiletkenlik açıklanmaya çalışılsa da süperiletkenliğin temel kökeni halen güncelliğini koruyan araştırma konularından birisidir.

4.2. Meissner Etkisi

1933 senesinde Meissner ve Ochrenfeld, süperiletken bir maddenin süperiletkenlik özelliğini kazandığı kritik sıcaklığa kadar soğutulduktan sonra üzerine uygulanan dış manyetik alanı tamamen dışladığını gözlemlemişlerdir [2]. Bu olay mükemmel bir diyamanyetik etkidir (Şekil 4.1). Tabi ki bunun gözlemlenebilmesi için uygulanan manyetik alanın büyüklüğünün kritik manyetik alan olan $H_C(T)$ 'den küçük olması gerekmektedir. Teknolojiye de hızla adapte edilmiş olan bu etki MAGLEV trenlerin temel prensibini oluşturmaktadır.



Şekil 4.1. Bir süperiletken üzerine uygulanan manyetik akının davranışı (a) kritik sıcaklığın üzerinde (b) kritik sıcaklık ve manyetik alanın altında iken görülmektedir.

Öte yandan T_c değerinden düşük sıcaklıklarda içte manyetik akıyı sıfırlamak için yüzeyde devamlı akımlar indüklenir. Bu mükemmel diyamanyetik olay için manyetik geçirgenlik denklemi;

$$\chi = \frac{M}{H} = -\frac{1}{4\pi} \quad (4.1)$$

olur [76]. Burada M, manyetizasyon katsayısı; H, uygulanan dış manyetik alanı temsil etmektedir. χ ise manyetik geçirgenlik olup SI birim sisteminde $\chi = -\frac{1}{\mu_0}$ birimindedir [76].

4.3. London Denklemleri

1935 senesinde F. ve H. London kardeşler Meissner etkisini açıklamak için bir model ortaya attılar [3]. Bu teori süperiletkenliğin elektrodinamik özelliklerini açıklamaya çalışan ilk fenomenolojik teoridir [77].

London teorisine göre elektrik alanı içerisinde süperelektronların hareket denklemi;

$$n_s m = \frac{d\vec{V}_s}{dt} = n_s e \vec{E} \quad (4.2)$$

olarak yazılabilir. Parametrelere bakacak olursak m, elektronun kütlesi; e, elektronun yükü; \vec{V}_s , süperakışkanın hızı; n_s , süper sıvının elektron yoğunluğudur. Süperakımların yoğunluğu $j_s = n_s e \mathcal{V}_s$ olacak şekilde I. London denklemini yazacak olursak [77];

$$\vec{E} = \frac{d}{dt} (\Lambda \vec{j}_s). \quad (4.3)$$

$\Lambda = \frac{m}{n_s e^2}$ olacak şekilde bir sabittir. II. London denklemi ise [77];

$$\vec{j}_s = -\frac{1}{c\Lambda} (\vec{A}) \quad (4.4)$$

olarak verilmiştir. \vec{A} , süperiletkenin yüzeyini temsil ederken $\Lambda = \frac{4\pi\lambda^2}{c^2}$ ve $\lambda^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}$ değerlerine eşittir.

4.4. Süperiletkenlik Parametrelerinin Hesaplanması

İlk bölümde de bahsedildiği gibi süperiletkenliğin ilk fenomenolojik teorisi olarak kabul edilen teori, teoriyi oluşturan üç kişinin (Bardeen, Cooper ve Schrieffer) tarafından önerilmiş olan BCS teorisidir [5]. Bu teoriye göre süperiletkenliği oluşturan temel etmen, “Cooper çifti” adını taşıyan ve itici Coulomb kuvvetinin üstesinden gelerek çift oluşturan elektronlardır [73].

Kristal içerisindeki atomların süperiletkenliğe katkılarını hesaplayabilmek için elektronik durum yoğunluğu hesaplanmalıdır. “Cooper çiftleri”, enerjisi Fermi enerjisine yakın elektronlar tarafından oluşturulduğundan Fermi seviyesindeki durum yoğunluğunun ($N(E_F)$) hesaplanması oldukça önemlidir. McMillan [78] ve Hopfield [79] Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu ile elektron-fonon parametresi arasındaki ilişkiyi aşağıdaki gibi ifade ettiler.

$$\lambda = \frac{N(E_F)\langle I^2 \rangle}{M\langle \omega^2 \rangle} \quad (4.5)$$

Bu eşitlikte “ λ ”, elektron-fonon etkileşim parametresi; “ I ”, elektron-fonon etkileşim matrisi ; “ ω ”, fonon frekansı; M ise atomik kütedir. Bu formül açık bir şekilde göstermektedir ki Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu elektron-fonon etkileşimi parametresine olumlu katkı yapmaktadır.

BCS teorisine göre süperiletkenliğin kaynağı “Cooper çifti” olarak adlandırılan elektron çifti olduğundan bahsetmiştik. Fonon alışverişi Cooper çiftlerini bir arada tutan etkidir. Bu yüzden malzemenin süperiletkenlik özellikleri titreşim özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Hangi atomik titreşimlerin Cooper çiftlerinin oluşumuna katkı yaptığının belirlenmesi için fonon durum yoğunluğunun da hesaplanması gerekmektedir.

Süperiletkenlik sıcaklığının hesaplanması için elektron-fonon etkileşimi parametresinin sağlıklı bir şekilde elde edilmesi gerekmektedir. Kimi zaman elektron-fonon etkileşim parametresi McMillen-Hopfield parametresinden hesaplanmaktadır. Bu hesaplama sürecinde kullanılan $N(E_F)$ ve $\langle I^2 \rangle$ terimleri elektronik nicelikler olup fonon frekansları ve özdeğer vektörlerine gerek yoktur. Sadece $\langle \omega^2 \rangle$ terimi fonon frekansı içermektedir. Bu değer ise Debye sıcaklığından $(\theta_D^2/2)$ ve Debye sıcaklığı da;

$$\theta_D = \frac{h}{k_b} \left(\frac{3n\rho N_A}{4\pi M} \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (4.6)$$

eşitliğinden elde edilir [80]. Burada v_m , sesin ortamdaki hızı; h , k_B ve N_A sırasıyla Planck, Boltzmann sabitleri ve Avogadro sayısı; ρ , kütlece yoğunluk; M , moleküler ağırlık ve n , birim hücredeki atom sayısıdır. Bu metotla hangi fonon modlarının elektronlarla etkileştiğini bulmak mümkün değildir. λ parametresinin hesaplanmasının en sağlıklı yolu “Eliashberg Spektral Fonksiyon”unun ($\alpha^2 F(\omega)$) hesaplanmasıdır. Bu fonksiyon α^2 ve $F(\omega)$ terimlerinden oluşur. α^2 elektron-fonon etkileşimi matris elementini içerirken, $F(\omega)$ fonon durum yoğunluğudur. Bu fonksiyonun integral elektron-fonon etkileşimi parametresini verir [91];

$$\lambda = \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4.7)$$

Bu metot hem elektronik hem de fononik katkıyı içerdiği için süperiletkenlik çalışmalarında daha sağlıklı sonuçlar verir.

Yapılan çalışmalar şunu göstermektedir ki BCS tipi süperiletkenlerde süperiletkenlik özellikleri üzerine yapılan çalışmalarda tüm elektronik spektrum, tüm fonon spektrumu ve elektron-fonon etkileşimini temsil eden Eliashberg spektral fonksiyonu mutlaka hesaplanmalıdır. Sadece Brillouin merkezi fonon modlar veya elektronik

spektrum ile hesaplanan elektron-fonon etkileşimi çalışmalarında hata payı yüksek olabilir. Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı T_c , Allen-Dynes formülünden;

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1,2} \exp\left(-\frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62\lambda)}\right) \quad (4.8)$$

şeklinde hesaplanabilir [81-83]. ω_{ln} logaritmik ortalama frekans da Eliashberg spektral fonksiyonu[91];

$$\omega_{ln} = \exp\left[2\lambda^{-1} \int_0^\omega \frac{d\omega}{d} \alpha^2 F(\omega) \ln\omega\right] \quad (4.9)$$

ile elde edilir [81]. Süperiletkenlik sıcaklığı formülündeki μ^* Coulomb etkileşim parametresi olup 0,1 ile 0,16 arasında değerler almaktadır [81-83].

Elektron-fonon parametresinin hesaplanmasından sonra Eliashberg spektral fonksiyonu;

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_F)} \sum_{qj} \frac{\gamma_{qj}}{\hbar\omega_{qj}} \delta(\omega - \omega_{qj}) \quad (4.10)$$

kullanılarak hesaplanır[91]. Ayrıca elektronik özısı değeri [94];

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) (1 + \lambda) \quad (4.10)$$

ile hesaplanmıştır. Tezde süperiletkenlik özelliklerinin incelenmesinde kullanmış olduğumuz denklemler bu şekilde sıralanabilir.

BÖLÜM 5. SONUÇ

5.1. Giriş

Borkarbid olarak adlandırılan RM_2B_2C (R=Lantanit veya geçiş metali, M=Geçiş metali) malzemeleri $ThCr_2Si_2$ – yapının bir türevi olan Hacim Merkezli Tetragonal (Body Centred Tetragonal-BCT) $LuNi_2B_2C$ kristal yapıda $I4/mmm$ Wykoff uzay grubunda yer alırlar. Tetragonal yapıları nedeniyle kristalin tanımlanması için üç parametre gerekmektedir. Bunlardan a ve c örgü parametreleri iken z bir iç parametre olarak belirlenmelidir (Bknz. Bölüm 2). $LuNi_2B_2C$ kristal yapıda atomların yerleştikleri konumlar kristal parametreler biriminden sırasıyla Lu 2a (0,0,0)'da, Ni 4d(0,1/2,1/4) 'de, B 4e(0,0,z)'de ve C 2b(0,0,1/2)'de yer alır. BCT yapı R-M₂-B-RC olarak dörtgen katmanlar şeklinde üst üste istiflenmiş olarak düşünülebilir. Şekil 2.5'te de görülebileceği gibi bir MB₄ tetrahedrası oluşturarak bir α_{B-M-B} açısına sahip olurlar.

RM_2B_2C (R=Lantanit veya geçiş metali, M=Geçiş metali) Borkarbid yapıdaki malzemelerden YPd_2B_2C için 1994 senesinde Cava ve arkadaşları [67] tarafından 23 K geçiş sıcaklığı değeri ile ilk defa süperiletkenlik gözlemlendi. Yine aynı sene içerisinde Sun ve arkadaşları da aynı malzeme için süperiletkenliği deneysel olarak gözlemlədiler [68]. Hemen arkasından ardı ardına yeni süperiletken borkarbid keşifleri devam etti. Bu keşifler sırasında bulunan malzemelerden bir diğeri olan YPt_2B_2C için geçiş sıcaklığı 10 K civarlarında tespit edilmiştir [69]. Tezde bu iki malzemenin özeelikleri incelenmiş ve süperiletkenliğe neden olan faktörler belirlenmeye çalışılmıştır.

İncelemelerde düzlem dalga ve pseudopotansiyel teorilerini baz alan QUANTUM ESPRESSO [84] programı kullanılmıştır. Perdew-Burke-Ernzerhof tarafından parametrize edilmiş GGA [85] yaklaşımı kullanılarak değış-tokuş ve korelasyon

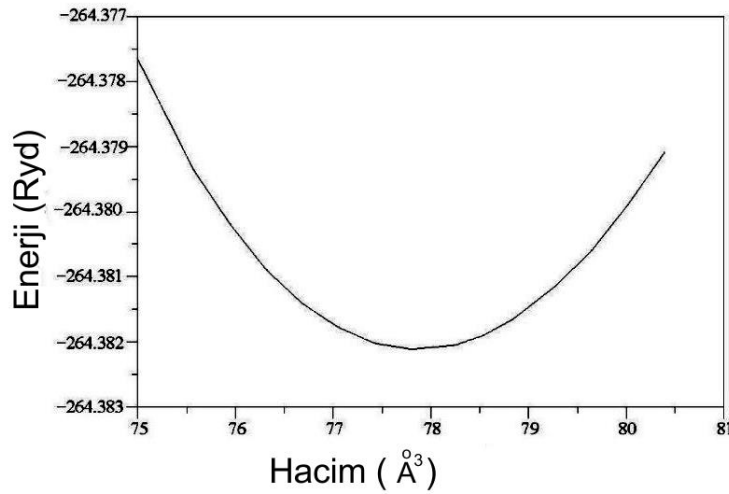
etkileşimlerini tanımlanmıştır. Elektron-iyon etkileşimi Ultrasoft pseudopotansiyeller [86,87] ile tanımlanırken elektronik yük yoğunluğu kesme enerjisi 240 Ry olarak alınmıştır. Kohn-Sham denklemleri [63] Brillouin bölgesi içerisinde bir set Monkhorst-Pack [88] özel \vec{k} noktaları kullanılarak kararlaştırılmıştır. Fonon frekansları lineer-tepki metodu [85] ile hesaplanırken süperiletkenlik özellikleri Migdal ve Eliashberg yaklaşımları ile hesaplanmıştır [89-90].

5.2. YPd₂B₂C Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

5.2.1. Yapısal ve elektronik özellikler

YPd₂B₂C materyali için elde edilmiş enerji-hacim grafiği Şekil 5.1.'de, kristal yapı ise şekil 5.2'de görülmektedir. Bu malzeme Cisim Merkezli Tetragonal (Body Centred Tetragonal-BCT) LuNi₂B₂C kristal yapıda (ThCr₂Si₂-yapı bazlı) olduğu bulunmuştur. Enerji-Hacim grafiği çizilerek malzemenin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine göre en kararlı olduğu nokta hesaplanmış ve bu noktada malzemenin örgü parametreleri ile Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevi de hesaplanmıştır. Bu grafikten elde edilen örgü parametreleri YPd₂B₂C için a=b=3,807 Å, c=10,745 Å iç parametre değeri kristal koordinatlar cinsinden z=0,3631 olarak hesaplandı. Bulunan bu değerler daha önceki deneysel sonuçlar olan a=b=3,760 Å ve c=10,740Å [70] ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

YPd₂B₂C için bulk modülü B ve bulk modülün basınca göre birinci türevi B' değerleri ise sırasıyla 203,5 GPa ve 4,01 olarak hesaplanmıştır. B değerinin daha önceden bulunmuş olan teorik değeri 228,0 GPa'dır [71]. Tablo 1'de malzemenin hesaplanan teorik değerleri ve onlara karşılık gelen önceki deneysel ve teorik değerler görülmektedir.



Şekil 5.1. YPd₂B₂C malzemesi için hesaplamalar sonucu elde edilen enerji-hacim grafiği

Bunlara ek olarak elektron-fonon etkileşimini farklı şekillerde etkilediğini düşündüğümüz bazı mesafeler ve açılar da hesaplanmıştır. Karbon ve Bor atomları arasındaki mesafe $d(C-B)$; geçiş metalleri Paladyumlar arasındaki mesafe $d(Pd-Pd)$; Paladyum ve Bor atomları arasındaki mesafe $d(Pd-B)$ ve B-Pd-B arasındaki açı α da hesaplamalarımız arasındadır.

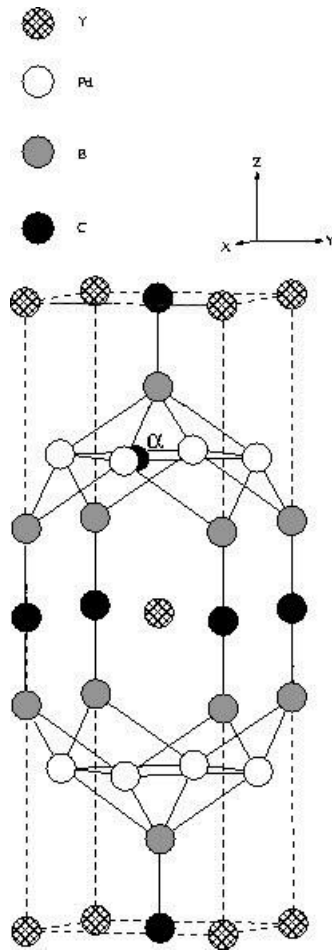
Tablodan da görülebileceği gibi elde ettiğimiz sonuçların daha önceki verilerle iyi uyumlu olduğu görülmektedir. Bu da yapmış olduğumuz yapısal hesaplamaların başarılı olduğunun bir kanıtıdır.

Atomlar arası mesafeleri ve açığı, diğer materyaller ile de kıyaslayarak şekil 5.2’de gözlemlenen tetrahedra yapının ideal açısı olan $109,5^\circ$ ’ye yaklaştıkça süperiletkenlik parametresinin değişimi hakkında yorumda bulunabileceğiz.

YPd₂B₂C için elektronik enerji band yapısı Şekil 5.3’de görüldüğü gibi elde edilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak ayarlanmış ve yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Elde edilen bulgular daha önce hesaplanmış teorik çalışmalar ile oldukça uyumludur [68].

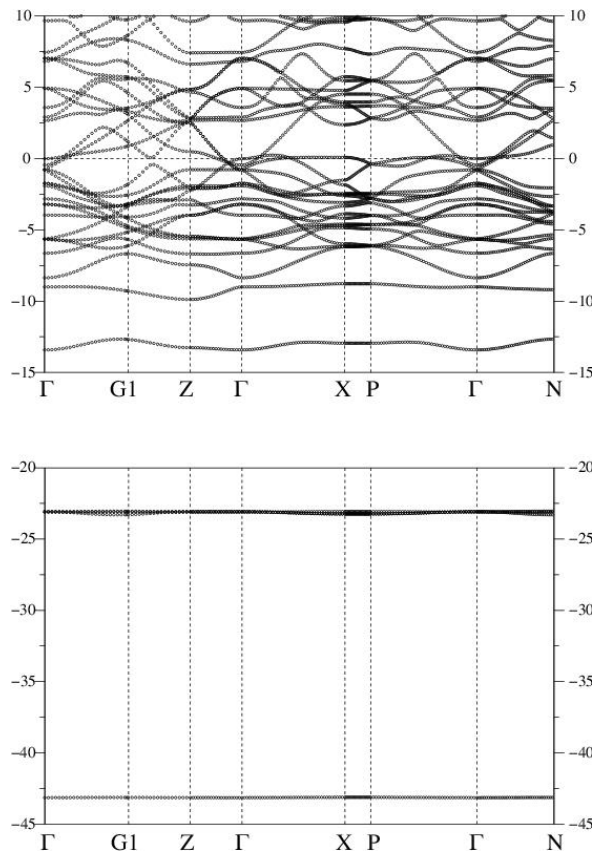
Tablo 5.1. YPd₂B₂C malzemesi için hesaplanan değerlerin daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanması

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	B(Gpa)	B'	z	$d(\text{C-B})(\text{\AA})$	$d(\text{Pd-Pd})(\text{\AA})$	$d(\text{Pd-B})(\text{\AA})$	α
Bu Çalışma	3,807	10,745	77,86	203,5	4,01	0,363	1,471	2,692	2,258	106,84
LDA[71]	3,760	10,719	75,77	228	-	-	-	-	-	-
Deneysel[68]	3,710	10,810	74,39	-	-	-	-	-	-	-
Deneysel[72]	3,760	10,740	75,91	-	-	-	-	-	-	-

Şekil 5.2. YPd₂B₂C materyali için tetrahedral yapı ve açıların gösterilmesi.

Şekli incelediğimizde dağılımda Fermi seviyesinin üstünde ve altındaki bandlarda hatırı sayılır bir üst üste binme olduğu açıkça görülmektedir. Bu da YPd₂B₂C'nin metalik bir yapıya sahip olduğunun kanıtıdır.

En düşük band, diğer valans bandlarından tamamen ayrılmış ve özellikle Γ -N ve Γ -P simetri yönlerinde parabolik bir dağılım göstermektedir. Şekil 5.4'te görülen enerji durum yoğunluğu grafiklerine bakarak bu banda daha çok C 2s orbitalinin katkı yaptığını, B atomunun da 2s ve 2p orbitalleri ile bir miktar katkıda bulunduğunu görebiliriz. -9 eV seviyesinden başlayan tek banda ise katkı daha çok B 2s ve C 2p orbitallerinden kaynaklanmıştır.

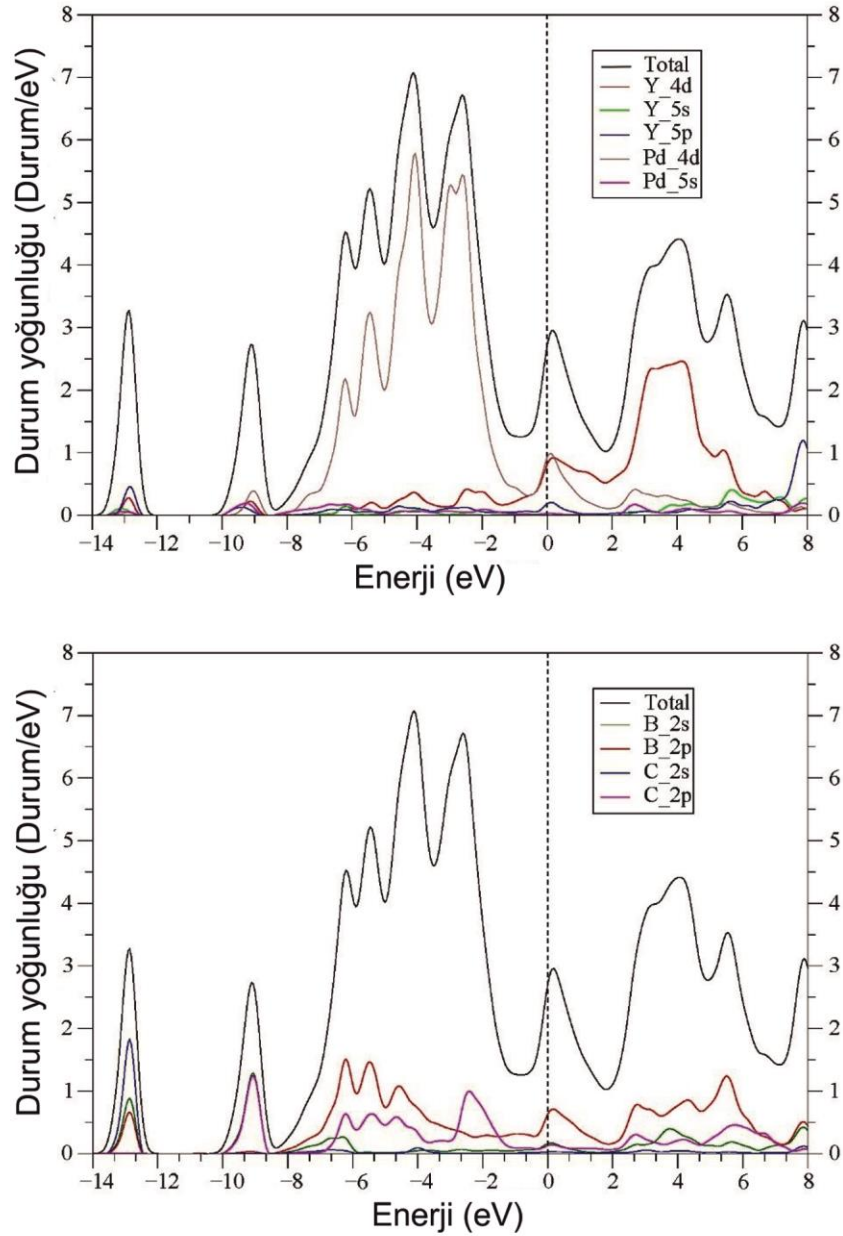


Şekil 5.3. YPd₂B₂C için elektronik enerji band yapısı

Yine Şekil 5.4'ten Fermi seviyesine en fazla katkıda bulunan orbital Pd 4d olduğu görülmektedir. Daha sonraki en büyük katkı Y atomlarının 4d orbitalinden gelmektedir. B ve C atomları ise 2p orbital hibritleşmesi ile Fermi seviyesine katkıda bulunmaktadır. Bulmuş olduğumuz bu sonuçlar daha önceki teorik çalışma ile de oldukça uyumludur [68].

Elektronik durum yoğunluklarına bakıldığında Fermi seviyesi civarındaki durum yoğunluğu ($N(E_F)$) 2,86 Durum/eV olarak bulunmuştur. $N(E_F)$ değerine en büyük

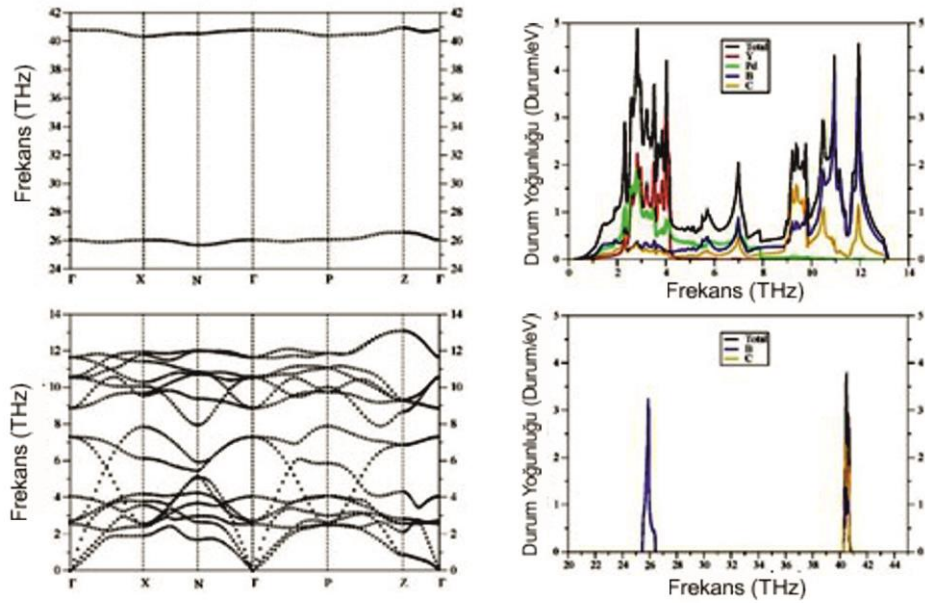
katkı %32 ile Pd 4d orbitalinden, daha sonra ise %28 ile Y 4d orbitali olduğunu görmekteyiz. B atomunun 2p orbitalinin katkısı ise %22 kadar olduğu hesaplanmıştır. Bu da Cooper çiftleri oluşumuna en fazla katkının bu üç orbitalden geldiğini göstermektedir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. YPd₂B₂C için elektron durum yoğunluğu.

5.2.2. Titreşim ve Süperiletkenlik özellikleri

Titreşim özellikleri tam bir elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanabilmesi için ölçülmesi gereken en önemli özelliklerden birisidir. Bunun için Brillouin bölgesi içerisinde hesapladığımız fonon dağılım eğrilerini Şekil 5.5'te görülmektedir. Tüm fonon modları pozitif frekanslara sahip olduklarından malzemenin BCT yapıda dinamik olarak kararlı olduğunu rahatlıkla söyleyebiliriz.

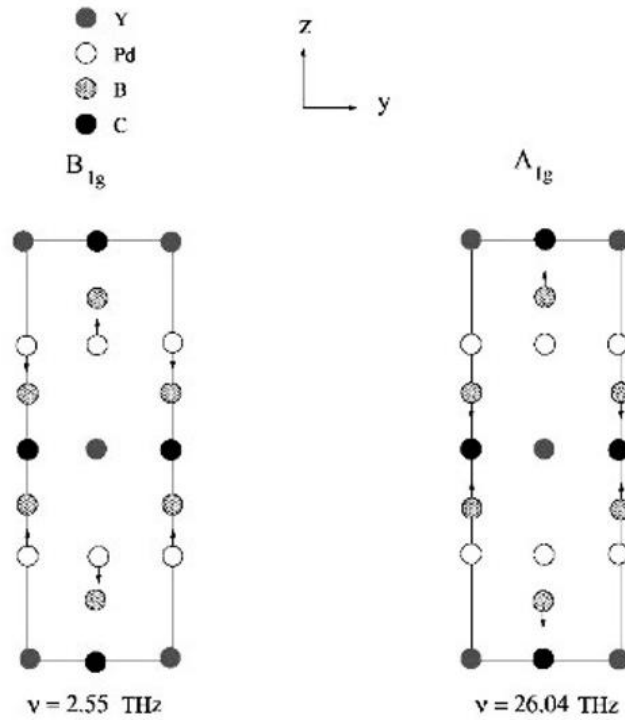


Şekil 5.5 Titreşim modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi (sağda) titreşim durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi görülmektedir.

Her bir birim hücrede altı atom içerdiğinden toplamda onsekiz adet fonon moduna sahiptir. Bunlardan üçü akustik diğer onbeş tanesi ise optik moddur. İlk onaltı atom modu 13,2 Thz seviyesine kadar çıkarken 26 THz frekansındaki A_{1g} modu neredeyse dümdüzdür. En üstteki düz band ise 41 THz seviyelerinde yer almaktadır.

Süperiletkenlik incelemeleri için elektron-fonon etkileşim parametresi λ 'nın değeri 1,48 civarında bulunmuştur. Bu parametre oldukça güçlü bir elektron-fonon etkileşimi olduğunu ve yüksek bir geçiş sıcaklığı beklenmesini öngörmektedir. Şekil 5.6'da Γ noktasında elektron-fonon etkileşimine en yüksek katkıyı sağlayan A_{1g} ve B_{1g} modlarında atomlarının titreşimleri görülmektedir.

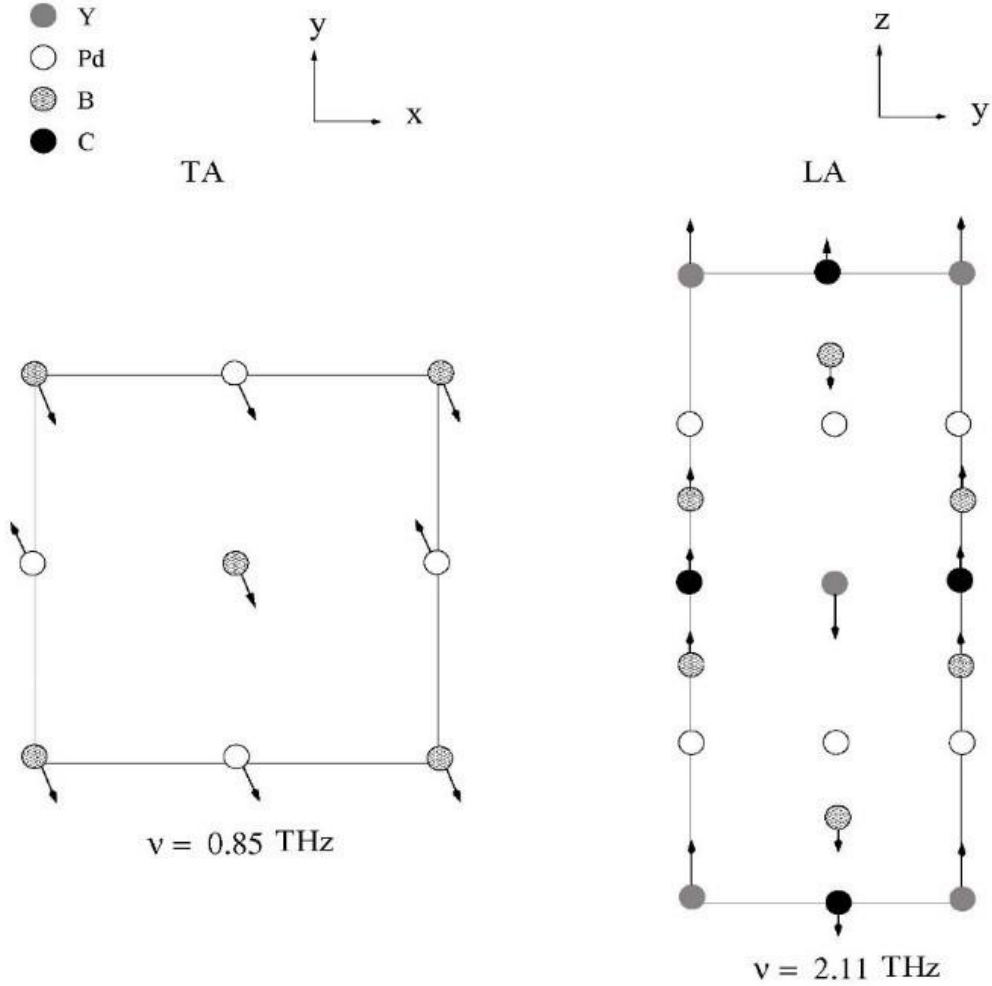
YPd₂B₂C için Z noktasında en büyük katkıyı yapan Enine Akustik (TA) ve Boyuna Akustik (LA) modlarının özvektörler ile gösterimi de şekil 5.7’de verilmiştir. Yine Şekil 5.8’de $\Gamma - Z$ doğrultusu boyunca düşük frekanslı titreşim modlarının dağılımı ve elektron-fonon parametresinin $\Gamma - Z$ doğrultusu boyunca en yüksek katkıyı yapan modlarla değişimi görülmektedir. Dikkat edileceği gibi Γ noktasında en yüksek katkı B_{1g} modundan geliyor olsa da $\Gamma - Z$ boyunca en yüksek katkı TA modundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.6. Γ yüksek simetri noktasında elektron-fonon parametresine en yüksek katkıyı yapan A_{1g} ve B_{1g} fonon modlarının frekansları ve atomların titreşim yönleri

Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının hesaplanması için Eliashberg spektral fonksiyonu; ifadesinin hesaplanması gerekmektedir [90]. Bu hesaplama yapıldıktan sonra Allen-Dynes denklemi ile süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı bulunabilir. Bulunan değerler ve

daha önceki çalışmalar ile kıyaslanmaları Tablo 5.2’de verilmiştir. Yine aynı tabloda hesaplanan Debye sıcaklığı değerleri de görülmektedir.

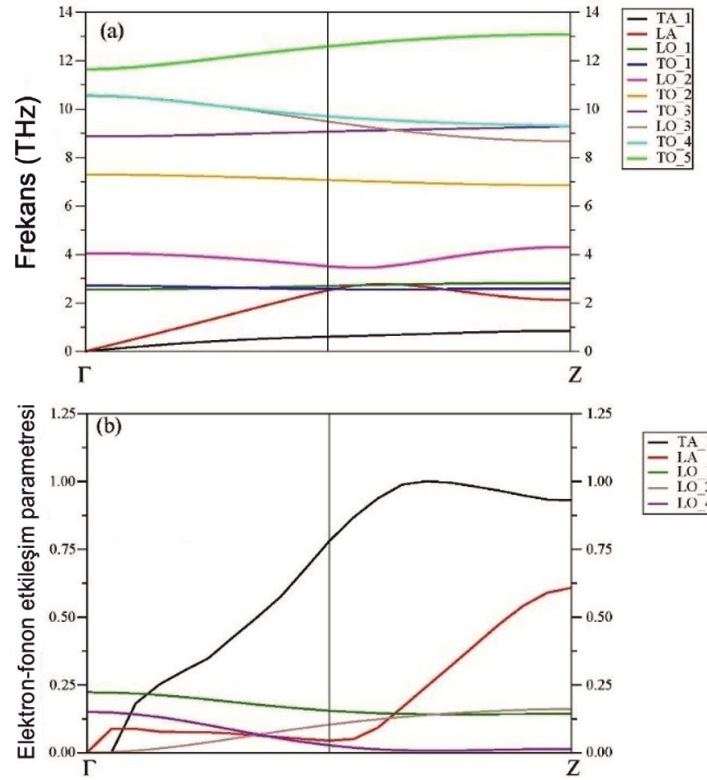


Şekil 5.7. YPd₂B₂C atomu için Z noktasında TA ve LA modlarının özvektörleri ile gösterimi

Görüldüğü gibi hesaplamalarda bulunan teorik T_c değeri ile deneysel T_c değeri arasında oldukça iyi bir uyum söz konusudur.

Tablo 5.2. YPd₂B₂C malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E_F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini ; $\omega(\ln)$, ortalama logaritmik frekansı; θ_D , Debye sıcaklığını; T_c, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını göstermektedir.

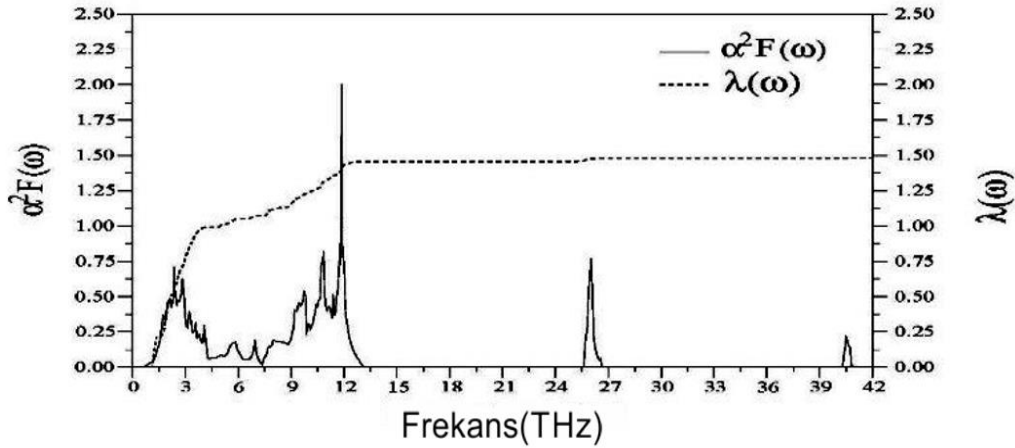
	N(E _F)	λ	$\omega(\ln)$ K	$\gamma \left(\frac{mJ}{molK^2} \right)$	θ_D	T _c (K)
Bu Çalışma	2,86	1,48	182	16,6	218	20,6
Deneysel(28)						21



Şekil 5.8. (Üstte) Γ -Z doğrultusu boyunca düşük frekanslı titreşimlerin dağılımı görülmektedir. (Altta) Γ -Z boyunca λ parametresine en yüksek katkıyı yapan titreşim modlarının etkisi görülmektedir.

Elektron-fonon parametresinin hesaplanmasından sonra Eliashberg spektral fonksiyonu kullanılmış ve elde edilen dağılımlar Şekil 5.9'da gösterilmiştir. Buna göre

elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı düşük frekanslı modlardan gelmekte olduğu bariz bir biçimde görülmektedir.

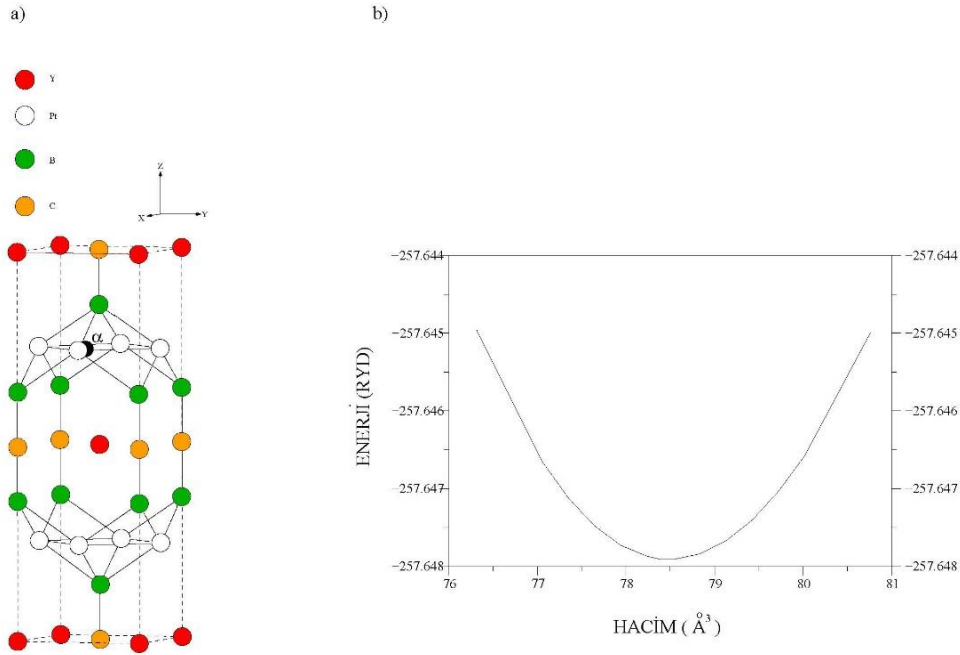


Şekil 5.9. Elishberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi

5.3. YPt₂B₂C Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

5.3.1. Yapısal ve elektronik özellikler

YPt₂B₂C materyali için elde edilmiş kristal yapı ve enerji-hacim grafiği Şekil 5.10.'de görülmektedir. Bu malzeme de Cisim Merkezli Tetragonal (Body Centred Tetragonal-BCT) LuNi₂B₂C kristal yapıya (ThCr₂Si₂-yapı bazlı) sahiptir. Enerji-Hacim grafiği çizilerek malzemenin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine göre en kararlı olduğu nokta hesaplanmış ve bu noktada malzemenin örgü parametreleri ile Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevi de hesaplanmıştır. Bu grafikten elde edilen örgü parametreleri YPt₂B₂C için a=b=3,809 Å , c=10,818 Å iç parametre değeri kristal koordinatlar cinsinden z=0,3634 olarak hesaplandı. Bulunan bu değerler daha önceki deneysel sonuçlar olan a=b=3,790 Å ve c=10,710Å [73] ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.10. YPt₂B₂C malzemesi için a.)kristal yapının gösterimi ve b.)hesaplamalar sonucu elde edilen enerji-hacim grafiği

YPt₂B₂C için bulk modülü B ve bulk modülün basınca göre birinci türevi B' değerleri ise sırasıyla 170,0 GPa ve 4,62 olarak hesaplanmıştır. Tablo 5.3'de malzemenin hesaplanan teorik değerleri ve onlara karşılık gelen önceki deneysel değerler görülmektedir.

Ayrıca daha önceki materyalde de belirttiğimiz bazı mesafeler ve açılar da hesaplanmıştır. Karbon ve Bor atomları arasındaki mesafe d(C-B); geçiş metalleri Platinyumlar arasındaki mesafe d(Pt-Pt); Platinyum ve Bor atomları arasındaki mesafe d(Pt-B) ve B-Pt-B arasındaki açı α 'da hesaplamalarımız arasındadır.

Tablodan da görülebileceği gibi elde ettiğimiz sonuçların daha önceki mevcut verilerle iyi uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 5.3. YPt₂B₂C malzemesi için hesaplanmış olan yapısal değerler ve mevcut deneysel verilerle kıyaslanması görülmektedir.

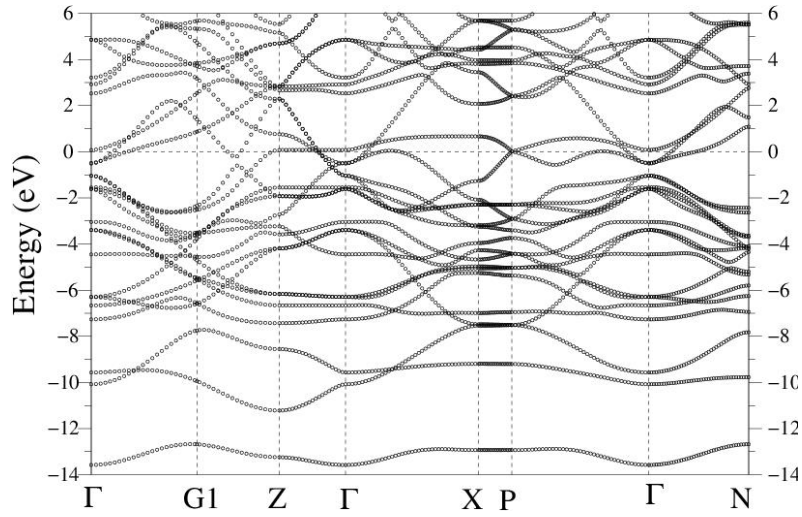
	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	B(Gpa)	B'	z	d(C-B)(Å)	d(P-Pt)(Å)	d(Pt-B)(Å)	$\alpha(^{\circ})$
Bu Çalışma	3,809	10,818	78,47	170,0	4,62	0,364	1,475	2,694	2,267	107,10
Deneysel[73]	3,790	10,710	76,92							

YPt₂B₂C için elektronik enerji band yapısı Şekil 5.11'de görüldüğü gibi elde edilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak ayarlanmış ve yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Şekli incelediğimizde dağılımda Fermi seviyesinin üstünde ve altındaki bandlar arasında geçişler görülmekte ve YPd₂B₂C'nin metalik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

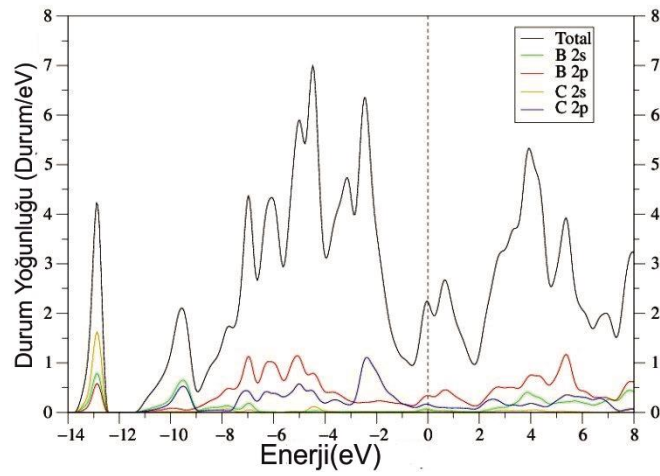
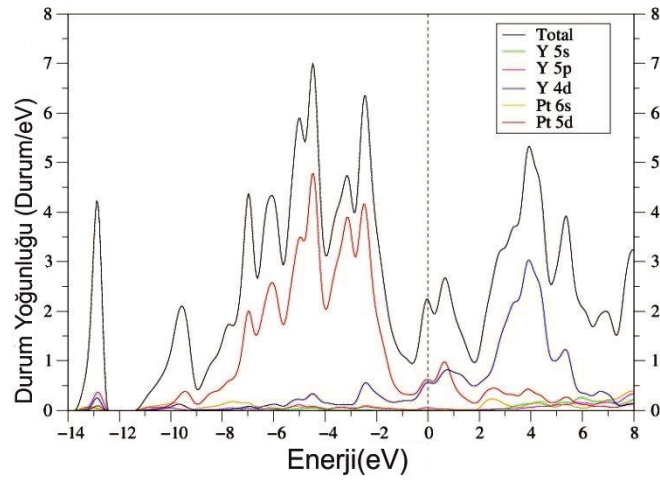
En düşük band, diğer valans bandlarından tamamen ayrılmış ve özellikle Γ -N ve Γ -P simetri yönlerinde parabolik bir dağılım göstermektedir. Şekil 5.12'te görülen enerji durum yoğunluğu grafiklerine bakarak bu banda daha çok C 2s orbitalinin katkı yaptığını, B atomunun da 2s ve 2p orbitalleri ile bir miktar katkıda bulunduğunu görebiliriz. -9 eV seviyesinden başlayan tek banda ise katkı daha çok B 2s ve C 2p orbitallerinden kaynaklanmıştır.

Yine Şekil 5.12'den Fermi seviyesine en fazla katkıda bulunanlar Pt atomunun 5d orbital ile Y atomunun 4d orbitalleri olduğu görülmektedir. B ve C atomları ise 2p orbital hibritleşmesi ile Fermi seviyesine katkıda bulunmaktadır.

Elektronik durum yoğunluklarına bakıldığında Fermi seviyesi civarındaki durum yoğunluğu ($N(E_F)$) 1,96 durum/eV olarak bulunmuştur. (Şekil 5.12).



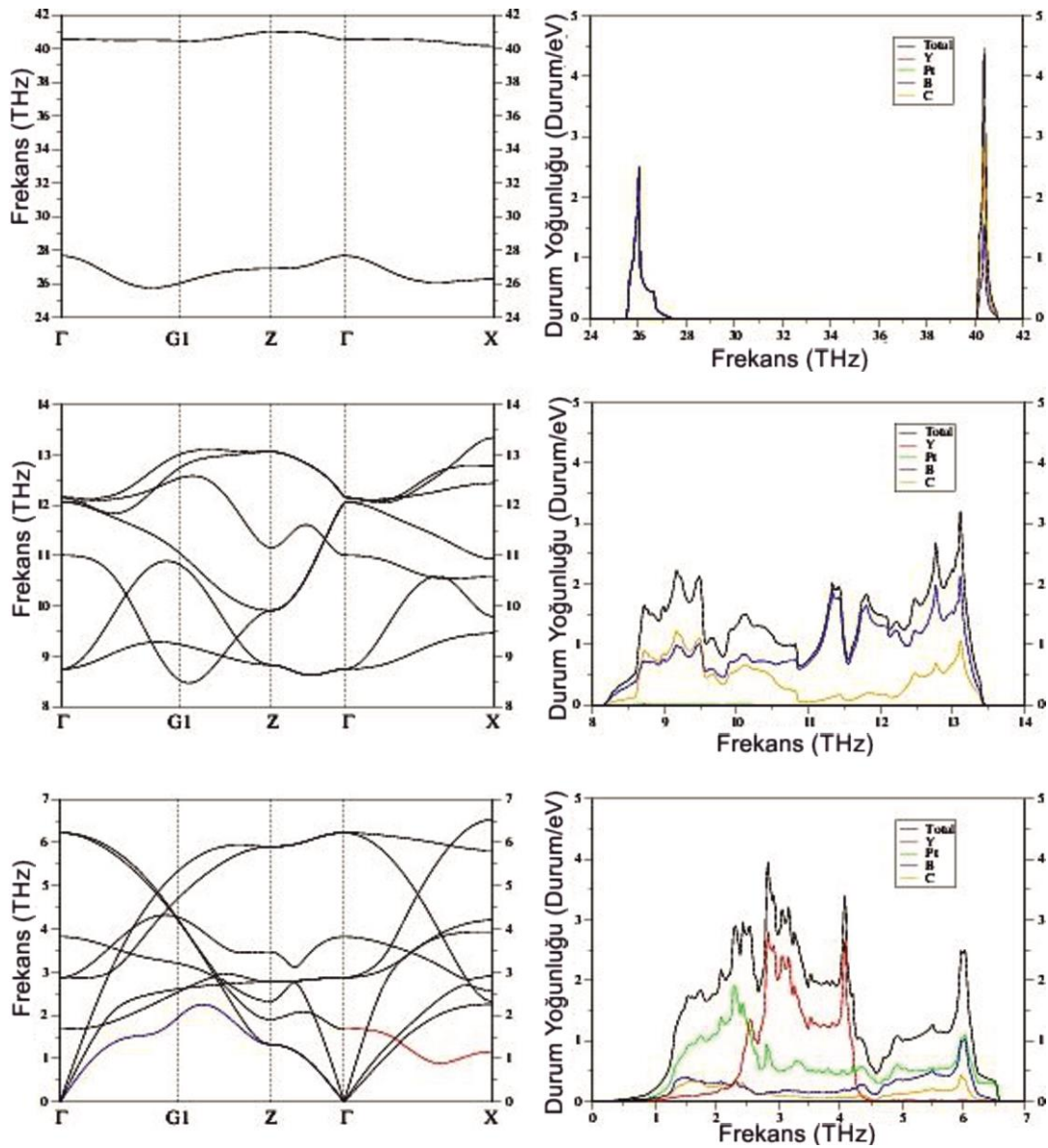
Şekil 5.11. YPt₂B₂C için elektronik enerji band yapısı



Şekil 5.12. YPt₂B₂C için elektron durum yoğunluğunun enerjiye göre değişimi grafiği görülmektedir.

5.3.2. Titreşim ve süperiletkenlik özellikleri

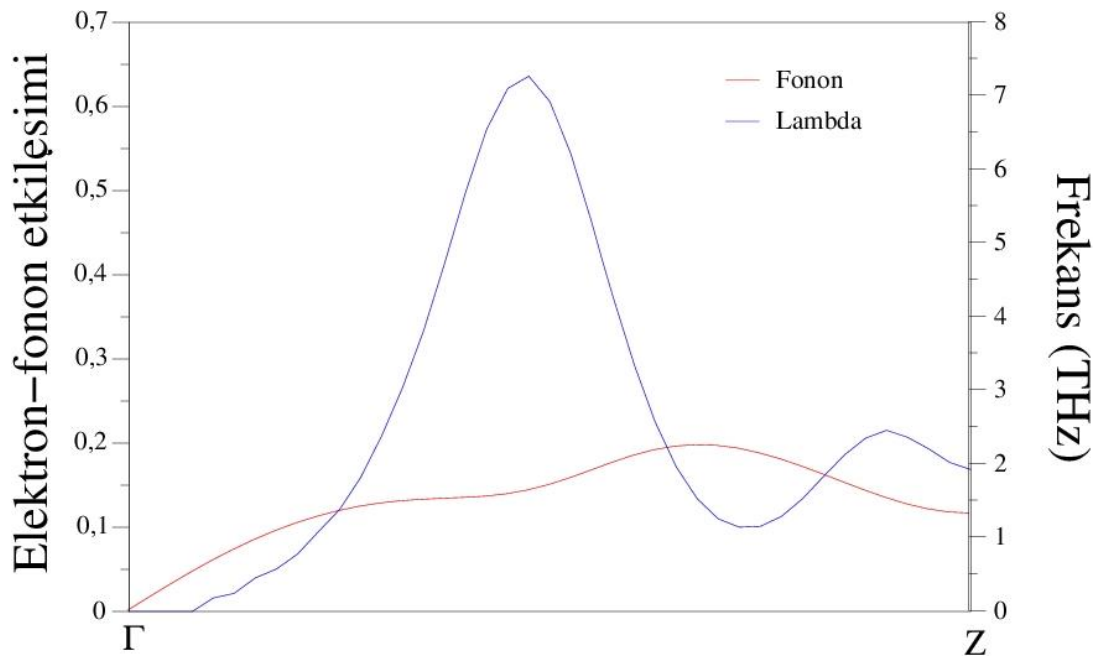
Titreşim özellikleri tam bir elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanabilmesi için ölçülmesi gereken en önemli özelliklerden birisidir. Bunun için Brillouin bölgesi içerisinde hesapladığımız fonon dağılım eğrilerini Şekil 5.5'te görülmektedir. Tüm fonon modları pozitif frekanslara sahip olduklarından malzemenin Cisim Merkezli Tetragonal yapıda dinamik olarak kararlı olduğu rahatlıkla söylenebilir.



Şekil 5.13. YPt_2B_2C için hesaplanmış olan fonon dağılımı (solda) ve fonon durum yoğunluğu (sağda) grafikleri görülmektedir. Mavi ile gösterilen TA fonon modu bir anomali göstererek elektron-fonon etkileşimine en büyük katkıyı yapmaktadır.

Her bir birim hücrede altı atom içerdiğinden toplamda onsekiz adet fonon moduna sahiptir. Bunlardan üçü akustik diğer onbeş tanesi ise optik moddur. İlk onaltı atom modu 13,2 THz seviyesine kadar çıkarken 26 THz frekansındaki A_{1g} modu neredeyse dümdüzdür. En üstteki düz band ise 41 THz seviyelerinde yer almaktadır.

Süperiletkenlik incelemeleri için elektron-fonon etkileşim parametresi λ 'nın değeri 0.96 civarında bulunmuştur. Bu parametre ortalama bir elektron-fonon etkileşimi olduğunu ve normal bir geçiş sıcaklığı beklenmesini öngörmektedir. [100] yönünde en büyük katkıyı yapan TA modunun fonon frekansıyla elektron-fonon etkileşim parametresinin değişimi şekil 5.14'te görülmektedir.



Şekil 5.14. TA fonon modunda Elektron-fonon parametresinin frekansa bağlı olarak [100] yönünde değişimi görülmektedir.

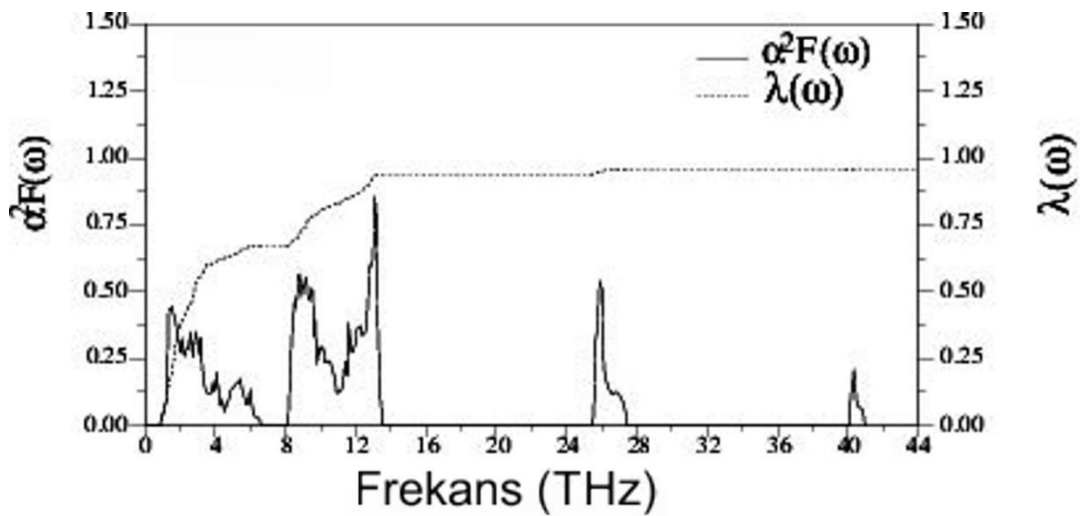
Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının hesaplanması için Eliashberg spektral fonksiyonu; ifadesinin hesaplanması gerekmektedir. Bu hesaplama yapıldıktan sonra Allen-Dynes denklemi ile süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı bulunabilir. Bulunan değerler ve daha önceki çalışmalar ile kıyaslanmaları Tablo 5.4.'de verilmiştir. Yine aynı tabloda hesaplanan Debye sıcaklığı değerleri de görülmektedir.

Tablo 5.4. YPt₂B₂C malzemesi için elde edilmiş değerler; N(E_F), Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu; λ , elektron-fonon etkileşim parametresini; $\omega(\ln)$, ortalama logaritmik frekansı; θ_D , Debye sıcaklığını; T_c, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını göstermektedir.

	N(E _F)	λ	$\omega(\ln)$ K	$\gamma \left(\frac{mJ}{molK^2} \right)$	θ_D	T _c (K)
Bu Çalışma	1,96	0,96	175	9,0	211	11,3
DeneySEL(69)						~10

Görüldüğü gibi hesaplamalarımızla bulduğumuz teorik T_c değeri ile deneysel T_c değeri arasında uyum söz konusudur.

Elektron-fonon parametresinin hesaplanmasından sonra Eliashberg spektral fonksiyonunu kullanılmış ve elde ettiğimiz dağılımları Şekil 5.15’de gösterdik. Buna göre elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı düşük frekanslı modlardan gelmekte olduğu bariz bir biçimde görülmektedir.



Şekil 5.15. YPt₂B₂C için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimini gösteren grafik.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA

Bu tezde BCT yapının $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ tipinde kristalleşen $\text{YT}_2\text{B}_2\text{C}$ (T=Pd,Pt) malzemelerinin yapısal, elektronik, titreşim ve süperiletkenlik özellikleri DFT'nin GGA ve *ab-initio* düzlem dalga pseudopotansiyel metotları kullanılarak incelendi. İncelemelerde düzlem dalga ve pseudopotansiyel teorilerini baz alan QUANTUM ESPRESSO [84] programı kullanılırken; Perdew-Burke-Ernzerhof tarafından parametrize edilmiş GGA [85] yaklaşımı kullanılarak değiş tokuş ve korelasyon etkileşimlerini incelemek için kullanılmıştır.

Her iki malzeme için de elde edilen yapısal değerler daha önceki deneysel ve var olan teorik değerler ile oldukça büyük bir uyum içerisinde çıkması bize kullandığımız metodun yapısal hesaplamalar için ideallliğini öne çıkarmaktadır. Elektronik yapı incelemelerinde bu borkarbidlerin enerji bandlarının c-ekseni boyunca dağılımları göz önüne alınarak iki boyutludan çok üç boyutlu karakter gösterdikleri söylenebilir. Fermi seviyesi yakınlarında elektronik durum yoğunluklarında bir tepe noktası oluşturan bandların doğrusal dağılım göstermesi de incelediğimiz malzemelerin bir başka ayırıcı özelliği olarak karşımıza çıkmaktadır. $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin Fermi seviyesi yakınlarında elektronik durum yoğunluğu Pd 4d, Y 4d, B 2p ve az miktarda C 2p orbitallerinin katkısı ile oluşmuştur. Benzer şekilde $\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemesinin Fermi seviyesi elektronik durum yoğunluğu Pt 5d, Y 4d, ve B 2p ile C 2p hibritleşen orbitallerinden meydana gelmiştir. Her ne kadar yapıdaki her atomun valans band bileşimine katkısı olsa da en fazla katkı Y ve M atomlarının son yörünge d orbitallerinden gelmektedir. Ayrıca $\Gamma - X$ doğrultusunda her iki materyalde de neredeyse düzgün bir enerji bandı göze çarpmaktadır. $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ 'nin bu doğrultudaki enerji bandı Fermi seviyesi ile neredeyse üst üste iken $\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$ 'nin bandı Fermi seviyesinin birazcık üstünde kalmaktadır.

Ortalama elektron-fonon etkileşim parametreleri değerlerine bakıldığında $\lambda=0,96$ değerine sahip YPt_2B_2C malzemesi orta kuvvette bir etkileşim parametresine sahipken $\lambda=1,48$ değerine sahip YPd_2B_2C güçlü bir elektron-fonon etkileşimi göstermektedir. Her iki malzemenin elektron-fonon etkileşim parametresine katkısı düşük frekanslı titreşim modlarından kaynaklanmaktadır. Özellikle [100] yönünde TA modu normal durumdan süperiletkenlik duruma geçişte oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Her iki malzeme de fonon-ortamlı süperiletken olarak görülmektedir. Allen-Dynes modifiyeli McMillan denklemini kullanarak YPd_2B_2C için 20,60 K ve YPt_2B_2C için 11.30 K değerlerinde kritik sıcaklıklar hesaplanmıştır. Bu değerler deneysel değerler ile oldukça iyi uyum göstermektedirler.

Göreceli olarak yüksek sıcaklığa sahip borkarbidlerin incelenmesinin teorik fiziğe katkı sağladığı düşünülmektedir. Gelecekte tersinir simetriye sahip olmayan (noncentrosymmetric) süperiletkenler incelenerek yapısal, elektronik, titreşim ve elektron-fonon etkileşimleri incelenecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Sizoo, G.J., Onnes, H.K., "Further experiments with liquid helium .CB. Influence of elastic deformation on the supraconductivity of tin and indium", Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 180b , 1911.
- [2] Meissner, W., Ochsenfeld, R., "Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit" Die Naturwissenschaften", 21, 787, 1933.
- [3] London, F., London, H., "The Electromagnetic Equations of the Supraconductor", Proc. Roy. Soc. (London), A149:71, 1935.
- [4] Ginzburg, V.L., Landau, L.D., "To the Theory of Superconductivity", Zh. Eksp. Teor. Fiz., 20:1064, 1950.
- [5] Bardeen, J., Cooper, L. N., Schrieffer, J. R., "Microscopic Theory of Superconductivity", Phys. Rev., 106, 162, 1957.
- [6] Bednorz, J.G., Muller, K.A., "Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System", Z. Phys. B: Condens. Matter, 64:189, 1986.
- [7] Wu, M.K., Ashburn, J.R.; Torng, C.J., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, Z.J., Wang, Y.Q., Chu, C.W., "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure", Phys. Rev. Lett., 58, 908, 1987.
- [8] Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J.D., Ott, H.R., "Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system", Nature (London, U. K.), 363, 56, 1993.
- [9] Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., Akimitsu, J., "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride", Nature (London, U. K.), 410, 63, 2001.
- [10] Liu, A.Y., Mazin, I.I., Kortus, J., "Beyond Eliashberg Superconductivity in MgB₂: Anharmonicity, Two-Phonon Scattering, and Multiple Gaps", Phys. Rev. Lett., 87, 087005, 2001.
- [11] He, T., Huang, Q., Ramirez, A.P., Wang, Y., Regan, K.A., Rogado, N., Hayward, M.A., Haas, M.K., Slusky, J.S., Inumaru, K., Zandbergen, H.W., Ong, H.P., Cava, R.J., "Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi₃", Nature (London) 411, 54, 2001.

- [12] Uehara, M., Yamazaki, T., Kori, T., Kashida, T., Kimishima, Y., Hase, I., “Superconducting Properties of CdCNi₃“, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 034714, 2007.
- [13] Uehara, M., Uehara, A., Kozawa, K. Kimishima, Y., “New Antiperovskite-Type Superconductor ZnNNi₃“, J. Phys. Soc. Jpn. , 78, 33702, 2009.
- [14] Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M., Hosono, H., “Iron-Based Layered Superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x =0.05–0.12) with T_c= 26 K” J. Am. Chem. Soc.,130:3296, 2008.
- [15] Wang, C., Li, L., Chi, S., Zhu, Z., Ren, Z., Li, Y., Wang, Y., Lin, X., Luo, Y., Jiang, S., Xu, X., Cao, G., Xu, Z., “Thorium-doping–induced superconductivity up to 56 K in Gd_{1-x}Th_xFeAsO”, Europhys. Lett. , 83:67006, 2008.
- [16] Jeitschko, W., Glaum, R., Boonk, L., “Superconducting LaRu₂P₂ and other alkaline earth and rare earth metal ruthenium and osmium phosphides and arsenides with ThCr₂Si₂ structure”, Journal of Solid State Chemistry, 69, 93, 1987.
- [17] Schaak, R.E., Cava, R.J., “Boron substitution in ternary metal phosphide superconductors”, Materials Research Bulletin, 39, 1231, 2004.
- [18] Ying, J.J., Yan, Y.J., Liu, R.H., Wang, X.F., Wang, A.F., Zhang, M., Xiang, Z.J., Chen, X.H., “Isotropic superconductivity in LaRu₂P₂ with the ThCr₂Si₂-type structure”, Superconductor Science & Technology, 23, 115009, 2010.
- [19] Philip J.W.M., Jakob K., Ross D., Fedor B., Peter B., Karlheinz S., Zbigniew B., Nikolai D. Z., Sergiy K., Kurt M., Janusz K., Bertram B., “Quantum oscillations of the superconductor LaRu₂P₂: Comparable mass enhancement $\lambda \approx 1$ in Ru and Fe phosphides”, Physical Review B, 84, 224507, 2011.
- [20] Razzoli E. , Kobayashi M., Strocov V.N., Delley B., Bukowski Z., Karpinski J., Plumb N.C., Radovic M., Chang J., Schmitt T., Patthey L., Mesot J., Shi M., “Bulk electronic structure of superconducting LaRu₂P₂ single crystals measured by soft-X-Ray Angle-Resolved photoemission spectroscopy”, Physical Review Letters, 108, 257005, 2012.
- [21] Cava R.J., Takagi H., Zandbergen H.W., Krajewski J.J., Peck W.F., Siegrist T., Batlogg B., Vandover R.B., Felder R.J., Mizuashi K., Lee J.O., Eisaki H., Uchida S. “Superconductivity in the quaternary intermetallic compounds LuNi₂B₂C”, Nature, 367, 252, 1994.
- [22] Cava R. J., Batlogg B., Siegrist T., Krajewski J.J., Peck W. F., Jr., Carter S., Felder R. J., “Superconductivity in RPt₂B₂C”, Physical Review B, 49, 12384, 1994.

- [23] Kumagai, K., Ikeda, S., Roos, J., Mali, M., Brinkmann, D. “Pt-195 and B-11 NMR studies of LaPt₂B₂C and YNi₂B₂C”, *Physica C*, 272, 301, 1994.
- [24] Fujii, H. , Kimura, T. , Hirata, K. , Mochiku, T. , Kumakura, H. , Togano, K., “Phase stability and superconducting properties of YPd₂B₂C-YPt₂B₂C solid solutions”, *Physica C*, 257, 143, 1996.
- [25] Murdoch, J. , Salamati, H. , Quirion, G., Razavi, F.S., “Magnetic and high-pressure studies in the YPd₂B₂C system”, *Physica C*, 321, 108, 1999.
- [26] Dezaneti, L.M., Xue, Y.Y., Sun, Y.Y., Ross, K., Chu, C.W., “Direct identification of the 23 K superconducting phase in the Y-Pd-B-C system”, *Physica C*, 334, 123, 2000.
- [27] Ghosh, G., Chinchure, A.D., Nagarajan, R., Godart, C., Gupta, L.C., “Strong magnetic pair breaking and weak magnetic exchange interaction among Pt ions in (Y,R)Pd₂B₂C”, *Physical Review B*, 63, 212505, 2001.
- [28] Bitterlich, H., Loser, W., Lindenkreuz, H.G., Schultz, L., “Superconducting YNi₂B₂C- and YPd₂B₂C-phase formation from undercooled melts”, *Journal of Alloys and Compounds*, 325, 285, 2001.
- [29] Bitterlich, H., Löser, W., Behr, G., “Constitution and superconductivity of Y(Ni_xPd_{1-x})₂B₂C alloys”, *Materials Letters*, 57, 59, 2002.
- [30] Wang, Y.K., Hsu, L.S., Lan, M.D., “Experimental and theoretical study of the electronic structures of Y_{1-x}R_xPd₂B₂C, (R = Gd, Dy, Ho, and Er) superconductors”, *Journal of Alloys and Compounds*, 389, 1, 2005.
- [31] Anand, V.K., Anupam, G. C., Hossain, Z., “Superconducting and magnetic properties of Pt-based borocarbides RPt₂B₂C (R= La, Ce, Pr)”, *Physica C*, 460-462, 636, 2007.
- [32] Ivanovskii, A.L., “Platinum-Based and Platinum-Doped Layered Superconducting Materials: Synthesis, Properties and Simulation Experimental and theoretical results for newest group of high-temperature superconductors”, *Platinum Metals Review*, 57, 87, 2013.
- [33] Takashi, M., Hiroshi, Y., Toshio, K., Yoichi, K., Masahiro, H., Hideo, H., “Nickel-based phosphide superconductor with infinite-layer structure, BaNi₂P₂”, *Solid State Communications*, 147, 111, 2008.
- [34] Fujii, H., Sato, A., “Superconductivity in SrPd₂Ge₂”, *Physical Review B*, 79, 224522, 2009.
- [35] Sung, N.H., Jong-Soo, R., Cho, B.K., “Superconductivity and anomalous transport in SrPd₂Ge₂ single crystals”, *Physical Review B*, 83, 094511, 2011.

- [36] Kim, T.K., Yaresko, A.N., Zabolotnyy, V.B., Kordyuk, A.A., Evtushinsky, D.V., Sung, N.H., Cho, B.K., Samuely, T., Szabo, P., Rodrigo, J.G., Park, J.T., Inosov, D.S., Samuely, P., Buchner, B., Borisenko, S.V., “Conventional superconductivity in SrPd₂Ge₂”, *Physical Review B*, 85, 014520, 2012.
- [37] Wang, J.W., Chen, I.A., Hung, T.L., You, Y.B., Ku, H.C., “Superconductivity and structural variation of the electron-correlated layer systems Sr(Pd_{1-x}T_x)₂Ge₂ (T = Co, Ni, Rh; 0 ≤ x ≤ 1)”, *Physical Review B*, 85, 024538, 2012.
- [38] Kim, H., Sung, N.H., Cho, B.K., Tanatar, M.A., Prozorov, R., “Magnetic penetration depth in single crystals of SrPd₂Ge₂ superconductor”, *Physical Review B*, 87, 094515, 2013.
- [39] Hung, T.L., Chen, I.A., Huang, C.H., Lin, C.Y., Chen, C.W., You, Y. B., Jian, S.T., Yang, M.C., Hsu, Y.Y., Ho, J. C., Chen, Y.Y., Ku, H.C., “Low Temperature Heat Capacity of Layered Superconductors SrNi₂Ge₂ and SrPd₂Ge₂”, *Journal of Low Temperature Physics*, 171, 148-155, 2013.
- [40] Samuely, T., Szabo, P., Pribulova, Z., Sung, N.H., Cho, B.K., Klein, T., Cambel, V., Rodrigo, J.G., Samuely, P. “Type II superconductivity in SrPd₂Ge₂”, *Superconductor Science & Technology*, 26, 015010, 2013.
- [41] Han, F., Zhu, X., Mu, G., Zeng, B., Cheng, P., Shen, B., Wen, H. “Absence of Superconductivity in LiCu₂P₂”, *Journal of The American Chemical Society*, 133, 1751-1753, 2011.
- [42] David, J.S., “LaPt₂B₂C: A conventional borocarbide superconductor”, *Physical Review B*, 50, 9, 1994.
- [43] Coehoorn, R., “Electronic-Structure of Superconducting LuNi₂B₂C, YPd₂B₂C and Related Intermetallic Compounds”, *Physica C*, 228, 331, 1994.
- [44] Cappannini, O.M., Rodriguez, C.O., Christensen, N.E., “Pressure dependence of compressibilities in YNi₂B₂C and YPd₂B₂C”, *Physica C*, 306, 101, 1998.
- [45] Wang, Y.K., Hsu, L.S., Lan, M.D. “Experimental and theoretical study of the electronic structures of Y_{1-x}R_xPd₂B₂C (R = Gd, Dy, Ho, and Er) superconductors”, *Journal of Alloys and Compounds*, 389, 1, 2005.
- [46] Banu, I.B.S., Rajagopalan, M., Yousuf, M., Shenbagaraman, P., “Electronic and bonding properties of ANi₂P₂ (A=Ca, Sr, Ba)”, *Journal of Alloys and Compounds*, 288, 88, 1999.

- [47] Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., “Electronic and structural properties of low-temperature superconductors and ternary pnictides ANi_2Pn_2 ($A=Sr,Ba$ and $Pn=P,As$)”, *Physical Review B*, 79, 054510, 2009.
- [48] Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., “Electronic band structure and Fermi surface of new 3.7 K superconductor $LiCu_2P_2$ from first-principles calculations”, *Physica C*, 471, 226, 2011.
- [49] Razzoli, E. , Kobayashi, M., Strocov, V.N., Delley, B., Bukowski, Z., Karpinski, J., Plumb, N.C., Radovic, M., Chang, J., Schmitt, T., Patthey, L., Mesot, J., Shi, M., “Bulk electronic structure of superconducting $LaRu_2P_2$ single crystals measured by soft-X-Ray Angle-Resolved photoemission spectroscopy”, *Physical Review Letters*, 108, 257005, 2012.
- [50] Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., “Electronic band structure of new "122" pnictogen-free superconductor $SrPd_2Ge_2$ as compared with $SrNi_2Ge_2$ and $SrNi_2As_2$ from first principles calculations”, *Physica B*, 405, 3213, 2010.
- [51] Ghebouli, M.A., Bouhemadou, A., Ghebouli, B., Fatmi, M., Bin-Omran, S., “Prediction study of the elastic and thermodynamic properties of the newly discovered tetragonal $SrPd_2Ge_2$ phase”, *Solid State Communications*, 151, 976, 2011.
- [52] Kittel, C. ,’Katı Hal Fiziğine Giriş’,Çev: Önengüt, G., Önengüt, D., Sekizinci baskıdan çeviri, Palme Yayınları, Sayfa:1-22,2014.
- [53] Setyawan, W., Curtarolo, S., “High-Throughput electronic structure calculations:Challenges and tools” *Computational materials Science* 49,299, 2010.
- [54] Duman, S. “III-N Tipi Yarıiletkenlerin Örgü Dinamiğinin Adyabatik Bağ Yükü Modeli ile İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Danışmanı; Yrd. Doç. Dr. İbrahim OKUR, 2002.
- [55] Tütüncü H.M., “Lattice Dynamics of Semiconductors And Their Surfaces” Ph.D. Thesis, University of Exeter, 1998.
- [56] Wilson, J., Hawkes, J.F.B., ‘Optoelectronics : an introduction”, 2nd ed., Englewood Cliffs, N.J. : Prentice-Hall, 1988.
- [57] Stokes, H., ‘Solid State Physics”, Massachusetts, Allyn & Bacon, 1987.
- [58] Dove M.T., Introduction Lattice Dynamics’, Cambridge University Press,1993.
- [59] Srivastava, G.P. , “The Physics of Phonons”, Adam Hilger, Bristol, 1990.

- [60] Pavone, P., "Lattice Dynamics of Semiconductors from Density-functional perturbation theory" PhD. Thesis., ISAS, Supervisor; Prof. Stefano Baroni, 1990.
- [61] Fritsch, J., Schroder, U., "Density Functional A calculation Of Semiconductor Surface Phonons", Physics Reports 309,209-331,1999.
- [62] Hohenberg, P., Kohn, W., "Inhomogeneous Electron Gas", Phys. Rev., 136 B, 864, 1964.
- [63] Kohn, W., Sham, L., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", J. Phys. Rev, 140, A1133, 1965.
- [64] Baroni, S., Giancoli, S. de, Corso, A.D., Giannozzi, P., "Phonons And Related Crystal Properties From Density-Functional Perturbation Theory", Rev. Of Mod. Phys., 73, 515, 2001.
- [65] Li, M.-F., "Modern Semiconductor Quantum Physics", World Scientific Publishing Co., Pte. Ltd. 1994.
- [66] Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C. Arias, T.A., Joannopoulos, J.D., "Iterative Minimization Techniques For Ab-Initio Total Energy Calculations:Molecular Dynamics And Conjugate Gradients", Rev. Of Mod. Phys., 64, 4, 1992.
- [67] Cava,R.J., Takagi, H., Zanderbergen, H.W., Krajewski, J.J., Peck,W.F., Siegrist, T., Batlogg,B., Van Dover, R.B., Felder, R.J., Mizuhashi, K., Lee, J.O., Eisaki, H., Uchida, S., "Superconductivity in the quaternary intermetallic compounds $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ", Nature (London), 367, 252, 1994.
- [68] Sun, Y.Y., Rusakova, I., Meng, R.L.,Cao, Y., Gautier-Picard, P., Chu, C.W., "The 23-K Superconducting Phase $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ " Phys. C, 230, 435, 1994.
- [69] Yang, F., Tang, N., Wang, J., Qin, W., Li, Z.-X., Luo, J., "Superconductivity in $\text{YNi}_{(1-x)}\text{Pt}_{(x)}\text{B}_2\text{C}$ Compounds", J. Phys. :Condens. Matter, 7, 2369, 1995.
- [70] Bitterlich, H., Löser, W.,Lindenkrenz, H.-G., Schultz, L., "Superconducting $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - and $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ -phase formation from undercooled melts", J.AlloysCompd., 325, 285, 2001.
- [71] Cappannini, O.M., Rodriquez, C.O., Christensen, N.E., "Pressure dependence of compressibilities in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ ", Physica C 306, 101, 1998.
- [72] Ghosh, G., Ahincure, A.D., Nagarajan, R., Godart, C., Gupta, L.C., "Strong magnetic pair breaking and weak magnetic exchange interaction among R ions in $(\text{Y,R})\text{Pd}_2\text{B}_2\text{C}$ " Phys. Rev. B, 63, 212505, 2001.

- [73] Bardeen, J., Cooper, L.N., Schrieffer, J.R., "Theory of Superconductivity", Phys. Rev., , 108(5):1175-1204, 1957.
- [74] Balkan, N., Erol, A., "Çevremizdeki fizik" Tübitak Yayınları,2 Baskı,2006.
- [75] Onnes, H.K., "Further experiments with liquid helium. C. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures, etc. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures." Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden; No. 120b, 1911.
- [76] Burns, G., "Solid State Physics" ,Academic Press,Inc., 1990,2. Baskı
- [77] Askerzade, İ., "Süperiletkenlik Fiziğine Giriş." Gazi Kitapevi., 1. Baskı, 2005.
- [78] McMillan, W.L., "Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors", Phys. Rev., 167, 331, 1968.
- [79] Hopfeld, J.J., "Angular Momentum and Transition-Metal Superconductivity" , Phys. Rev. ,186, 443, 1969.
- [80] Lazarevic, Z. Z., Jovalekic, C., Milutinovic, A., Sekulic, D., Slankamenac, M., Romcevic, M., Romcevic, Z., "Study of NiFe₂O₄ and ZnFe₂O₄ Spinel Ferrites Prepared by Soft Mechanochemical Synthesis" , Ferroelectrics, 448, 1, 2013
- [81] Allen, P.B., Dynes, R.C., "Neutron Spectroscopy of Superconductor", Phys. Rev. B, 6, 2577, 1972.
- [82] McMillan, W. L., "Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed", Phys. Rev. B, 12, 905, 1975.
- [83] Weber, W., "Phonon Anomalies in Strongly Coupled Superconductors", Phys. Rev. B, 8, 5093, 1973.
- [84] Giannozzi, P.,Baroni, S., Bonini N., Calandra M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A.d., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A.P., Smogunoz A., Umari, P., Wentzcovitch, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", J. Phys.: Condens. Matter, 21, 395502, 2009.
- [85] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof M., "Generalized Gradient Approximation Made Simple" Phys. Rev. Lett., 77, 3865, 1996.

- [86] Vanderbilt, D., “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, Phys. Rev. B 41, 7892, 1990.
- [87] Rappe, A.M., Rabe, K.M., Kaxiras, E., Joannopoulos, J.D., “Optimized pseudopotentials.”, Phys. Rev. B, 41, 1227, 1990.
- [88] Monkhorst, H.J., Pack, J.D., “Special points for Brillouin-zone integrations”, Phys. Rev. B, 13, 5188, 1976.
- [89] Migdal, A.B., “Interaction between electrons and the lattice vibrations in a normal metal”, Sov. Phys. JETP, 7, 996, 1958.
- [90] Eliashberg, G.M., “Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor”, Sov. Phys. JETP, 11, 696, 1960.
- [91] Carbotte, JP, “Properties of boson-exchange superconductors”, Rev. Mod. Phys. 62, 1027, 1990.
- [92] Modinos, A., “ Quantum theory of matter- a novel introduction”, Wiley, 1. Baski, 1996.
- [93] Sherrill, C.D., “The Born-Oppenheimer Approximation”, School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/bo/bo.pdf>, 2005
- [93] Sherrill, C.D., “The Born-Oppenheimer Approximation”, School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/bo/bo.pdf>, 2005
- [94] Singh, D.J., “Electronic structure and fermiology of superconducting LaNiGa₂”, Phys. Rev. B, 86, 174507, 2013.

ÖZGEÇMİŞ

Hüseyin Yasin UZUNOK, 21.01.1981 tarihinde Ankara'da dünyaya geldi. İlkokulu Ankara Cebesoy İlkokulunda, Ortaokulu Aydın Söke Hilmi Fırat Anadolu Lisesinde, liseyi ise Ankara Fatih Süleyman Demirel Anadolu Lisesinde tamamladı. 2012 senesinde ise Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde lisansını tamamladı. 2012-2013 tarihleri arasında Ankara Sınav Dergisi Dershaneleri Yenimahalle şubesinde Fizik Öğretmeni olarak çalıştı. 2013 Kasım ayında Sakarya Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü tarafından açılan Araştırma Görevlisi kadrosuna kabul edildi ve 2014 senesinin Şubat ayında Sakarya Üniversitesinde Fizik Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. Halen Sakarya Üniversitesindeki görevine devam etmektedir. Evli ve iki kız babasıdır.