

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BaNiSn<sub>3</sub> YAPIDA MERKEZİ SİMETRİK OLMAYAN  
CaIrSi<sub>3</sub> MALZEMESİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN  
İLK-PRENSİP YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elif İPSARA**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

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

**Ekim 2017**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

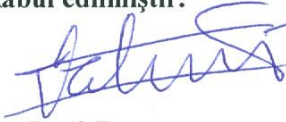
**BaNiSn<sub>3</sub> YAPIDA MERKEZİ SİMETRİK OLMAYAN  
CaIrSi<sub>3</sub> MALZEMESİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN  
İLK-PRENSİP YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elif İPSARA**

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

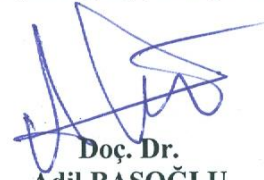
Bu tez 20.10.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.  
Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ  
Jüri Başkanı



Prof. Dr.  
Şule UĞUR  
Üye



Doç. Dr.  
Adil BAŞOĞLU  
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.

Elif İPSARA

20.10.2017



## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgisi, tecrübesi ve önerileri ile her zaman yanımda bulunan ve desteğini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ'ye teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Hayatım boyunca her zaman arkamda duran, sevgisini esirgemeyen babam İbrahim İPSARA ve annem Zeliha İPSARA'ya, beni her zaman destekleyen kardeşlerim Emel ERDEM ve Uğur İPSARA'ya, eniştem İsmail ERDEM'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda bana yol gösteren, bilgilerini aktaran Arş. Gör. Hüseyin Yasin UZUNOK ve Uzm. Dr. Ertuğrul KARACA'ya teşekkür ederim. Yüksek Lisans eğitimim boyunca beraber çalıştığım, her konuda bana yardımcı olan arkadaşım Enes ARSLAN'a minnettarım. Her konuda yanımda olan, beni yalnız bırakmayıp çalışmamda emeği geçen Arş. Gör. Burak ÜNLÜ'ye teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Bu çalışmanın desteklenmesine olanak sağlayan 115F135 proje numaralı ARDEB-1001 projesi ile destek veren TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Bu çalışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından “BAP-2015-02-02-001” nolu proje ile desteklenmiştir.

Ayrıca Exeter Üniversitesi Fizik ve Astronomi bölümü öğretim üyesi Gyaneshwar. P. (G.P) SRIVASTAVA'ya ve Sakarya Üniversitesi Fizik bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Adil BAŞOĞLU'na yardım ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                       |      |
|---------------------------------------|------|
| TEŞEKKÜR .....                        | i    |
| İÇİNDEKİLER.....                      | ii   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ ..... | iv   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                | v    |
| TABLolar LİSTESİ .....                | vii  |
| ÖZET .....                            | viii |
| SUMMARY .....                         | ix   |

### BÖLÜM 1.

|             |   |
|-------------|---|
| GİRİŞ ..... | 1 |
|-------------|---|

### BÖLÜM 2.

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| KRİSTAL YAPI .....                                | 4  |
| 2.1. Giriş .....                                  | 4  |
| 2.2. Temel Örgü Vektörleri .....                  | 6  |
| 2.2.1. Hacim Merkezli Tetragonal (BCT) yapı ..... | 8  |
| 2.2.2. BaNiSn <sub>3</sub> yapı .....             | 9  |
| 2.2.3. Durum yoğunluğu metodu .....               | 10 |
| 2.2.4. Brillouin bölgesi .....                    | 11 |
| 2.3. Fononlar ve Kristal Titreşimleri .....       | 13 |

### BÖLÜM 3.

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ ..... | 17 |
| 3.1. Giriş .....                 | 17 |
| 3.2. Çok Cisim Problemi .....    | 17 |

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı .....                                            | 18 |
| 3.4. Hartree Yaklaşımı .....                                                     | 19 |
| 3.5. Hartree-Fock Yaklaşımı .....                                                | 22 |
| 3.6. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi .....                                          | 24 |
| 3.6.1. Thomas-Fermi teorisi .....                                                | 24 |
| 3.6.2. Hohenberg ve Kohn teoremleri .....                                        | 27 |
| 3.6.3. Kohn-Sham denklemleri .....                                               | 32 |
| 3.6.4. Yerel yoğunluk yaklaşımı .....                                            | 35 |
| 3.6.5. Genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı .....                                 | 36 |
| 3.6.6. Sözde Potansiyel (Pseudopotansiyel) metodu .....                          | 37 |
| BÖLÜM 4.                                                                         |    |
| SONUÇ .....                                                                      | 40 |
| 4.1. Giriş .....                                                                 | 40 |
| 4.2. $\text{CaIrSi}_3$ Malzemesi İçin Yapısal ve Elektronik Özellikler .....     | 41 |
| 4.3. $\text{CaIrSi}_3$ Malzemesi İçin Fononlar ve Elektron-Fonon Etkileşimleri . | 46 |
| BÖLÜM 5.                                                                         |    |
| TARTIŞMA .....                                                                   | 53 |
| KAYNAKÇA .....                                                                   | 55 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                   | 62 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

|              |                                                                  |
|--------------|------------------------------------------------------------------|
| $\text{\AA}$ | : Angström                                                       |
| BCS          | : Bardeen-Cooper- Schrieffer                                     |
| BCT          | : Hacim Merkezli Tetragonal                                      |
| eV           | : Elektron-Volt                                                  |
| GGY          | : Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı                             |
| $\lambda$    | : Elektron-Fonon Etkileşme Parametresi                           |
| $\hbar$      | : İndirgenmiş Planck Sabiti ( $1.054571726 \times 10^{-34}$ j.s) |
| K            | : Kelvin                                                         |
| LA           | : Boyuna Akustik                                                 |
| LO           | : Boyuna Optik                                                   |
| $N(E_F)$     | : Fermi Seviyesi Elektronik Durum Yoğunluğu                      |
| Ry           | : Rydberg                                                        |
| SOE'li       | : Spin-Orbit Etkileşimli                                         |
| $\rho(r)$    | : Temel Hal Elektronik Yük Yoğunluğu                             |
| SOE'siz      | : Spin-Orbit Etkileşimsiz                                        |
| TA           | : Enine Akustik                                                  |
| $T_c$        | : Süperiletkenliğe Geçiş Sıcaklığı (Kritik Sıcaklık)             |
| THz          | : TeraHertz                                                      |
| TO           | : Enine Optik                                                    |
| TFD          | : Thomas-Fermi-Dirac                                             |
| T-F          | : Thomas-Fermi Teorisi                                           |
| YYY          | : Yerel Yoğunluk Yaklaşımı                                       |
| YFT          | : Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi                                   |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. İki boyutta Wigner-Seitz hücresinin temsili gösterimi .....                                                                                                                                                                    | 6  |
| Şekil 2.2. İki boyutta temel örgü türleri .....                                                                                                                                                                                           | 7  |
| Şekil 2.3. Hacim Merkezli Tetragonal yapı .....                                                                                                                                                                                           | 9  |
| Şekil 2.4. Hacim Merkezli Tetragonal yapıda kristalleşen BaNiSn <sub>3</sub><br>malzemesinin kristal yapısı .....                                                                                                                         | 10 |
| Şekil 2.5. Hacim Merkezli Tetragonal yapı için Brillouin bölgesinin bazı<br>yüksek simetri noktaları ile birlikte gösterimi.....                                                                                                          | 12 |
| Şekil 2.6. Tek boyutta boyuna bir dalga ile tek atomlu örgü titreşimlerinin<br>gösterimi. ....                                                                                                                                            | 13 |
| Şekil 2.7. İki atomlu örgüde boyuna dalganın oluşturduğu titreşimlerin<br>gösterimi.....                                                                                                                                                  | 15 |
| Şekil 3.1. Sözde potansiyel ve sözde potansiyelin dalga fonksiyonunu grafiksel<br>çizimi. ....                                                                                                                                            | 39 |
| Şekil 4.1. BaNiSn <sub>3</sub> tipi kristal yapıda CaIrSi <sub>3</sub> 'ün gösterimi z eksenine<br>göre kristal yapının ayna düzlemi yoktur .....                                                                                         | 42 |
| Şekil 4.2. CaIrSi <sub>3</sub> için elektronik band yapısı grafikleri (a) SOE'li ve<br>(b) SOE'siz olarak görülmektedir .....                                                                                                             | 44 |
| Şekil 4.3. Toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluklarının SOE'li<br>olarak CaIrSi <sub>3</sub> için hesaplanmış hali .....                                                                                                              | 45 |
| Şekil 4.4. CaIrSi <sub>3</sub> 'de bazı modların özuzanımlarının gösterilmesi .....                                                                                                                                                       | 48 |
| Şekil 4.5. CaIrSi <sub>3</sub> için (a) fonon dağılım eğrileri ve (b) fonon<br>durum yoğunluğunun gösterimi .....                                                                                                                         | 49 |
| Şekil 4.6. $\Gamma$ -N yönünde CaIrSi <sub>3</sub> için birinci akustik (TA1) dal, ikinci akustik<br>(TA2) dal ve üçüncü boyuna (LA) dal için hesaplanmış dalga<br>vektörüne bağlı elektron-fonon etkileşim parametresinin gösterimi..... | 50 |



|                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.7. $\text{CaIrSi}_3$ için Eliashberg Spektral fonksiyonunun<br>elektron-fonon etkileşim parametresi $\lambda$ ile değişimi ..... | 51 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

## TABLÖLAR LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 2.1. Üç boyutta 14 örgü türü. ....                                                                                                                                                                   | 8  |
| Tablo 4.1. $\text{CaIrSi}_3$ için SOE'li ve SOE'siz hesaplanan yapısal parametreler ve önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması .....                                                        | 41 |
| Tablo 4.2. $\text{CaIrSi}_3$ için titreşim modlarının frekansları, elektron-fonon etkileşim parametreleri ve yaptıkları aktif ışımların gösterimi. IR:infrared, R:Raman ışımlarını temsil etmektedir. .... | 47 |

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Elektronik yapı, Fonon, Fiziksel özellikler, Ab-initio hesaplamaları, Süperiletken özellikler, Silisidler

Hacim Merkezli Tetragonal yapıda  $\text{CaIrSi}_3$  malzemesi için elektronik, titreşim ve elektron-fonon etkileşim özelliklerini *ab-initio* yöntemiyle inceledik. İnceleme için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Lineer tepki metodu ve düzlem-dalga sözde potansiyel metodunu kullandık. Bu malzeme için elektronik yapı ve fonon dağılım ilişkisi spin-orbit etkileşimli ve spin-orbit etkileşimsiz olarak ayrı ayrı incelendi. Çalışmalarımız göstermiştir ki Si kaynaklı fonon modları Si 3p durumlarının Fermi seviyesi yakınlarında yoğun miktarda varlığı nedeniyle elektron saçılmasında diğer fonon modlarından daha etkindir. Eliashberg spektral fonksiyonu integralini alarak ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi ( $\lambda$ ) 0,58 olarak hesapladık. Bulduğumuz sonuç deneysel değer olan 0,56 ile çok uyumludur. Hesaplanmış  $\lambda$  etkileşim parametresini kullanarak  $\text{CaIrSi}_3$  için süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı ( $T_c$ ) 3,20 K olarak hesaplandı. Bu değer deneysel sonuç olan 3,55 K ile uyum içerisinde olduğu görüldü. Aynı zamanda elektron-fonon etkileşim parametresi ( $\lambda$ ) ve süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı ( $T_c$ ) için spin-orbit etkileşiminin önemsiz olduğu gösterildi.

# FIRST PRINCIPAL STUDY OF PHYSICAL PROPERTIES OF BaNiSn<sub>3</sub>-TYPE NONCENTROSYMMETRIC CaIrSi<sub>3</sub>

## SUMMARY

Keywords: Density functional theory, Electronic structure, Phonon, Physical properties, *Ab-initio* calculations, Superconducting properties, Silicides

We have carried out an *ab-initio* study of the electronic, vibrational and electron-phonon interaction properties of the body-centred tetragonal CaIrSi<sub>3</sub> by employing the density functional theory, a linear-response formalism, and the plane-wave pseudopotential method. The electronic structure and phonon dispersion relations of this material have been analyzed with and without the inclusion of spin-orbit interaction. Our electron-phonon interaction results reveal that Si-related phonon modes are more involved in the process of scattering of electrons than the remaining phonon modes due to considerable existence of the Si 3p states near the Fermi level. By integrating the Eliashberg spectral function, the average electron-phonon coupling parameter is found to be 0,58 which compares very well according to its experimental value of 0,56. Using the calculated value of  $\lambda$ , the superconducting critical temperature ( $T_c$ ) for CaIrSi<sub>3</sub> is found to be 3,20 K which is in good accordance with its experimental value of 3,55 K. Furthermore, we have shown that the effect of spin-orbit interaction on the values of  $\lambda$  and ( $T_c$ ) is very small.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Tersinir simetriden yoksun, merkezi simetrik olmayan kristal yapıdaki süperiletkenlere son zamanlarda oldukça yoğun bir ilgi gösterilmektedir [1,2]. Bu tarz malzemelerde açık olmayan antisimetrik eşleşme ile birlikte kristal yapılarında tersinir simetrisi olmaması nedeniyle spin-tekli ve spin-üçlü çiftlerinin karışımına rağmen ilginç bir şekilde süperiletkenlik olasılığı görülmüştür. Merkezi simetrik olmayan süperiletkenler üzerindeki çalışmalar,  $\text{CePt}_3\text{Si}$  için süperiletkenlik  $T_c = 0,75$  K ve antiferromanyetik düzenin  $T_N = 2,2$  K bulunmasından sonra artmıştır [1]. Bu buluştan sonra merkezi simetrik olmayan ve antiferromanyetik olan  $\text{CeRhSi}_3$  [3-6],  $\text{CeIrSi}_3$  [5,7-9],  $\text{CeCoGe}_3$  [10,11] ve  $\text{CeIrGe}_3$  [12] için basınçla açığa çıkan süperiletkenlik olayı görülmüştür. Bu dört Seryum içeren merkezi simetrik olmayan süperiletkenler (001) yönünde dik düzlem ayna simetrisi bulunmayan Hacim merkezli tetragonal  $\text{BaNiSn}_3$ -tipi yapılara sahiptir. Bu eksiklik durum Rashba-tipi antisimetrik etkileşimi de arttırmaktadır [1,2]. Bu merkezi simetrik olmayan süperiletkenler ilginç süperiletken davranış göstermektedirler [3-12] ve süperiletken durumun çevresinde antiferromanyetik düzenleme göstermektedir. Bu dört Seryum içeren merkezi simetrik olmayan süperiletkenler, d ve f elektronları arasında güçlü ilişkiden ortaya çıkabilen karmaşık manyetik süperiletken etkileri gösteren ağır Fermiyon sistemlere aittir ve bu yüzden spin dalgalanmalarını içeren alışılmadık eşleşmelere sahiptirler. Sonuç olarak bu Seryum içeren merkezi simetrik olmayan süperiletkenlerdeki antisimetrik spin-orbit etkileşimleriyle alakalı etkileri ayırt etmek oldukça zordur.

Son yıllarda merkezi simetrik olmayan  $\text{BaNiSn}_3$ -tipi yapıda kristalleşen ve formülü  $\text{RMX}_3$  ( $R=\text{La, Ba, Sr}$ ;  $M=\text{geçiş metali}$ ;  $X=\text{Si ve Ge}$ ) [13-15] olan yeni süperiletken materyaller keşfedilmiştir. Özel olarak Smidman ve ekibi [16]  $\text{LaPtSi}_3$ ,  $\text{LaPdSi}_3$  üzerinde manyetik hassasiyet, özgül sıcaklık ve müon spin dönmesi/optimizasyon

( $\mu$ SR) ölçümleri gerçekleştirmişlerdir.  $\text{LaPtSi}_3$ 'ün tip-II süperiletken ( $T_c = 1,52$  K) ve  $\text{LaPdSi}_3$ 'ün tip-I süperiletken ( $T_c = 2,65$  K) olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca  $\text{CaIrSi}_3$ 'ün de içinde bulunduğu ( $T_c = 3,6$  K) dokuz yeni merkezi simetrik olmayan üçlü silisit süperiletken indüksiyon fırını yardımıyla sentezlenmiştir [17]. Bu deneysel çalışmanın devamında [17] Eguchi ve ekibi [18,19] polikristal örneklerle yapılan çalışmalar sonucu  $\text{CaIrSi}_3$ 'ün manyetik olmayan tamamen aralıklı süperiletken olduğunu göstermişlerdir. Böylece Seryum içeren merkezi simetrik olmayan süperiletkenlerin aksine manyetik düzen olmaması süperiletken durumu zayıflatmakta ve engellemektedir. Buna ek olarak Rashba-tipi merkezi simetrik olmayan bileşik  $\text{CaIrSi}_3$ 'ün normal ve süperiletken özellikleri yaklaşık %100 süperiletken hacim dağılımına sahip kristal örnekler kullanılarak incelenmiştir [20]. Tek kristalli örnekler süperiletkenlikle ilgili basit bilgilerin araştırılması yanında spin-tekli ve spin-üçlü bileşenlerin karışma oranı ve boşluk anizotropi gibi çeşitli ilginç fenomenlerin araştırmacılar tarafından tahminine olanak sağlamıştır. Ayrıca  $\text{CaIrSi}_3$ 'ün süperiletkenlik özellikleri müon spektroskopisi kullanılarak da incelenmiştir [21,22].

Deneysel çalışmaların devamında,  $\text{CaIrSi}_3$  ve  $\text{CaPtSi}_3$ 'ün yapısal ve elektronik özellikleri tam-potansiyel doğrusallaştırılmış geliştirilmiş düzlem dalga (FLAPW) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin, Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı kullanılarak teorik olarak incelenmiştir [23]. Bu teorik çalışma  $\text{CaIrSi}_3$  ve  $\text{CaPtSi}_3$ 'ün bant yapılarının aynı olduğunu göstermiş ve bu fazlardaki yakın Fermi valans bantlarının, geçiş metalin d orbitalleri ile Silisyumun valans orbitallerinin karışımından ortaya çıktığı belirlenmiştir. Bu teorik çalışma özellikle Fermi seviyesinin civarında spin-orbit eşleşmesinin etkisinin oldukça küçük olduğunu ortaya koymuştur. Kaczowski ve Jezierski [24]  $\text{CaIrSi}_3$  ve  $\text{CaPtSi}_3$ 'ün elektronik ve yapısal özelliklerinin sonuçlarını, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı (GGY) ile açıklamışlardır. Bu süperiletkenler üzerine yaptıkları çalışmalarının sonuçları, Bannikov ve ekibinin daha önceki teorik sonuçlarıyla uyum içerisindedir.

CaIrSi<sub>3</sub> için elektronik özelliklerinin incelenmesine rağmen, merkezi simetrik olmayan süperiletkenlerde BCS-tipi süperiletkenliğin geliştirilmesi için güçlü elektron-fonon etkileşimleriyle alakası olan özel fonon modlarını tanımlamak için hiçbir deneysel veya teorik çalışma gerçekleştirilmemiştir. Bunu göz önünde bulundurarak bu bileşik için yapısal, elektronik, titreşim ve elektron-fonon eşleşmesi üzerine çalışılmıştır. Bu merkezi simetrik olmayan süperiletkenin yapısal ve elektronik özellikleri spin-orbit etkileşimi (SOE'li) dahil edilerek ve edilmeyerek, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı içerisinde düzlem-dalga sözde potansiyel yöntemi kullanılarak çalışılmıştır. Bu sonuçlar girdi olarak kullanılarak, SOE'li ve SOE'siz bir doğrusal tepki metodu [25] kullanılarak fononların durum yoğunlukları ile birlikte fonon dağılımları belirlenmiştir. Sonrasında merkezi simetrik olmayan süperiletken için elektron-fonon matris elemanları SOE'li ile SOE'siz doğrusal tepki metodu yöntemiyle belirlenmiştir. Bununla birlikte fononların durum yoğunlukları ve elektron-fonon matris elemanları kullanılarak, ortalama elektron-fonon eşleşme parametrelerinin elde edildiği SOE'li ve SOE'siz Eliashberg spektral fonksiyonu [26,27] elde edilmiştir. SOE'nin süperiletken özelliğe etkisi, ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi ve süperiletken kritik sıcaklığı sonuçları incelenerek gözlemlenmiştir.

## BÖLÜM 2. KRİSTAL YAPI

Katı malzemelerin bazı fiziksel özelliklerini incelemek için kristal yapısına bakmak yeterlidir. Çünkü kristal yapı bize malzemenin nasıl inceleneceği konusunda bilgi verir. Farklı örgü türleri mevcut olsa da biz Hacim Merkezli Tetragonal (Body Centered Tetragonal-BCT) yapı konusuna yoğunlaşacağız.

### 2.1. Giriş

Kristal, bir sistemin periyodikliğini belirten atomların düzenli olarak gruplanmış üç boyutlu yapısıdır. Bu yapının diğer bir ismi de “örgü”dür. Kristaller kendilerine özel bir örgüde tanımlanırlar. Örgülerin kesiştiği noktalara düğüm noktası denir. Bu düğüm noktalarında atom veya atomlardan oluşan “baz” mevcuttur. Bazın kendini düzenli olarak tekrarı ile kristal yapı meydana gelir [28].

Bu yapı örgü adı verilen kristalin üzerine kurulu sanal bir noktalar grubunca ifade edilir [28]. Genel olarak bahsi geçen örgü  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  gibi ifade edilebilen üç temel öteleme vektörüne sahiptir. Bu öteleme vektörleri sayesinde kristalin periyodik yapısı rahatlıkla gözlenebilir. Herhangi bir konum bu öteleme vektörlerinin etkisi altında yine benzer başka bir konuma taşınır. Örneğin  $\vec{r}$  konumu bu öteleme vektörleri ile yer değiştirilirse oluşacak olan  $\vec{r}'$ ;

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

şeklindedir.  $\vec{r}$  ile  $\vec{r}'$  vektörü aynı konumu ifade eder. Bunun nedeni kristalin kendi kendini tekrar eden yapısıdır. Burada gösterilmiş olan  $m_1, m_2$  ve  $m_3$  sabitleri tamsayılar kümesinin elemanıdır. Yukarıdakilerin ışığında bir kristal yapı örgü ve baz vektörlerinin toplamı şeklinde tanımlanabilir.



Kristale bakıldığında atom dizilişleri aynı olan bir çift  $\vec{r}$  ve  $\vec{r}'$  vektörüne eşlik eden  $(u_1, u_2, u_3)$  sabitleri mevcut ise örgüyü tanımlayan  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  vektörleri ilkel öteleme vektörleri olarak tanımlanır.

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.2)$$

Denklem 2.2’de belirtilen şekilde tanımlanabilecek en küçük hücre ilkel öteleme vektörleri ile oluşturulur. Burada tanımlanabilen kristal öteleme vektörü  $\vec{T}$ ;

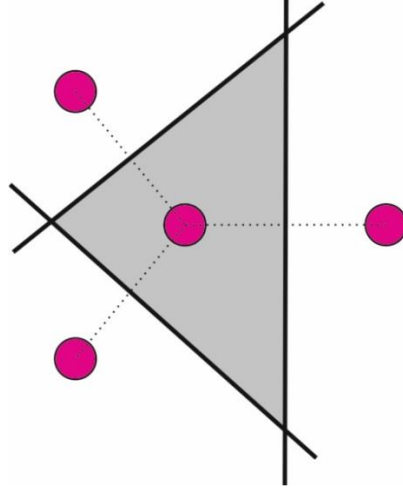
$$\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Görülebileceği üzere kristal üzerindeki bir nokta kendisine eşdeğer başka bir noktaya bu öteleme vektörü yardımıyla rahatlıkla taşınır.

Periyodikliğin doğru şekilde kurulması için periyodik bir yapı kendisini tekrarladığında tüm uzayı doldurabilmelidir. Bu nedenle kristal yapıyı oluşturan en küçük hücre seçildiğinde periyodiklik özelliğini taşıması gerekmektedir.  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  birim vektörleri ile tanımlanabilen yukarıda bahsedilen periyodikliğe sahip en küçük hacimli kapalı bölgeye “ilkel hücre” denir. Burada belirtilen kapalı bölgenin oluşması için düğüm noktaları kendilerine en yakın diğer örgü noktaları ile doğrusal birleştirilir. Bu doğruları tam ortalarından kesecek düzlemler elde edilir. Bu düzlemlerin kapadığı alan minimum hacimli hücre olup “Wigner-Seitz” ilkel hücresi olarak adlandırılır (bkz.şekil 2.1.). Burada bahsi geçen hücrenin hacmi;

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

olarak bulunabilir.



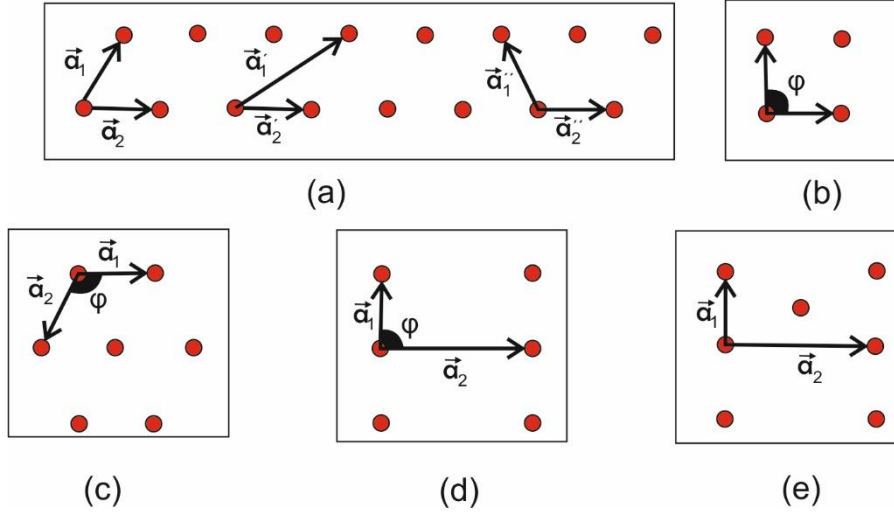
Şekil 2.1. İki boyutta Wigner-Seitz hücresinin temsili gösterimi

Şekil 2.1.'de görüleceği üzere tüm uzay bu ilkel hücre yardımıyla doldurulabilir. Her ne kadar sınırsız olasılık varmış gibi görünse de sadece sınırlı sayıda örgü tanımlanabilmektedir. Bu da oluşabilecek olan ilkel öteleme vektörlerini sınırlandırmaktadır.

## 2.2. Temel Örgü Vektörleri

Periyodik yapıya sahip yapılar öteleme, dönme gibi simetri işlemleri ile dönüşüme uğratarak yine aynı yapıya dönüştürülürler. Basitçe periyodik yapı bir örgü noktası üzerinden herhangi bir yönde döndürülebilir. Fakat ilkel hücrelerle tüm uzay doldurulduğunda bu dönme işlemi de sınırlandırılmış olur. Basit bir örnek verilecek olursa, beş kenarlı bir Wigner-Seitz ilkel hücresi ile tüm uzay doldurulmaya çalışıldığında arada kalan boşluklar nedeniyle öteleme simetrisi bozulacaktır [29]. Ek olarak örgü noktasından geçen bir düzleme göre yansıma işlemi olabilir. İnversiyon (tersinirlik) denilen diğer bir işlem ise kristalin  $180^0$  derece döndürüldükten sonra dik eksen yarımıyla ayna simetrisinin alınmasıdır. Sınırlı sayıda örgü türü mevcut olacağından belirli iki ve üç boyutta temel örgü türleri vardır. Buna karşılık bu temel örgü sayısı sınırlı iken örgü türü sayısının herhangi bir sınırı yoktur. Bu konuda sınırlama yapılamamaktadır. Şekil 2.2.'de iki boyutta temel örgü türleri gösterilmiştir. Bu temel örgüler eğik örgü (Şekil 2.2.a), kare örgü (Şekil 2.2.b), altıgen örgü (Şekil 2.2.c), dikdörtgen örgü (Şekil 2.2.d) ve cisim merkezli dikdörtgen

örgü (Şekil 2.2.e) olacak şekilde iki boyutta beş adet örgü türü mevcuttur. Bu kısıtlamalarla oluşturulan beş örgüye iki boyutta “Bravais örgüleri” adı verilir [30].



Şekil 2.2. İki boyutta temel örgü türleri

Her ne kadar iki boyutlu Bravais örgüleri iki boyutta kristal yapıyı tanımlasa da üç boyutlu uzay için yine üç boyutlu temel örgü vektörlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun sağlanabilmesi için Bravais örgüleri üç boyutta da tanımlanmıştır. Bu üç boyuttaki Bravais örgülerinin en temeli tek örgüye sahip, ne ilkel vektör uzunlukları ne de ilkel vektörler arasındaki açıları birbirine eşit olmayan triklinik örgüdür. Triklinik örgü de dahil olmak üzere toplamda on dört adet özel örgü bulunmaktadır. Tüm bu örgüler ve özellikleri ile birlikte sahip oldukları özel örgü sayıları Tablo 2.1.'de gösterilmiştir [29]. Bu örgüler sınıflandırılırken hücre yapılarına göre ayrılırlar. Bu şekilde yedi adet farklı hücre sistemine sahip Bravais örgüsü tanımlanabilir. Triklinik dışında iki örgü sayılı Monoklinik ve Tetragonal, bir örgü sayılı Trigonal ve Altıgen, üç örgü sayılı Kübik ve dört örgü sayılı Ortorombik örgü türleri mevcuttur.

Tablo 2.1. Üç boyutta 14 örgü türü.

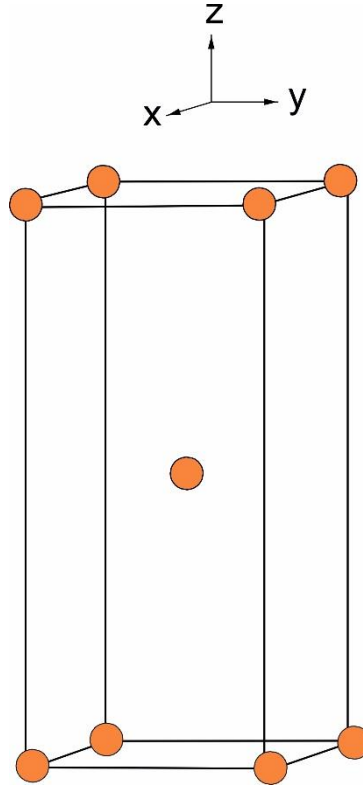
| Sistem     | Örgü Sayısı | Birim hücre eksen ve açıların özellikleri                                 |
|------------|-------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Triklinik  | 1           | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$<br>$\alpha \neq \beta \neq \gamma$   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

### 2.2.1. Hacim Merkezli Tetragonal (BCT) yapı

Bu tez kapsamında inceleyeceğimiz  $\text{CaIrSi}_3$  malzemesi  $\text{BaNiSn}_3$ -tipi kristal yapıya sahip olup, bu yapı da Hacim Merkezli Tetragonal (Body-Centred Tetragonal (BCT)) yapıda kristalleştiğinden bu kısımda BCT yapıdan bahsedeceğiz.

BCT yapıda Şekil 2.3.'te görülen örgü noktaları, köşelerde ve merkezde bulunur ve yapının temel örgü vektörleri Denklem 2.5'te verildiği gibidir [29];

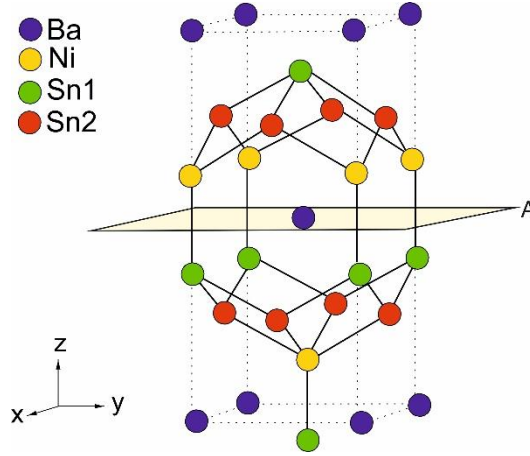
$$\begin{aligned}
 \vec{a}_1 &= \frac{1}{2}(-a_i + a_j + c_k) \\
 \vec{a}_2 &= \frac{1}{2}(a_i - a_j + c_k) \\
 \vec{a}_3 &= \frac{1}{2}(a_i + a_j - c_k).
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$



Şekil 2.3. Hacim Merkezli Tetragonal yapı.

### 2.2.2. BaNiSn<sub>3</sub> yapı

Cisim merkezli tetragonal BaNiSn<sub>3</sub>-yapı, I4mm (Wyckoff pozisyon no:107) uzay grubuna sahip olup kristal yapısı Şekil 2.4.'te görülmektedir. Birim hücredeki dört adet eşdeğer olmayan kristal konum belirlenmiş ve Ba, Ni, Sn1 ve Sn2 olarak gösterilmiştir. Bu konumların atomik pozisyonları Ba (2a) (0,0,0), Ni (2a) (0,0,z<sub>Ni</sub>), Sn1 (2a) (0,0,z<sub>Sn1</sub>), Sn2 (4b) (0,1/2,z<sub>Sn2</sub>), (1/2,0,z<sub>Sn2</sub>). Burada “z<sub>T</sub>” ile belirtilenler iç parametreleri ifade etmektedir. Bu durumda BaNiSn<sub>3</sub> malzemesi iki örgü parametresi (α ve c) ve üç adet iç parametre (z<sub>Ni</sub>, z<sub>Sn1</sub>, z<sub>Sn2</sub>) ile tanımlanabilir.



Şekil 2.4. Hacim Merkezli Tetragonal yapıda kristalleşen BaNiSn<sub>3</sub> malzemesinin kristal yapısı.

Her Ni atomu dört bazal Sn2 ve bir apikal Sn1 atomu ile sarılıdır. Her bir Sn1 atomuna da dört adet Sn2 atomu eşlik etmektedir. Görülebileceği üzere z-eksenine dik olan A ayna düzlemine göre sistem tersinir değildir. Başka bir deyişle merkez atoma göre tersinir simetrisi yoktur. Bu tip kristallere “merkezi simetrik olmayan” adı verilmektedir. Tersinir simetrilerinin olmayışı farklı fiziksel özellikleri de ortaya çıkarır (Düzgün olmayan elektrik alanı dağılımı, Rashba tipi antisimetrik spin-orbit etkileşimi..vb.).

### 2.2.3. Durum yoğunluğu metodu

Bir kristal yapının tüm özelliklerini birinci Brillouin bölgesi kendi içerisinde barındırmaktadır. Bu nedenle kristalin titreşim özelliklerini incelerken birinci Brillouin bölgesi içerisinde  $\vec{q}$  dalga vektörleri seçilir.  $\vec{q}$  dalga vektörlerinin birinci Brillouin bölgesi içerisinde birim frekansta bulunma durumuna “Fonon Durum Yoğunluğu” adı verilir. Hesaplamalarda olabildiğince fazla fonon frekansı belirlenip bu frekansların yoğunlukları bir grafikte gösterilir [30]. Bunun için;

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

ifadesi kullanılır. Denklem 2.6'da  $\rho(\omega)$  parametresi durum yoğunluğunu,  $N_0$  parametresi yapı içerisindeki birim hücre sayısını ve  $V$  ise birim hücre hacmini ifade eder. Dirac-Delta fonksiyonu yardımıyla Denklem 2.6 düzenlendiğinde;

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 V}{8\pi^3} \sum \theta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (2.7)$$

denklemini elde edilir. Denklem 2.7'ye göre eğer  $\omega - \omega(\vec{q}) \leq \frac{\Delta\omega}{2}$  ise  $\theta = 1$  olacaktır. Bunun dışındaki durumlarda ise sıfır olduğu gözlemlenir. Frekans değişimini 0,005 THz adımlarla alınması uygun olur. Sonucu bulmak için sadece birinci Brillouin bölgesi içerisindeki pikler hesaplanarak durum yoğunluğu hesaplanır [30].

#### 2.2.4. Brillouin bölgesi

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

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

ile tanımlanır [31].  $m_j$  ile ifade edilen değerler herhangi bir tamsayı değerini alabilir yani sıfır dahil pozitif veya negatif tamsayı değerleri geçerlidir.  $\vec{b}_j$  ile gösterilen parametre ise ters örgü yerdeğiştirme vektörleridir. Gerçek uzayda ve ters örgü uzayında kristal yapının hacmi;

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

ile ifade edilir.  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  vektörleri gerçek örgü yerdeğiştirme vektörleri iken  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  ve  $\vec{b}_3$  nicelikleri ters örgü vektörleri olarak adlandırılırlar. Gerçek örgü vektörleri ile ters örgü vektörleri arasındaki ilişki Denklem 2.10'da görüldüğü gibidir.

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

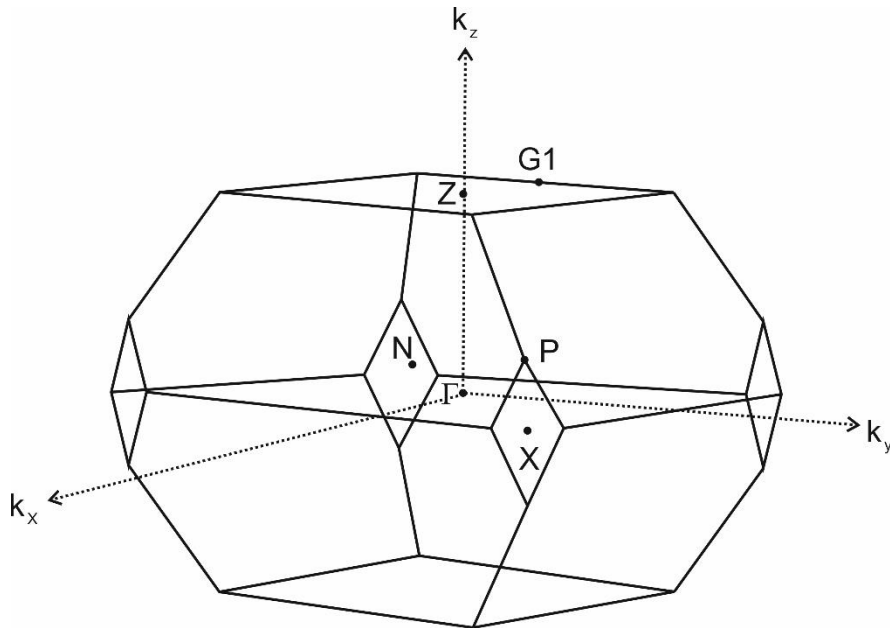
Bu eşitliklerden BCT yapının ters örgüsünün temel yer değiştirme vektörleri,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\alpha}(1, -1, 0), \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\alpha}\left(0, 1, \frac{\alpha}{c}\right), \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\alpha}\left(-1, 0, \frac{\alpha}{c}\right) \quad (2.11)$$

şeklinde bulunurlar. I.Brillouin bölgesinin Şekil 2.5.'te gösterilmiştir. Buna göre ana simetri noktaları;

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{2\pi}{\alpha}(0,0,0), G1 = \frac{2\pi}{\alpha}\left(0,0,1 + \frac{\alpha^2}{c^2}\right), \\ Z &= \frac{2\pi}{\alpha}(1,0,0,) \quad veya \quad Z = \frac{2\pi}{\alpha}\left(0,0,\frac{\alpha}{c}\right) \\ X &= \frac{2\pi}{\alpha}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), P = \frac{2\pi}{\alpha}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{\alpha}{2c}\right), N = \frac{2\pi}{\alpha}\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1\alpha}{2c}\right) \end{aligned} \quad (2.12)$$

olarak belirlenmiş ve hesaplamalar bu şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.5. Hacim merkezli tetragonal yapı için Brillouin bölgesinin bazı yüksek simetri noktaları ile birlikte gösterimi.



### 2.3. Fononlar ve Kristal Titreşimleri

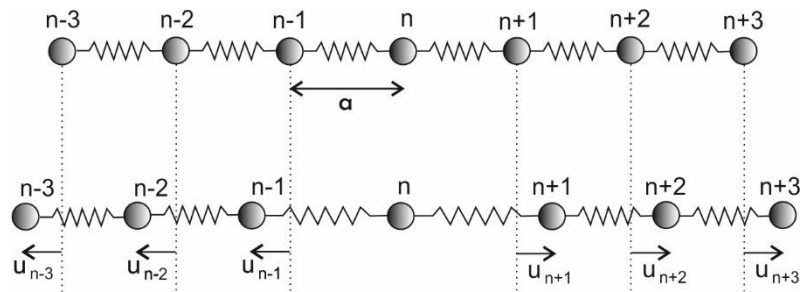
Sonlu sıcaklıkta bir kristal örgüdeki atomlar denge durumu etrafında titreşim hareketi yaparlar. Bu örgü titreşimleri dalgalarla temsil edilebilir. Örgü titreşim dalgalarının enerjisi kuantumludur. Bu kuantuma “fonon” adı verilir [32]. Fononlar, Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklardır.  $\omega$  açısal frekansı olan bir elastik titreşim modu için her bir fononun enerjisi  $\hbar\omega$  ile verilir. Ancak bir fotonun kristalden saçılması sonucu momentumunun korunumu sağlamak için fonon  $\hbar\vec{q}$  momentumuna sahip olur. Bu momentuma fotonun kristal momentumu denir [33,34]. Foton, fonon yayınlıyorsa enerjisinin ve momentumun korunumu şu şekilde yazılabilir;

$$\text{Enerjinin Korunumu} \rightarrow \hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega \quad (2.13)$$

$$\text{Momentum Korunumu} \rightarrow \hbar\vec{k}_s = \hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{q} \quad (2.14)$$

$\omega_i$  ve  $\omega_s$  sırasıyla, fotonun saçılmadan önce ve saçılmadan sonraki frekanslarıdır.  $\vec{k}_i$  ve  $\vec{k}_s$  fotonun saçılmadan önce ve sonraki dalga vektörleridir [33,34].

En yakın atomlar arası mesafe  $a$  olan, tek bir zincir şeklinde dizilmiş atomlar kümesini dikkate alırsak, örgüdeki atomların herbirinin salınım yapan osilatörler gibi kabul edilebilir. Esnek dalganın frekansını, dalga vektörü ve değişimleri görülür. Değişimler, Şekil 2.6.’da görüldüğü gibi karşımıza çıkar.



Şekil 2.6. Tek boyutta boyuna bir dalga ile tek atomlu örgü titreşimlerinin gösterimi

n. atomun (n+1)'inci atomla etkileşiminden dolayı  $\alpha$  atomik kuvvet sabitinin etkisiyle, Hooke yasası şu şekildedir [33-35];

$$F_n - F_{n+1} = -\alpha(U_n + U_{n+1}) \quad (2.15)$$

(n-1)'inci atomdan kaynaklanan kuvvet;

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

n. atoma etkiyen toplam kuvvet;

$$F_n = M \frac{d^2 U_n}{dt^2} = [-\alpha(U_n + U_{n-1})] + (-\alpha(U_n - U_{n-1})) \quad (2.17)$$

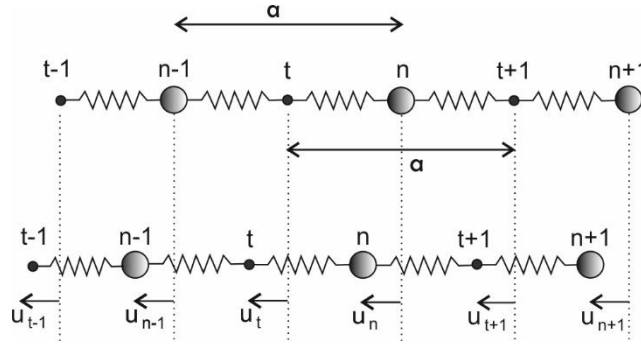
şeklinde. Denklem çözümü için titreşim durumunda atomların A genlikli ilerleyen dalga denklemi dikkate alarak n. atomun yer değiştirmesi;

$$U_n = A e^{-i(qx_n - \omega t)} \quad (2.18)$$

ifadesi elde edilir. n'inci atomun orijine uzaklığı  $x_n = na$  olarak ifade edilir. 2.16'daki denklemden yararlanılarak Denklem 2.17'deki bütün ifadeler yerine yazılıp çözümlerse, bir boyutta tek bir atoma sahip örgüde dağınım (dispersiyon) bağıntısı elde edilir [32,34,36].

$$\omega^2 = \frac{4\alpha}{M} \sin^2 \frac{qa}{2} \quad (2.19)$$

Birim hücresi, kütleleri  $M_1$  ve  $M_2$  ( $M_2 > M_1$ ) olacak şekilde birbirlerinden farklı iki tip atom bulunan tek boyutlu örgü Şekil 2.7.'de verilmiştir.



Şekil 2.7. İki atomlu örgüde boyuna dalgaanın oluşturduğu titreşimlerin gösterimi

Titreşim başladığında bir boyutlu örgüye benzer olarak hareket denklemleri yazılabilir.  $(2t+1)$ 'inci atom üzerinde  $(2t)$  ve  $(2t+2)$  atomlarının etkisiyle oluşan toplam kuvvet;

$$M_2 = \frac{d^2 U_{2t+1}}{dt^2} = -\alpha(2U_{2t+1} - U_{2t} - U_{2t+2}) \quad (2.20)$$

ifadesi ile verilir.  $(2n+2)$ 'inci atoma  $(2n+1)$  ve  $(2n+3)$  atomları nedeniyle etki eden toplam kuvvet;

$$M_1 = \frac{d^2 U_{2n+2}}{dt^2} = -\alpha(2U_{2n+2} - U_{2n+1} - U_{2n+3}) \quad (2.21)$$

olarak verilir. Denklem 2.20 ve Denklem 2.21 birlikte çözülerek bir boyutta iki atomlu örgü için dispersiyon bağıntısı;

$$\omega^2 = \alpha \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \alpha \left[ \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4\sin^2 qa}{M_1 M_2} \right]^{1/2} \quad (2.22)$$

elde edilir. İlkel hücrede “p” tane atom varsa dispersiyon bağıntısı, üç tanesi akustik ve p-3 tanesi optik olmak üzere 3p dala ayrılır. Örneğin ilkel hücresinde üç atom içeren bir kristal yapı, bir “Boyuna Akustik” (LA), iki “Boyuna Optik” (LO), iki “Enine Akustik” (TA) ve dört “Enine Optik” (TO) olmak üzere dokuz dala sahiptir.

Bir dalganın genliğıyle dalga vektörü birbirine paralelse, o dalgaya “boyuna dalga”, eğer dikse “enine dalga” adı verilir [32,34,35].

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 üç 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 [29,32,34].

## BÖLÜM 3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ

### 3.1. Giriş

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini belirlemek amacıyla sıklıkla kullanılan bir yaklaşımdır. İlk olarak Thomas ve Fermi'nin [37-41] çalışmalarını geliştiren Hohenberg ve Kohn teoremleri [39] ile temeli atılmıştır. Devamında ise Kohn ve Sham tarafından geliştirilerek hesaplamalarda kolaylıkla kullanılabilir hale dönüştürülmüştür [40]. YFT, hemen her türlü malzemenin taban durumundaki özelliklerini incelemek için idealdir. Bu bölümde çok cisim problemi olarak adlandırılan denkleme farklı yaklaşımlar incelenip YFT yaklaşımının özelliklerinden bahsedilecektir [42].

### 3.2. Çok Cisim Problemi

Etkileşim halinde olan çekirdek ve elektronlardan oluşan bir sistemin zamana bağlı Schrödinger denklemi;

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

olarak ifade edilebilir. Denklem 3.1'de  $\Psi$  dalga fonksiyonunu tanımlarken E ise sistemin toplam enerjisini tanımlar.  $\hat{H}$  Hamiltoniyen operatörüdür. Herhangi bir sistemde elektronlarla çekirdeklerin etkileşimi sonucu oluşan hamiltoniyenin genel ifadesi:

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

şeklinde. n tane elektron ve m tane iyonu bulunan bir sistem için yazılan Hamiltoniyen ifadesi Denklem 3.2'deki gibidir. Buradaki ilk terim elektronlar için kinetik enerji ifadesini temsil eder. İkinci terim çekirdek-çekirdek etkileşimini ifade ederken üçüncü terim elektron-çekirdek etkileşimini tanımlar. Dördüncü terim çekirdeklerin kinetik enerjisi iken beşinci terim elektron-elektron arasındaki Coulomb etkileşmesidir. Böyle tanımlanan bir sistem bir sürü parçacıktan oluşan çok cisim sistemidir. Zamandan bağımsız Schrödinger ifadesi;

$$\begin{aligned}
\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N, s) \\
= E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N, s)
\end{aligned} \tag{3.3}$$

şeklinde tanımlanıp çözümlenmelidir. Bu şekilde çok cisim problemide çözümlenmiş olacaktır. Denklem 3.3'de gösterilen  $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, s)$  dalga fonksiyonu çok cisim için tanımlanmıştır. E ifadesi yine sistemin enerjisini tanımlar. Ne yazık ki bu problem kolay bir çözüme sahip değildir. Bazı yaklaşımlar yapılmadan çözüme ulaşmak neredeyse imkansızdır. Bu yaklaşımlardan ilk karşımıza çıkanlar Born-Oppenheimer yaklaşımı ile Hartree-Fock yaklaşımıdır [37,43].

### 3.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu güne kadar güncelliğini koruyan bir yaklaşım olan Born ve Oppenheimer yaklaşımı ilk ortaya atılan yaklaşımlardandır [44,45]. Born ve Oppenheimer yaklaşımında elektronlar, çekirdeklerden ayrı olarak incelenirler. Elektronun çekirdeğe kıyasla çok daha küçük bir kütleye sahip olması nedeniyle bu yaklaşımdan çekirdekler sabit olarak düşünülür ve elektronların bu çekirdek alanlarında hareket ettikleri ön görülür. Buna göre Denklem 3.2'de belirtilmiş çekirdek için kinetik enerji

ifadesi yok sayılır. Çekirdekler sabit olacağından bunlara bağlı Coulomb etkileşimlerinde sabit kabul edilip Hamiltoniyen ifadesi;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.34)$$

şeklini alır. Denklemden görüldüğü gibi ifade bir elektron yoğunluğunun kinetik enerjisi, elektronlar arası etkileşimden kaynaklanan potansiyel enerji ve elektronlar üzerindeki bir dış etken olan çekirdekçe oluşturulmuş dış potansiyel halini alır [37].

$$\hat{H} = T_{el} + V_{ee} + V_{ei} \quad (3.35)$$

Yukarıdaki yaklaşım ancak ve ancak elektronun hareketi ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılabilirse tanımlıdır. Bunun dışındaki durumlarda kullanılması mümkün değildir.

### 3.4. Hartree Yaklaşımı

Kristal yapı içerisindeki parçacıkların davranışları çok cisimli dalga fonksiyonu hesaplanarak bulunabilir. Bu fonksiyon Schrödinger dalga denkleminde hesaplanabilir. Buradaki zorluk elektronların davranışlarını çözümlemektir. Yüklü parçacıklar birbirinden uzaklaştıkça birbirleri üzerine yaptıkları etkileşim azalacaktır. Bu da farklı parametrelerin hesaba katılmasını gerektirir. Teorik olarak bu denklemi çözebilmek için  $10^{23}$  civarında birbirinden farklı denklemin çözümünün üretilmesi gereklidir. Oldukça zor bir çözüme sahip bu problemin çözümü için farklı yaklaşımlar gereklidir.

Problem çözümüne ilk öneri Hartree tarafından öne sürülmüştür [46]. Hartree, çok elektronlu dalga fonksiyonunu tahmin ederek tek cisimli dalga fonksiyonlardan bir küme şeklinde çözüm önermiştir. Sistemin homojen olduğu düşünülecek olursa tüm bu fonksiyonlar “Düzlem Dalga Fonksiyonları” olarak düşünülebilir. Varyasyon

ilkesinde yardımıyla toplam enerji minimum seviyesinde alınarak taban durumu için doğru parametreler elde edilebilir.

Hartree, varyasyon yöntemi ile çok cisimli sistemin Hamiltoniyen denklemini elde etmiştir [46]. Kümeyi oluşturan tek cisim dalga fonksiyonları lineer bağımsız olduklarından çok elektron dalga fonksiyonunu çarpımları ile ifade ederler. Burada denkleme girmeyen elektronların davranışı sistemin elektron dağılımının hızıyla orantılıdır. Bu oran her bir elektronun tek cisim gibi incelenmesine olanak sağlar. Hartree'nin öne sürdüğü yaklaşım kristal yapının sahip olduğu elektronların tek parçacık dalga fonksiyonlarını bulmamıza yardımcı olur. Ne yazık ki bu yaklaşım nötr homojen bir katı sistemde bağlanma enerjilerini ihmal ettiğinden iyi bir sonuç vermez. Özellikle katıdan elektron koparıırken sonlu bir enerjinin gerekliliği deneysel olarak ispat edildiğinden yaklaşımla ters düşmektedir.

Pauli dışarlama ilkesi fermiyonların aynı kuantum sayılarına sahip olacak şekilde uzayda bir noktada bulunamayacaklarını söyler. Bu nedenle fermiyonlar antisimetrik dalga fonksiyonlarına sahip parçacıklar olarak adlandırılırlar. Değiş-tokuş olayı meydana gelirken fermiyonların yük simgeleri değişir. Buna karşılık Hartree tarafından öne sürülen simetrik dalga fonksiyonları bu Pauli ilkesini yok sayar. Elektronlar için Schrödinger denklemini yazarsak;

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (3.6)$$

elektronik Hamiltoniyen ise;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.7)$$

olarak yazılabilir. Dalga fonksiyonunun tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabileceğini belirtmiştik. Bu nedenle:



$$\Psi = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (3.8)$$

olarak elektronik dalga fonksiyonu tanımlanabilir. Kristalin içerisindeki elektronlara etkiyen potansiyel;

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (3.9)$$

olarak i. elektron için tanımlanır [47]. Elektronun potansiyeli, iyonun ve Coulomb (Hartree) potansiyelinin toplamına eşittir. Denklem 3.8'den faydalanarak iyon ve Hartree potansiyelleri,

$$V_{iyon}(\vec{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|} \quad (3.10)$$

$$V_H(\vec{r}) = - \int d\vec{r}' \frac{r(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.11)$$

şeklini alır. Burada elektron için Coulomb potansiyelinin yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (3.12)$$

ile belirlenir. Toplam enerjiyi minimuma eşitleyen;

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (3.13)$$

denklemini tek cisim dalga fonksiyonları cinsinden verilip Hartree denklemini olarak bilinir. Bu denklem şu şekilde yazılabilir;

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi(\vec{r}) \quad (3.14)$$

Böyle bir sistemin dalga fonksiyonunu elde etmek için Denklem 3.14 ve Denklem 3.8 birlikte çözülmelidir. Hartree yaklaşımında değiş-tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmamaktadır. Aynı zamanda daha önce belirtildiği gibi Pauli ilkesini de yok saydığından bu yaklaşım kusurlu bir yaklaşım olarak kabul edilir ve çok sık kullanılmaz [37].

### 3.5. Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree yaklaşımından farklı olarak Hartree-Fock yaklaşımında simetrik yerine antisimetrik dalga fonksiyonları kullanılmış ve çok cisim dalga fonksiyonu bu şekilde ifade edilmiştir [46]. Slater determinantı ile tanımlanabilen Hartree-Fock yaklaşımında Varyasyon ilkesi sayesinde Hamiltoniyen denklemi doğru bir şekilde tanımlanabilmiştir. Bu çözümde öne çıkan parametre Hartree potansiyeli olarak bilinen elektron ile ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesidir. Bu etkileşme değiş-tokuş potansiyeli olarak kullanılır. Bu sayede Pauli dışarlama ilkesi ihmal edilmez ve nötr bir sistem dahi bağlanma enerjisine sahip olacağından Hartree-Fock yaklaşımıyla incelenebilir. Hartree yaklaşımının eksik kaldığı bu noktada böylece giderilmiş olur [37].

Hartree-Fock yaklaşımı öz-uyum metodu olarak da bilinir. Yaklaşım kısaca özetlenirse;

- Sistemdeki elektronlar, küme haline getirilmiş orbital fonksiyonlarıyla gösterilir.
- Sabit bir elektron etrafında diğer elektronların dağılımı şeklinde potansiyel hesaplanır.
- Potansiyel Schrödinger denklemi yardımıyla çözülür ve yeni bir orbital fonksiyonu elde edilir.

- Sistemdeki tüm elektronlar için işlem tekrarlanır. Sabitlenmiş orbitaller içerisindeki elektronların hareketi potansiyel kaynağı olarak kullanılır.
- İşlem kendini tekrar ederken her işlem sonunda ilk kümeden fonksiyonlar yer alır.
- İşlemler artık bu orbital fonksiyonlarında bir değişiklik olmayana veya çok küçük olana kadar devam eder.

Hartree-Fock yaklaşımında kullanılan yöntem elektron orbitallerine denk gelen dalga fonksiyonlarının tespiti [48-50]. Dalga fonksiyonları Pauli ilkesine uygun biçimde antisimetrik seçilir ve

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (3.15)$$

şeklinde yine yer değiştirme durumunda antisimetrik özellik göstermelidir. Denklem 3.15 için çözümü sağlayan dalga fonksiyonları;

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \Psi_1(\vec{r}_3) & \Psi_2(\vec{r}_3) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_3) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.16)$$

şeklinde Slater determinantı ile gösterilir [51]. Enerjinin beklenen minimum büyüklüğünü ifade eden Denklem 3.16'daki dalga fonksiyonları Denklem 3.14'e benzerlik gösteren Hartree-Fock denklemini verir. Bu da;

$$\begin{aligned}
\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi(\vec{r}) \\
- \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \varepsilon_i \Psi(\vec{r})
\end{aligned} \tag{3.17}$$

ifadesiyle tanımlanır. Görüldüğü gibi Denklem 3.17’de değiş-tokuş terimi denkleme katılmış ve hata payı azaltılmıştır. Buna karşılık hala korelasyon ifadesinin bulunmaması ve değiş-tokuşun tüm kristal için ifade edilmesi yaklaşımın dezavantajları olarak sayılabilir [37]. Değiş-tokuşun yerel olmaması YFT yaklaşımına kıyasla Hartree-Fock yaklaşımı hesaplamalarını çok daha uzun sürmesine neden olmaktadır. Aynı zamanda korelasyonun gözardı edilmesi hata payını da arttırır.

### 3.6. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

YFT’nin ortaya atılmasıyla çok cisimli sistemlerin taban durumlarının özelliklerinin açıklanması çok daha kolay bir hale gelmiştir. Temeli 1960’lı yıllara dayanan teorem Hohenberg-Kohn teoremi [39] ve hemen arkasından onun devamı olan Kohn-Sham teoremi [40] olarak karşımıza çıkmıştır. Hemen her türlü malzemenin temel minimum enerji özelliklerini açıklamada oldukça başarılı bir yöntemidir. Teori bir dalga fonksiyonu tanımlamak yerine yoğunluk seçerek fermiyonların bu yoğunluk etkisinde davranışlarını inceleme üzerine kuruludur. Böyle bir sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi oldukça zordur. Ek parametreler olmadan Schrödinger dalga denklemi çözülemez. Ama bunun dışında malzemelerin taban durumlarını YFT çok iyi açıklar [52].

#### 3.6.1. Thomas-Fermi teorisi

1927 yılında öne sürülen Thomas-Fermi teorisi çok cisim problemine farklı bir açıdan bakış getirmiştir [40,41,53]. Thomas-Fermi (T-F) teorisi dalga fonksiyonunun yerine elektronlar tarafından oluşturulan yük yoğunluğunu kullanmayı tercih etmiştir.

Çok elektronlu sistemin ilk YFT'si T-F yaklaşımı, Hohenberg-Kohn teoremi ispatlanmadan önce geliştirilmiştir [54]. Çok elektron probleminin çözümü için Thomas ve Fermi tarafından ileri sürülen bu yaklaşımda, çok cisim dalga fonksiyonu kullanılarak bir elektronik yoğunluğun fonksiyoneli olan sistem için minimum enerji değeri bulunur. T-F yaklaşımı günümüzde elektronik sistemlerin hesaplamaları için yeterince hassas olmamasına rağmen YFT'nin nasıl çalıştığını açıklar. T-F yaklaşımında her bir elektron serbest parçacıkmiş gibi işleme katılır. T-F toplam enerji fonksiyoneli, homojen etkileşmeyen elektron gazından elde edilmiştir. Dolayısıyla elektronik sistemin toplam enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak şu şekilde yazılır;

$$E^{T-F}(\rho(\vec{r})) = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr' + A_k \int \rho^{5/3}(\vec{r}) + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})dr \quad (3.18)$$

İlk terim elektron-elektron etkileşmesidir. Etkileşme elektrostatik enerjiden kaynaklanır [55].

$$E_{es}(\rho(\vec{r})) = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr' \quad (3.19)$$

Denklem 3.18'deki ikinci terim kinetik enerjidir. Terimin nasıl elde edildiğini ifade edecek olursak, elektronik sistemin kinetik enerji terimi;

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

şeklindedir.  $t(\rho(\vec{r}))$  parametresi yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$  olan bir elektronik sistem için kinetik enerjiyi tanımlayan bir fonksiyoneldir.  $r$  konumundaki bir elektron kendini  $\rho(\vec{r})$  yoğunluklu homojen bir ortamda hissederse bu yaklaşım oldukça iyidir. Böylece düzgün dağılıma sahip bir elektron gazı için;

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

şeklinde bir kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli verilir. Fermi dalga vektörü;

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

ile verilir. Buradan;

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

olmak üzere kinetik enerji ifadesi;

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

şeklindedir. Elektronik sistemin toplam enerjisindeki son terim ise elektronlar ile iyonlar arasındaki elektrostatik çekim enerjisidir. Bu eşitliğin son terimindeki iyonlardan kaynaklanan statik Coulomb potansiyeli;

$$V(\vec{r}) = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|r - R_{\alpha}|} \quad (3.25)$$

şeklindedir. Elektronik sistemin elektron sayısının sabit olduğu varsayıldığında;

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

şartıda hesaba katıldığında  $E(\rho)$  fonksiyoneli varyasyon metodu kullanılarak en aza indirilir.

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

varyasyon alındığı zaman;

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

T-F denklemi elde edilir. T-F yaklaşımında değiş-tokuş enerjisinin hesaba katılmaması hata payını arttırmaktadır. Dirac T-F yaklaşımına değiş-tokuş terimi eklemiştir. Thomas-Fermi-Dirac (TFD) yaklaşımında elektronik sistemin toplam enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak;

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

verilir [56]. Denklemden sağ tarafta ikinci terim Dirac değişim terimi ve  $A_t$  pozitif bir katsayıdır. TFD yaklaşımı kinetik enerjinin temsilinde isabetsiz davranılması ve elektron korelasyonunun ihmal edilmesi nedeniyle beklenen kesinlikte sonuçlar vermemiştir. Burada gözlemlenebilen en önemli özellik Schrödinger dalga denkleminin yazılmasındansa yoğunluk için tek bir eşitlik yazmanın daha kolay olmasından kaynaklanmaktadır [37].

### 3.6.2. Hohenberg ve Kohn teoremleri

1964 senesinde YFT Hohenberg ve Kohn tarafından formülize edilip literatüre katılmıştır [39]. Bir  $V(\vec{r})$  dış potansiyeli içinde etkileşen elektron gazının temel durumu, elektronik yük yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak tanımlanabileceğini göstermiştir. Taban durumunun enerjisi sistemin toplam enerjisinin en küçük değerine karşılık gelmektedir. Buna ek olarak bu en küçük değeri yönlendiren yoğunluk ifadesi, tek parçacık problemi için taban durum yoğunluğuna eş değerdir.

Burada problemin çözümü için  $\psi$  olarak tanımlanmış dalga fonksiyonu bulunmalıdır. Merkezi bir nicelik olan bu fonksiyon sayesinde sistemin tüm verilerine ulaşılabilir. Buna karşılık büyük sistemlerde dalga fonksiyonu belirlenirken problemlerle karşılaşılır. Özellikle katılarda çok fazla elektron olması bu belirlemeyi dahada zorlaştırır. Bir elektron için bir spin ve üç uzaysal değişkene sahip dalga fonksiyonu  $N$  tane elektron için  $4N$  adet değişkene sahiptir. Bu da oldukça yüksek bir işlem yükü gerektirir. Aynı zamanda sistemin tanımlanmasıda zorlaşmıştır. Eğer fonksiyon  $\rho(\vec{r})$  şeklinde bir yoğunluk için tanımlanabilirse bu fonksiyon sadece üç uzaysal koordinata bağlı olacaktır. Bu da Schrödinger dalga denkleminin çözümünü oldukça kolaylaştırır [37].

YFT tanımlanırken Hamiltoniyen ifadesi üç adet parametre olarak karşımıza çıkar. Bunlar çekirdek yükleri ( $Z_k$ ), çekirdeğin uzaydaki konumu ( $Z_l$ ) ve kristal içerisindeki toplam elektron sayısı ( $N$ )'dır. Buna göre  $M$  adet çekirdek ve  $N$  adet elektrondan meydana gelmiş bir yapıda, atomik birim cinsinden ( $m = \hbar = e = 1$ ) temel Hamiltonyen;

$$H = H_{el} + H_{nük} \quad (3.30)$$

yazılır.  $H_{el}$  ve  $H_{nük}$  ifadelerini açık şekilde yazarsak;

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.31)$$

$$H_{nük} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (3.32)$$

şeklindedir. Hamiltoniyeni sadeleştirmek için çekirdek ile elektron arasındaki kütle farkı kullanılır. Bu şekilde çekirdeğin elektrona kıyasla çok daha yavaş olacağı düşünülerek elektronlar sabit bir çekirdek alanı içerisinde hareket ediyormuş gibi düşünülür. Bu yaklaşımı ilk defa Born ve Oppenheimer öne sürmüştür [44]. Böylece



çekirdeklerin kinetik enerjileri yok kabul edilir ve çekirdekler arası potansiyel enerjide sabit olur. Denklem 3.30'daki Hamiltoniyen,  $H_{el}$  olarak yeniden tanımlanabilir. Bu da sistemin çözümünün elektrona bağlı dalga fonksiyonuna indirgenmesidir. Öz değer problemine dönüştürülürse;

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

elde edilir. Böylece sistem için toplam enerji ifadesi;

$$E_{top} = E_{el} + E_{nük} \quad (3.34)$$

olarak bulunur. Denklem 3.34'deki  $E_{nük}$  terimi sabittir. Daha önce de belirtildiği gibi Hamiltoniyen ifadesi  $Z_k$ ,  $R_k$  ve  $N$  ifadelerine bağlıdır. Sistemin kolay çözülebilmesi için taban durumunun yozlaşmamış durumlarıyla ilgilenilir. Hamiltoniyeni elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade edebilmek için üç önemli özelliğe dikkat edilmesi gerekir.

- $\rho(\vec{r})$  fonksiyonu normalize edilerek toplam parçacık sayısını verecek şekilde seçilir.

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

- $\rho(\vec{r})$  fonksiyonu çekirdeklerin konumlarını ( $\vec{R}_k$ ) ve çekirdek yüklerini ( $Z_k$ ) içermelidir.

$$\left. \frac{\partial}{\partial \vec{r}_k} \bar{\rho}(\vec{r}_k) \right|_{\vec{r}_k} = -2Z_k \bar{\rho}(0) \quad (3.36)$$

$\bar{\rho}(\vec{r}_k)$  fonksiyonu kor olarak tanımlanan iyon merkezlerinden uzaklığa bağlı tanımlanmış yük yoğunluğu olarak yazılır. Bundan dolayı buradaki bahsi geçen

Hamiltoniyen sistemi için sadece  $\rho(\vec{r})$  fonksiyonu bir değişkeni ifade eder ve sistemi tanımlamak için yeterli olacaktır. Taban durumu için sistemin fiziksel özellikleri incelenirken  $\rho(\vec{r})$ ;

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

denklemleri ile tanımlanır.

- Hohenberg ve Kohn'un ortaya attığı ilk teoremden sistemin özellikleri ve elektron yoğunluğu tanımlanmıştır. Hohenberg ve Kohn, bir dış  $V(\vec{r})$  potansiyeli ile tanımlanan serbest elektron gazını hesaba katarak Hamiltoniyen ifadesini [57];

$$H = T + U + V \quad (3.38)$$

şeklinde tanımlanır. İfadeleri açarsak;

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

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

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

$\rho(\vec{r})$ 'nin Denklem 3.37'de tanımlandığı gibi  $V(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonudur.  $V(\vec{r})$  ve  $V(\vec{r}')$ 'nü yük yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$ 'nin oluşmasındaki temel dış potansiyeller olarak düşündüler. Böylece Denklem 3.37'deki fonksiyonu ne şekilde bir yoğunluk formülü olarak ortaya çıkması gerektiği görüldü. Elde edilen sonuçlar hem  $\psi$  temel durum

denklemine hem de  $\psi'$  yozlaşmamış elektron sistemi fonksiyonunu sağlar Yozlaşmamış temel durumlar için getirilen kısıtlama gerçek Hohenberg-Kohn için daha sonra kaldırılacaktır. Potansiyellerin birbirinden farklı olmaması durumunda Schrödinger denklemleri sağlanmayacak ve  $\psi, \psi'$ 'ne eşit olmayacaktır. Bir dış  $V(\vec{r})$  potansiyeli için taban durum enerjisi;

$$E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H + V' - V | \psi \rangle \quad (3.42)$$

şeklinde yazılır. Elektron enerji seviyeleri eğer dolu değilse  $\psi$  ile, dolu ise  $\psi'$  ile temsil edilir. Hamiltoniyen ifadesi dış potansiyellerin değişimi ile farklılık göstereceğinden;

$$E' = E + \int [V'(\vec{r}) - V(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.43)$$

ile ifade edilirken doldurulan ve doldurulmayan niceliklerde değişim ise;

$$E = E' + \int [V'(\vec{r}) - V(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.44)$$

ile bulunur. Yukarıdaki iki denklemin toplamı bir eşitsizlik ortaya çıkartır.

$$E + E' < E + E' \quad (3.45)$$

Buradan da anlaşılacağı üzere taban durumunu sağlayan sadece tek bir potansiyel mevcuttur. Diğer bir teorem Varyasyon teoremi olarak bilinir. Bu teoreme göre  $\rho(\vec{r})$  ifadesi temel durumun enerjisinin bir fonksiyonu olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu fonksiyonda değişken elektronun kinetik enerjisiyle elektronlar arası etkileşme potansiyelidir. Böylece taban durumun enerjisi (E), temel yük yoğunluğu terimi olan  $\rho(\vec{r})$ 'ye bağlı yazılabilir [37].

$$E[\rho] = \int V(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] \quad (3.46)$$

$F[\rho]$  ifadesinin açık halde yazılımı;

$$F[\rho] = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (3.47)$$

Denklem 3.47’de  $F[\rho]$  fonksiyonu Hohenberg-Kohn fonksiyonu adıyla bilinir. Görüldüğü gibi  $N$ ,  $\vec{R}_k$  ve  $Z_k$ ’den bağımsızdır. Bu fonksiyon dış potansiyel veya parçacık sayısı gözetmeksizin geçerlidir.

Hohenberg-Kohn fonksiyonu  $F[\rho]$ , sistem için taban durum enerjisini seçilen yoğunluk doğru taban durumu yoğunluğu ise ve minimum enerjiyi belirtiyorsa verecektir. Doğru taban durum enerjisini bulabilmek için Varyasyon metodu kullanılabilir. Fakat bu metodun uygulanmasında bazı sınırlamalar mevcuttur. Birinci olarak Varyasyon metodu minimum enerjiyi tanımladığı için taban durumuyla sınırlıdır. İkinci olarak ise kullanılan deneme yoğunluğu  $\rho$  sadece pozitif değerler alabilir. Aynı zamanda bu deneme yoğunluğu toplam parçacık sayısı  $N$ ’yi integre etmelidir. Bu şartları sağlayan her deneme yoğunluğu kendi dalga fonksiyonunu kullanır ve deneme dalga fonksiyonu oluşturur [37,58].

### 3.6.3. Kohn-Sham denklemleri

Hohenberg ve Kohn [39], bir sistemi açıklarken elektron yoğunluğu dağılımının toplam enerjiyi en aza indirmesini sağladılar. Bu şekilde sistemin bu yoğunluk cinsinden açıklanması mümkün oldu. Tüm diğer özellikler de yine bu elektron yoğunluğunu bir fonksiyonu olarak yazılabilirdi. Böylece sisteme ait tüm özellikler elektron yük yoğunluğuna bağlanmış oldu. Başka bir deyişle eğer taban durumu için elektron yük yoğunluğu biliniyorsa diğer tüm özellikler bulunabilmektedir.

Bunu takip eden süreçte Kohn ve Sham [40] Varyasyon yönteminde yeni bir yaklaşım yapıp sistem için Hamiltoniyeni yeniden ifade etmişlerdir. Bu yeniden yazılan denkleme “Kohn-Sham denklemi” adı verilir. Kohn-Sham denklemini Schrödinger denkleminde ayıran en önemli fark potansiyellerin Kohn-Sham denkleminde elektron yoğunluğu cinsinden verilmesidir. Burada elektron potansiyeli iki farklı bölüme ayrılmıştır. Bunlardan birincisi hem değiş-tokuş hem de korelasyon terimlerini içeren değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli diğeri ise Coulomb potansiyelini temsil eden Hartree potansiyelidir. Burada değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli tam olarak bilinen bir forma sahip değildir ve bir yaklaşım yapılması gerekir. YFT her ne kadar katıların temel durumlarını çoğu özelliğini iyi bir şekilde açıklasa da uyarılmış durumları açıklamada başarılı sayılmaz [37].

Bir sistemde ne kadar az sayıda elektron var ise çok parçacık dalga fonksiyonları o kadar kolay hesaplanacaktır [59]. Elektron sayısı arttıkça çok parçacık dalga fonksiyonunu hesaplamak iyice zorlaşır çünkü ortaya diğer elektronlarla çoklu etkileşimler çıkmıştır. Hesaplamaların kolaylaşması açısından elektron yoğunluğu kullanılarak YFT için Kohn-Sham denklemlerini kullanmak ideal bir yaklaşım olur [40]. Böylece YFT etkileşmeyen hayali Kohn-Sham elektronlarını kullanarak hayali olmayan bir sistemi açıklayabilir. Elektronların hareketi elektron-elektron etkileşmesi dışında kalan  $V_{ext}(\vec{r})$  şeklinde bir dış potansiyel etkisinde açıklanabilir. Bu parametreleri kullanan Hamiltoniyen ifadesi ile sistemin Schrödinger dalga denklemi çözülebilir. Bunun için sistemin temel durum elektron yoğunluğu  $n(\vec{r})$  ve dış potansiyel  $V_{ext}(\vec{r})$  arasında bir ilişki kurulması gereklidir [39].

Born-Oppenheimer’a göre [44], taban durum özellikleri dışarıdan bir potansiyelle etkileşen elektronlar için Schrödinger dalga denklemiyle ifade edilebilir. Burada bahsi geçen denklemi kurmak için Hamiltoniyen ifadesinin yazılması gereklidir. Yazılan Hamiltoniyen dalga denklemini konuma bağlı düşünülerek yazılmalıdır. Denklem şu şekildedir;

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi \quad (3.48)$$

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2(\vec{r}_i) + V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = E\Psi \quad (3.49)$$

$\vec{r}_i$  parçacıkların koordinatlarını ve spinlerini belirtir. Sistem için taban durumunda bir fiziksel özelliğinin betimlemesi istenilirse sistemin elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olacak şekilde;

$$E[n] = \min \left( F[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \right) \quad (3.50)$$

yazılabilir.  $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$  toplam elektron sayısıdır. Değeri sabittir.  $F[n]$  ise  $V_{ext}(\vec{r})$  ile ifade edilen dış potansiyelden tamamen farklı ve bağımlı olmayan bir genel fonksiyondur. Burada  $F[n]$  fonksiyonu elektronların yoğunluğa bağlı kinetik enerjileri olan  $T_0[n]$  ile tanımlandığında;

$$F[n] = T_0[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n] \quad (3.51)$$

şeklinde bir ifade karşımıza çıkacaktır. Yukarıdaki ifadede  $E_{xc}[n]$  olarak belirtilmiş terim sistemin değiş-tokuş bağlanma enerjisi olarak bilinir. Öz uyum düzleminde bir kümeyi tek parçacık cinsden elde etmek için  $E[n]$  toplam enerjisinde meydana gelen değişiklikler dikkate alınır [40]. Bu da;

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{SCF}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.52)$$

$$V_{SCF}(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (3.53)$$

denklemleriyle ifade edilir.  $n(\vec{r})$  ve  $v_{xc}(\vec{r})$  açık ifadeleri aşağıdaki gibidir;

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.54)$$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(n)}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.55)$$

Denklem 3.52, 3.53, 3.54, 3.55 Kohn-Sham eşitlikleri olarak isimlendirilir [60]. Kohn-Sham'ın öne sürdüğü denklemler birbirleri ile etkileşmeyen parçacıklar için bir sistem sunar. bu sistem sayesinde denklemlerin çözümü oldukça kolaylaşır. Bununla birlikte dış potansiyel etkisi altında hareket eden elektronların üzerindeki çok elektron korelasyon etkileri de Kohn-Sham denklemlerinde açıklanmıştır. Bu nedenle Kohn-Sham ifadeleri çok parçacık sistemlerinde iyi bir açıklamaya imkan vermektedir [37,61].

#### 3.6.4. Yerel yoğunluk yaklaşımı

Herhangi bir yaklaşım olmadan Kohn-Sham denklemleri için değiş-tokuş ve korelasyon terimi ( $v_{xc}(\vec{r})$ ) tam olarak hesaba katılamaz. Bu da Kohn-Sham denklemlerinin uygulamalarında sorun ortaya çıkartır.  $v_{xc}(\vec{r})$  teriminin doğru bir şekilde tanımlanabilmesi için en sık kullanılan yöntemlerden bir tanesi “Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)”dır [52,62]. YYY’de değiş-tokuş korelasyon enerjisi yerel yoğunluktaki homojen elektron enerjisi cinsinden;

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int E_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.56)$$

olarak ifade edilir. Yukarıdaki ifadede  $E_{xc}$  terimi n homojen yoğunluğuna sahip bir elektron bulutu için değiş-tokuş ve korelasyon ifadesidir.

Elektronik bant yapısı hesaplamaları için sıkça kullanılan YYY’de taban durumu oldukça iyi açıklanabilmektedir [63]. Buna karşılık moleküler yapıların

hesaplanmasında çok iyi bir performans göstermemektedir. Bir yapının mikroskobik özellikleri daha önceden tahmin edilebiliyorsa YYY iyi bir performans gösterir. Her ne kadar avantajlı yanları olsa da bu yapıların eksikleri de mevcuttur. Bunlar şu şekilde sıralanabilir;

- YFT taban durumu enerjilerini baz aldığı için yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak bant aralığı olması gerekenden düşük çıkar.
- Hesaplanan örgü sabitleri gerçek değerinin yaklaşık %3 altında iken enerji değerleri biraz daha gerçek değerden fazla çıkar.
- Manyetizma hesaplamalarında gerçek olmayan hesaplamaları yaptığı gözlemlenmiştir.
- YYY ile zayıf bir etkileşim olan Van Der Waals tam olarak tanımlanamamaktadır. Her ne kadar yeni öneriler ile bu eksiklik giderilmeye çalışılsa da tam başarıya henüz ulaşamamıştır.

YYY kullanılarak değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi en basit biçimiyle elde edilebilir. Bunun için serbest elektron gazı yaklaşımları kullanılarak elektron yoğunluğu uzay boyunca sabit kabul edilir. Buna göre yoğunluk oldukça yavaş değişecektir [37].

### 3.6.5. Genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı

Yerel sınırlandırmadan arındırılmış biçimde daha genel bir değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini elde etmek için yeni bir yaklaşım öne sürülmüştür. Bu yaklaşıma “Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı (GGY)” denilmektedir. GGY bir çok araştırmacının katkısıyla kurularak ortaya çıkmış bir yaklaşımdır. Fakat hangi yaklaşımın en iyi olduğu tartışılmaktadır. Perdew’in liderliğinde yoğun madde araştırmaları için YYY’deki eksiklikler GGY’de oldukça başarılı bir biçimde düzenlenmiştir. GGY değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini direk olarak elektron yoğunluk eğrisi üzerinden tanımlar [60,64-68]. GGY manyetik malzemeler, büyük örgü sabitine sahip malzemeler ve bağlanma enerjisinin düşük olduğu malzemelerde başarı ile uygulanmıştır [69-71]. N<sub>2</sub> kristalleri ve soygazlar GGY için bir sınıra sahip



değildir. GGY’de homojenliğin tanımının çok iyi yapılması gerekmektedir. Çünkü molekül incelemelerinde homojen olmayan yapılar muhakkak karşımıza çıkacaktır. Bu da bağlanmalarda ki değişimlerin göz önüne alınmasını gerektirir. Çözüm olarak yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimi kullanılarak yoğunluğun değişme miktarını azaltabiliriz. Bu durumda elektronların korelasyonu için enerji ifadesi;

$$E_c = \sum F(\rho(\vec{r})\nabla\rho(\vec{r}_i)) \quad (3.57)$$

şeklinde yazılabilir. Daha önce YYY’nda elektron yoğunluğunun yavaş değişmesini bir şart olarak alınmıştı. Fakat moleküller içinde yoğunluk oldukça yavaş değişmemektedir. Bundan dolayı YYY fonksiyonlarının ötesinde bir yaklaşım fonksiyonu gereklidir. Bu fonksiyon ise GGY olarak tanımlanmaktadır. Moleküller için homojen olmayan yapılarından kaynaklı dağılımlarda GGY iyi sonuçlar vermektedir. Böyle sistemlerin yapısal parametreleri ve taban durum özellikleri iyi bir şekilde hesaplanır [72]. Buna ek olarak bir korelasyon fonksiyonu her değiş-tokuş enerjisiyle bağdaştırılabilir. En sık kullanılan GGY fonksiyonları Perdew ve Wang (1991), Lee-Yang-Parr fonksiyonu, Becke (1996) fonksiyonu...vb. olarak gösterilebilir [37].

### 3.6.6. Sözde Potansiyel (Pseudopotansiyel) metodu

Malzemelerin özelliklerini bağ yapma olasılığı yüksek olan elektronlar belirleyecektir. Bundan dolayı bir atom üç parçadan meydana gelmiş gibi düşünülebilir. Bu parçalar atomun çekirdeği, çekirdek yakınındaki bağ yapmayan kor elektronları ve bağ yapma olasılığı olan değerlik elektronları olarak sınıflandırılabilir. Çekirdeğe yakın kor elektronları atomun iç kısımlarına yerleşmişken değerlik elektronları en dış kısımda bağ yaparlar. Burada çekirdek ile çekirdeğin çevresindeki kor elektronlarınca oluşmuş yüklü sisteme “iyon koru” adı verilir. Hesaplamalarda kor elektronları ayrı ayrı düşünülmezler Bunun yerine çekirdeğin ve kor elektronlarının oluşturduğu iyon korunun sahip olduğu bir sözde potansiyel Coulomb etkileşimleri için kullanılır. Elektronik özelliklerin belirlenmesinde kullanılan bu

yönteme “Sözde Potansiyel (Pseudopotansiyel) Metodu” adı verilir [73,74]. Dalga fonksiyonu da;

$$\Psi = \emptyset + \sum_c b_c \emptyset_c \quad (3.58)$$

şeklinde yazılır.  $\emptyset$ , değerlik elektronlarının yaptığı az katkıyı ifade eden fonksiyondur.  $b_c$  ise normalizasyon sabiti adını alır ve fonksiyonların ortogonelliğini sağlar. Bu nedenle iki fonksiyon;

$$\langle \Psi | \emptyset_c \rangle = 0 \quad (3.59)$$

olarak tanımlanabilir. şeklinde ifade edilir. Denklem 3.58 ve Denklem 3.59 kıyaslanarak;

$$H\emptyset = \sum_c (\varepsilon - E_c) |\emptyset_c\rangle \langle \emptyset_c | \emptyset = \varepsilon \emptyset \quad (3.60)$$

denkliği ortaya çıkar.  $E_c$  parametresi iyon koru bölgesinde yer alan öz değerlerden birisidir.  $V_R$  ve  $V_A$  Coulomb potansiyelleri olarak düşünülebilir. Bu iki potansiyel sonucu oluşan  $V_{ps}$  Phillips ve Kleinman tarafından;

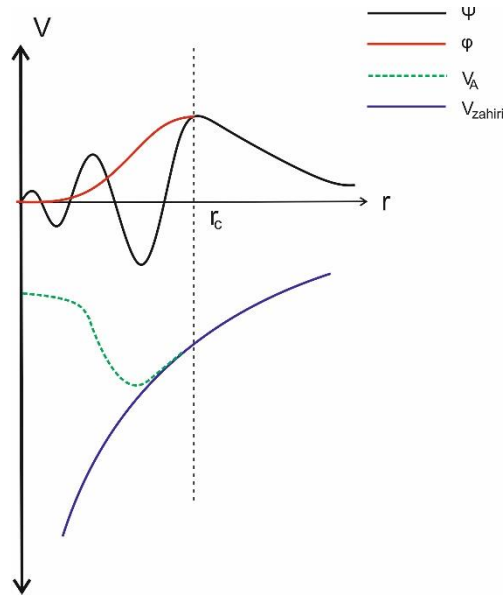
$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.61)$$

şeklinde ifade edilmiştir.  $V_{ps}$  itici bir potansiyel operatörüdür. Denklem 3.60’dan yararlanarak;

$$(H + V_R)\emptyset = \varepsilon \emptyset \quad (3.61)$$

$$(H + V_{ps})\emptyset = \varepsilon \emptyset \quad (3.62)$$

eşitlikleri yazılabilir.  $V_{ps}$  terimi burada sözde potansiyel olarak bilinir.  $\emptyset$ 'ye ise sözde potansiyel için dalga fonksiyonu adı verilir.  $V_{ps}$  potansiyeli yakın mesafelerde etkin bir potansiyeldir. Dalga fonksiyonu bulunurken  $V_{ps}$  ile hesaplanması ideal görünür [37,74].



Şekil 3.1. Sözde potansiyel ve sözde potansiyelin dalga fonksiyonunun grafiksel çizimi

Şekil 3.1.'de sözde potansiyel ve onun dalga fonksiyonu görülmektedir. Bu şekilde sürekli çizilmiş ifadeler gerçek elektronların parametreleri iken kesikli çizgiler sözde elektronlar için ifade edilmiş potansiyel çizimidir. Görüldüğü gibi iyon kor yarıçapı ( $r_c$ ) dışında kalan bölgelerde potansiyeller ve dalga fonksiyonları çakışıktır.

## BÖLÜM 4. SONUÇ

### 4.1. Giriş

İlk prensip hesaplamaları, Quantum-Espresso paketine *ab-initio* sözde potansiyel metodu uygulanarak gerçekleştirilmiştir [25]. Değişim ve korelasyon potansiyelleri, Perdew-Burke-Ernzerhof tarafından GGY ile işlem görmüştür [68]. İyon-elektron etkileşimleri ultrasoft sözde potansiyel kullanılarak hesaplanmıştır [75]. Önceki teorik çalışmalarda [23,24] spin-orbit etkileşiminin Fermi seviyesi etrafındaki band yapısına etkisi ihmal edilebilir olduğu bulunmasına rağmen, bu çalışmada hesaplamalar Ir ve Si atomları için spin-orbit etkileşimli ve spin-orbit etkileşimleri olmadan yapılmıştır. Dalga fonksiyonu 60 Ry kesim enerjisi ile düzlem dalgaları genişletilmiş ve elektronik yük yoğunluğu 480 Ry kesim enerjisine kadar genişletilmiştir. K-S denklemleri [40] toplam enerjiyi belirlemek için yinmeli konjüge gradyen şeması kullanılarak çözülmüştür. K-S denklemlerinin istikrarlı çözümleri, Monkhorst-Pack özel k noktalarının bir seti kullanılarak elde edilmiştir [76].  $\text{CaIrSi}_3$ 'ün yapısal özelliklerini hesaplamak için  $(8 \times 8 \times 8)$  Monkhorst-Pack k noktası örgüsü kullanılmıştır. Elektronik yapı ve elektronik durum yoğunlukları  $(24 \times 24 \times 24)$  Monkhorst-Pack k noktası örgüsü kullanılarak hesaplanmıştır.

Fonon spektrumu ve elektron-fonon eşleşme fonksiyonları doğrusal tepki metodu kullanılarak hesaplanmıştır [25]. Fonon hesaplamalarımızda örnekleme için bir  $(8 \times 8 \times 8)$  örgü ve indirgenemez Brillouin Bölgesi kullanılmıştır. Tüm fonon spektrumunu elde edebilmek için q uzayında  $(4 \times 4 \times 4)$  örgü üzerinde 13 dinamik matris hesaplanmıştır. Son olarak bu dinamik matrisler tam fonon spektrumunu ve durum yoğunluklarını elde edebilmek için Fourier dönüşümüne uğratılmıştır. Elektron-fonon eşleşmesi için hesaplama teknikleri önceki çalışmalarımızda detaylı anlatılmıştır [77]. Sadece elektron-fonon matris elementlerinin ölçülmesi için Fermi

yüzey örnekleme 0.02 Ry genişliğine sahip Gaussian ile  $(24 \times 24 \times 24)$  k örgü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Eliashberg spektral fonksiyonu da bu k örgüsü kullanılarak hesaplanmıştır.

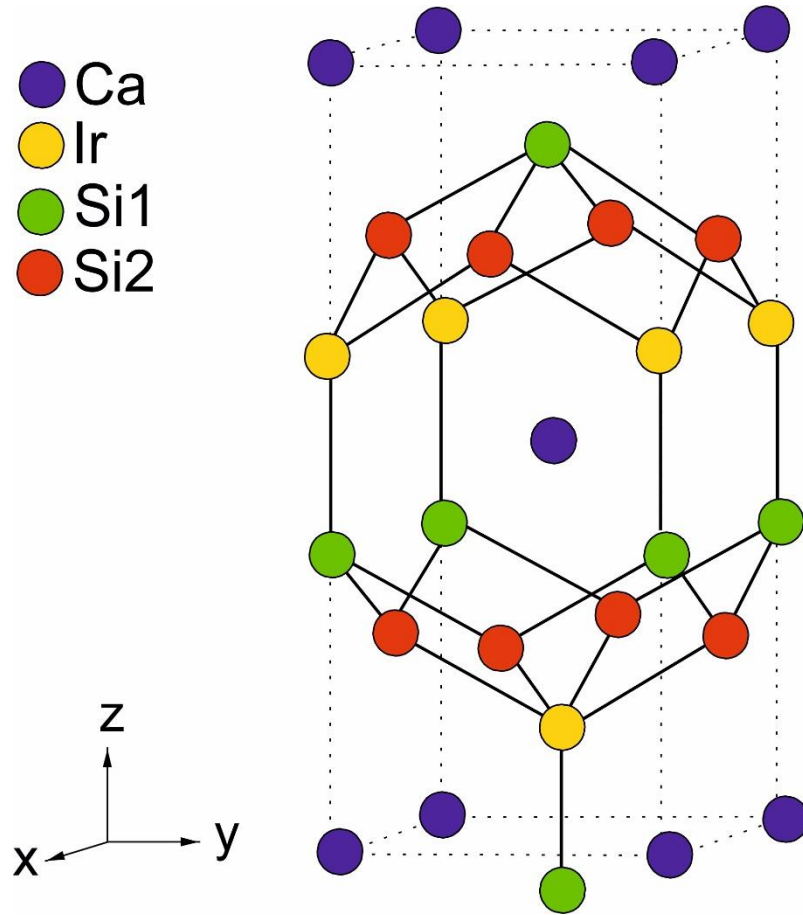
#### 4.2. $\text{CaIrSi}_3$ Malzemesi İçin Yapısal ve Elektronik Özellikler

$\text{CaIrSi}_3$  uzay grubu  $I4mm$  (no:107) ve her birim hücre başına bir formül birimi ile Hacim Merkezli Tetragonal (Body-Centred Tetragonal (BCT))  $\text{BaNiSn}_3$  tipi kristal yapısına sahiptir. Bir birim hücre içerisindeki beş atom dört eşdeğer olmayan kristalografik alan olarak tanımlanabilir. Simetriye göre Ca, Ir, Si1 ve Si2 için atomik konumlar: Ca (2a) (0,0,0), Ir (2a) (0,0, $z_{\text{Ir}}$ ), Si1 (2a) (0,0,  $z_{\text{Si1}}$ ) ve Si2 (4b) (0,1/2, $z_{\text{Si2}}$ ), (1/2,0, $z_{\text{Si2}}$ ). Bu nedenle, BCT yapı iki örgü parametresi ( $a$  ve  $c$ ) ve üç iç parametreyle ( $z_{\text{Ir}}$ ,  $z_{\text{Si1}}$  ve  $z_{\text{Si2}}$ ) karakterize edilmektedir. Örgü parametrelerinin ve iç parametrelerin denge değerleri, en düşük enerji ve atomlar üzerinde kaybolan güçler şartları altında elde edilmiştir. Bulk (hacim/kütle) modülü ( $B$ ) ve Bulk modülünün basınca göre türevinin ( $B'$ ) durumların Murnaghan denklemi vasıtasıyla kristal hacimlerinin farklı değerleri için kristal toplam enerjisini en aza indirgeyerek hesaplanmıştır. Hesaplanan denge örgü parametreleri ( $a$  ve  $c$ ), temel birim hücre hacmi ( $V$ ), iç parametreler ( $z_{\text{Ir}}$ ,  $z_{\text{Si1}}$  ve  $z_{\text{Si2}}$ ),  $B$  ve  $B'$  SOE'li ve SOE'siz, kıyaslama için önceki teorik [23,24] ve deneysel [18,21] sonuçlarla birlikte Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1.  $\text{CaIrSi}_3$  için SOE'li ve SOE'siz hesaplanan yapısal parametreler ve önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması

| $\text{CaIrSi}_3$      | $a(\text{\AA})$ | $c(\text{\AA})$ | $V(\text{\AA}^3)$ | $z_{\text{Ir}}$ | $z_{\text{Si1}}$ | $z_{\text{Si2}}$ | $B(\text{GPa})$ | $B'$ |
|------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------|
| SOE'li<br>çalışma[78]  | 4,213           | 9,918           | 88,019            | 0,6473          | 0,4093           | 0,2594           | 108,3           | 4,22 |
| SOE'siz<br>çalışma[78] | 4,215           | 9,915           | 88,076            | 0,6455          | 0,4073           | 0,2579           | 108,0           | 4,34 |
| GGY (23)               | 4,160           | 10,164          | 87,947            | 0,6416          | 0,4096           | 0,2589           |                 |      |
| GGY (24)               | 4,214           | 9,909           | 87,981            | 0,6469          | 0,4082           | 0,2595           |                 |      |
| YYY (24)               | 4,159           | 9,779           | 84,575            | 0,6469          | 0,4087           | 0,2593           |                 |      |
| Deneysel (18)          | 4,183           | 9,872           | 86,368            | 0,6467          | 0,4098           | 0,2589           |                 |      |
| Deneysel (21)          | 4,196           | 9,871           | 86,896            |                 |                  |                  |                 |      |

Tablodan görüleceği üzere  $\text{CaIrSi}_3$ 'ün yapısal özellikleri üzerinde SOE'nin etkisi oldukça küçüktür. SOE ile  $a$  ve  $c$  için sonuçlarımız, daha önceden belirlenen deneysel değerler [21] olan 4,196 Å ve 9,871 Å 'dan sadece %0,4 ve %0,5 farklıdır [78]. Benzer olarak  $z_{\text{Ir}}$ ,  $z_{\text{Si1}}$  ve  $z_{\text{Si2}}$  için SOE ile olan sonuçlarımız deneysel değerlerden [18] %0,1, %0,1 ve %0,2 farklıdır. Buna rağmen bildiğimiz kadarıyla bulk modülü ve basınç türevi üzerinde deneysel veriler bulunmamaktadır.



Şekil 4.1.  $\text{BaNiSn}_3$  tipi kristal yapıda  $\text{CaIrSi}_3$ 'ün gösterimi. z eksenine göre kristal yapının ayna düzlemi yoktur.

Şekil 4.1., Tablo 4.1.'deki yapısal parametreler kullanılarak oluşturulan tetragonal yapıyı göstermektedir. Kristal yapının z eksenine dik ayna düzlemi bulunmamaktadır. Her Ir atomu dört bazal Si2 atomu ve 1 apikal Si1 atomu ile düzenlenmiştir. SOE'li bağ uzunluk değerleri Ir-Si1 bağı için 2,360 Å ve Ir-Si2 atomu için 2,382 Å bulunmuştur [78]. Bu atomlar arası uzaklıklar, Ir için 1,41 Å ve Si 1,11 Å olan atomik yarıçapların toplamından elde edilen 2,520 Å değerine göre nispeten kısadır. Bu sonuç Ir ve Si atomları arasındaki güçlü kovalent bağların

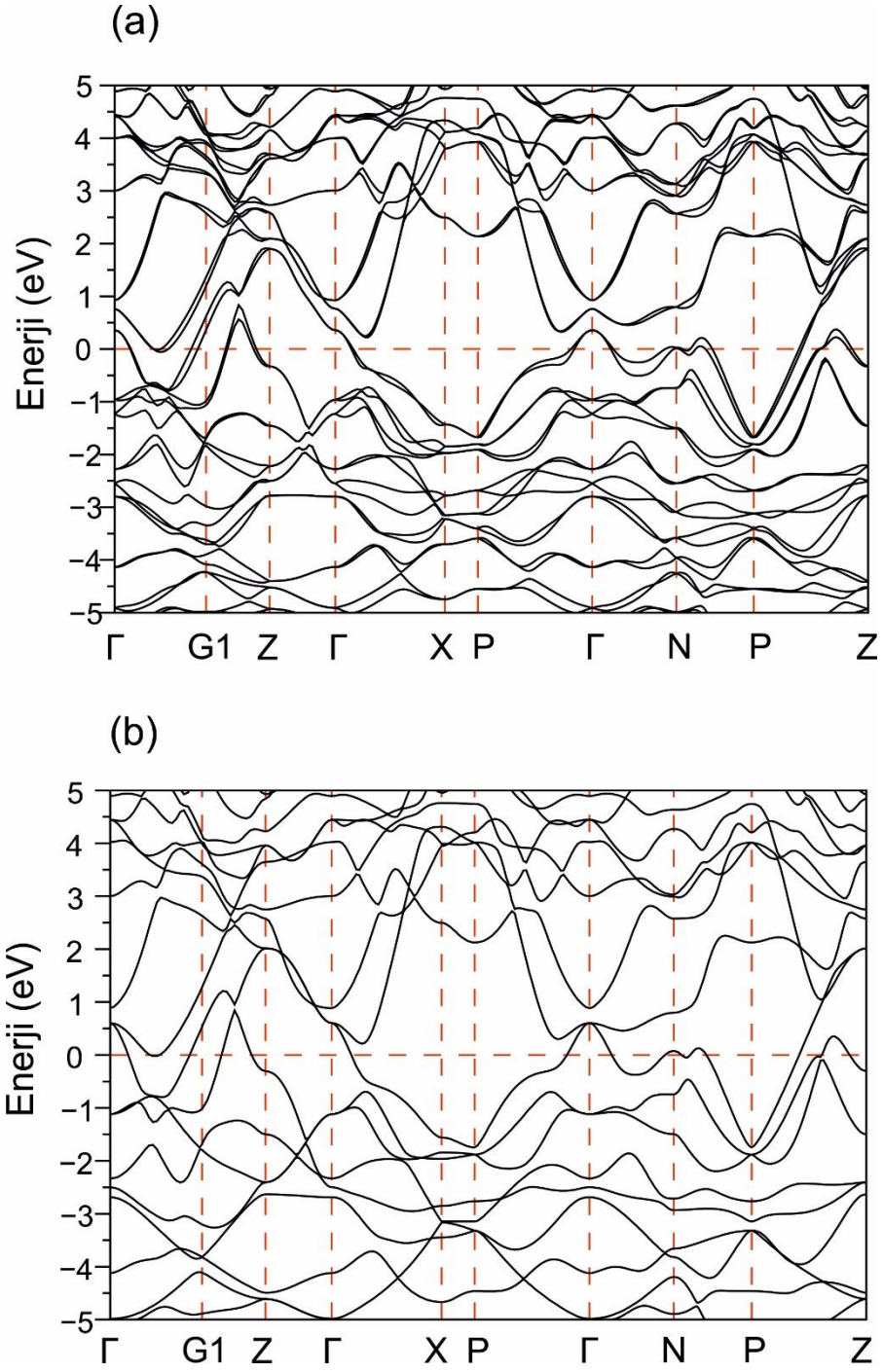
kanıtıdır. Her Si1 atomu dört Si2 atomu ile atomlar arası mesafe 2,591 Å olacak şekilde koordine edilir ve bu değer elmas yapılı Si'daki atomlar arası mesafeye karşılık gelen 2,352 Å değerinden uzundur. Bu durum Si kristaline kıyasla daha zayıf Si-Si bağlarının varlığını göstermektedir.

SOE'li ve SOE'siz,  $\text{CaIrSi}_3$  için denge haciminde BCT yapıda Brillouin Bölgesi (BZ) içerisindeki yüksek simetri çizgileri ile birlikte hesaplanmış enerji-band yapıları Şekil 4.2.'de gösterilmektedir. İndirgenemez Brillouin bölgesi için yüksek simetri

noktalarının kartezyen koordinatları  $G1 = 2\pi/a \left( \left( \frac{1}{2} + a^2/2c^2 \right), 0,00, 0,00 \right)$ ,

$Z = 2\pi/a(0,00,0,00,a/c)$ ,  $X = 2\pi/a(0,50,0,50,0,00)$ ,  $P = 2\pi/a(0,50,0,50,a/2c)$  ve  $N = 2\pi/a(0,00,0,50,a/2c)$ . G1'in (100) yönünde bölge sınırı olduğu görülmektedir.

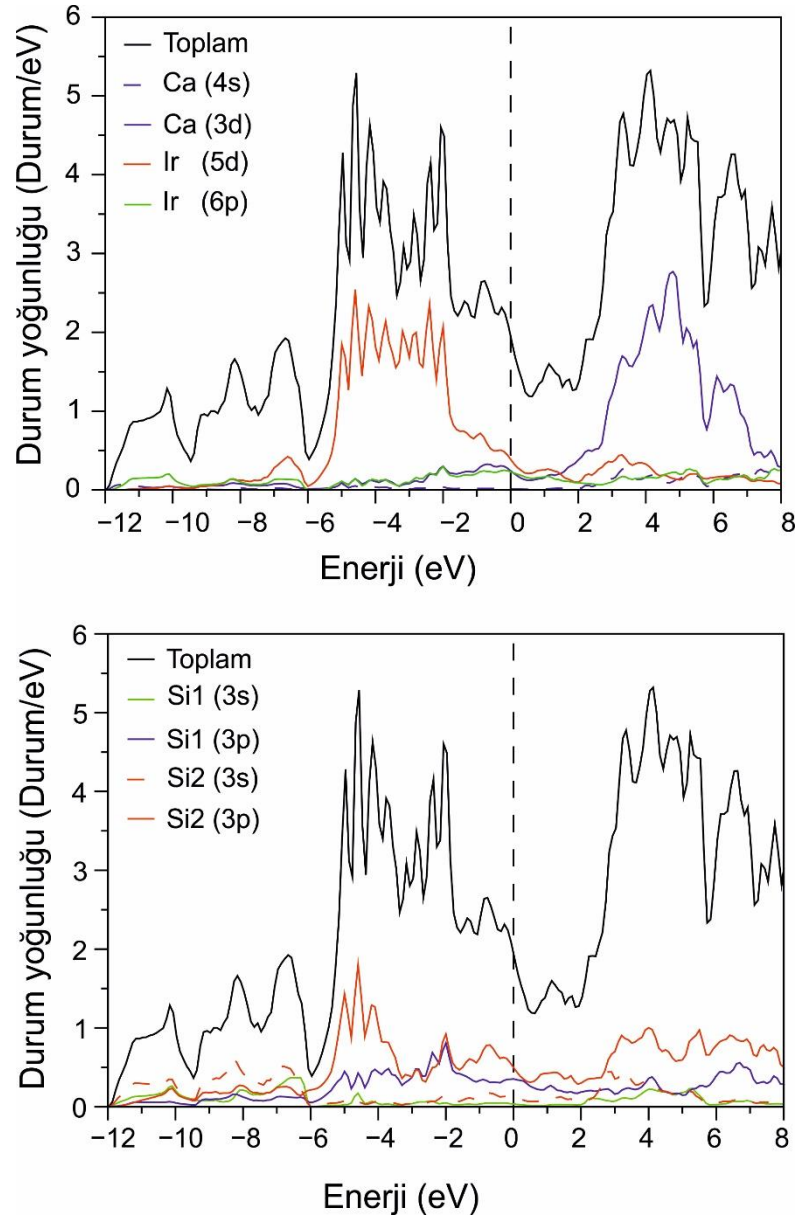
Toplam band profilleri önceki teorik çalışmalarla [23,24] çok iyi bir şekilde uyushmaktadır. Hem SOE'li hem de SOE'siz elektronik yapılar incelendiğinde,  $\Gamma$ -G1, G1-Z,  $\Gamma$ -X, P- $\Gamma$ ,  $\Gamma$ -N, P-N ve P-Z boyunca Fermi seviyesinden geçen en az bir band ile bulunduğu görülmektedir. Bu durum merkezi simetrik olmayan süperiletkenin metalik karakter sergilediğini göstermektedir. Diğer bir taraftan, Z- $\Gamma$  ve X-P simetri yönleri arasında iletkenlik ve valans bandları birbirlerinden ayrılmaktadır. Şekil 4.2. (a) ve (b) arasındaki karşılaştırma, SOE'nin dahil edilmesiyle çeşitli bandların yarıldığını göstermektedir. Dikkat edilmesi gereken nokta,  $\Gamma$ -N yönünde Fermi enerjisinin hemen altındaki bantların ilk çifti arasındaki maksimum 200 meV'lik bir yarılmayla, Fermi enerjisinin çevresinde  $\pm 0,5$  eV'luk bir pencerede küçük bandların yarılmaları gerçekleşmiştir. Bu durum süperiletken içerisindeki spin-tekli ve spin-üçlü bileşenlerin karışımının zayıf olduğunun ve spin-tekli Cooper çiftlerinin baskın olduğunun ilk işareti olabilir.



Şekil 4.2. CaIrSi<sub>3</sub> için elektronik band yapısı grafikleri (a) SOE'li ve (b) SOE'siz olarak görülmektedir[78].

Elektronik yapının atomik orbital kaynaklarını ortaya çıkarmak için gösterimli durum yoğunluklarının (DOS) toplam ve açıl moment bozulmaları hesaplanmıştır. SOE'li toplam DOS ve kısmi (partial) durum yoğunlukları (PDOS) Şekil 4.3.'de gösterilmektedir.





Şekil 4.3. Toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluklarının SOE'li olarak  $\text{CaIrSi}_3$  için hesaplanmış hali[78]

Şekilden de görüleceği üzere Ir atomunun 5d orbitalleri ve Si atomunun 3p orbitalleri Fermi seviyesinin altında ve üstündeki küçük bir enerji aralığında çok önemli katkıda bulunmaktadır. Aksine, aynı enerji penceresinde, Ca 3d orbitallerinin PDOS'u göreceli olarak daha az önemlidir. Bu durum beklenmektedir. Çünkü Ca atomları neredeyse  $\text{Ca}^{+2}$  yük durumu içerisinde. Bu durum, Ca atomlarının diğer atomlara genel olarak iyonik etkileşimlerle bağlı olduğu anlamına gelmektedir. -5,9 eV altındaki DOS özellikleri kuvvetle hibritleşmiş Si1 ve Si2 elektronik durumlardan gelmektedir ve bu Si1-Si2 arasındaki kovalent etkileşimi göstermektedir. -5,9 eV'dan

-1,6 eV enerji aralığı için Ir 5d durumlarının Si1 3p ve Si2 3p durumlarıyla yüksek dereceden hibridleşmesi bulunmaktadır ve bu sonuç Ir ve Si atomları arasındaki kovalent etkileşimleri göstermektedir. Böylece, elektronik DOS üzerinde yapılan analizler  $\text{CaIrSi}_3$  içerisindeki bağlanmaların kovalent, iyonik ve metalik bağların bir karışımı olduğunu göstermektedir. SOE'li Fermi seviyesindeki toplam durum yoğunluğu ( $N(E_F)$ ) önceki GGY değeri olan 1,98 durum/eV değeriyle uyumlu olacak şekilde 1,94 durum/eV olarak hesaplanmıştır [23]. Elektronik durum yoğunluğunun SOE'siz ( $N(E_F)$ ) değeri, SOE'li olan sonuçtan biraz düşük olarak 1,91 durum/eV bulunmuştur [78]. Bu durum, süperiletken içerisindeki spin-tekli ve spin-üçlü bileşenlerin karışımlarının zayıf olduğunun ve spin-tekli Cooper çiftlerinin baskın olduğunun ikinci işaretidir. Aynı gözlemler önceki teorik hesaplamalarda [23,24] da gözlenmiştir. SOE'li hesaplanan ( $N(E_F)$ ) değeri %13 Ca 3d, %21 Ir 5d, %12 Ir 6p, %19 Si1 3p ve %27 Si2 3p durumlarından oluşmaktadır [78]. Bu durum Si1 ve Si2 atomlarının p elektronlarının  $\text{CaIrSi}_3$ 'ün süperiletken özelliklerine önemli katkıda bulunduğunu göstermektedir. Çünkü BCS teorisindeki Cooper çiftleri Fermi seviyesine yakın enerjilere sahip elektronlar tarafından oluşturulmaktadır.

### 4.3. $\text{CaIrSi}_3$ Malzemesi İçin Fononlar ve Elektron-Fonon Etkileşimleri

$\text{CaIrSi}_3$  için bölge merkezi fononları  $C_{4v}$  nokta grubunun indirgenemeyen gösterimiyle sınıflandırılabilir. Grup teorisinden elde edildiği gibi, optik fonon modları B, A ve E modları sırasıyla tekli, tekli ve çiftli dejenereliği temsil eden;

$$\Gamma = 4E + 3A1 + B1 \quad (4.1)$$

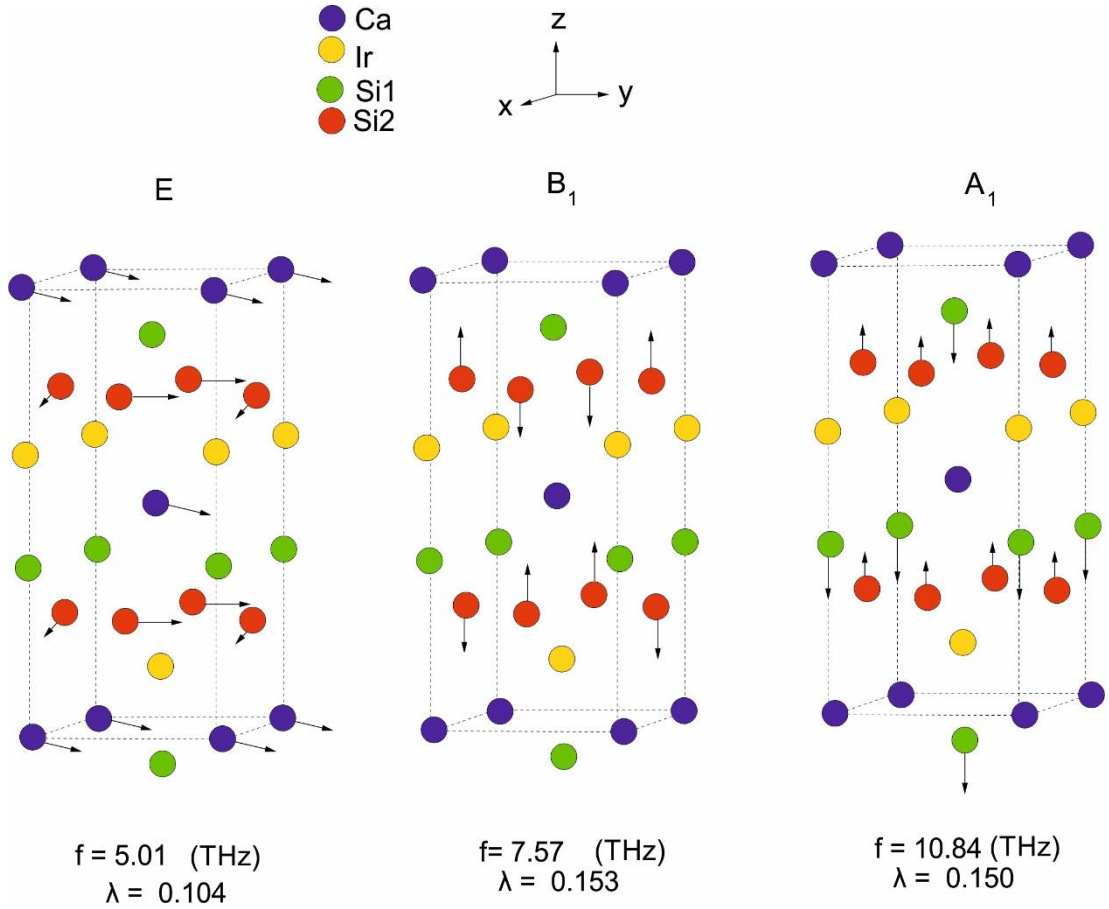
formülü ile ifade edilebilir. Tek boyutlu A ve B modları z yönü boyunca atomik titreşimleri meydana getirmekteyken çiftli dejenere E modu x-y düzlemi içerisindeki atomik titreşimleri oluşturmaktadır. Böylece merkezi fonon modlarının frekansları elektron-fonon etkileşme parametreleri ve mod aktiviteleri ile birlikte Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2.  $\text{CaIrSi}_3$  için titreşim modlarının frekansları, elektron-fonon etkileşim parametreleri ve yaptıkları aktif ışımaların gösterimi. IR:infrared, R:Raman ışımalarını temsil etmektedir.

| Mod                    | E     | A <sub>1</sub> | E     | E     | B <sub>1</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>1</sub> | E     |
|------------------------|-------|----------------|-------|-------|----------------|----------------|----------------|-------|
| SOE'li<br>Frekans[78]  | 4,08  | 4,99           | 5,01  | 7,50  | 7,57           | 9,36           | 10,84          | 11,24 |
| SOE'siz<br>Frekans[78] | 4,11  | 4,98           | 5,05  | 7,45  | 7,71           | 9,39           | 10,87          | 11,19 |
| SOE'li $\lambda$ [78]  | 0,044 | 0,070          | 0,104 | 0,068 | 0,153          | 0,080          | 0,150          | 0,021 |
| SOE'siz $\lambda$ [78] | 0,042 | 0,076          | 0,108 | 0,070 | 0,154          | 0,086          | 0,160          | 0,022 |
| Aktif Işıma[78]        | IR+R  | IR+R           | IR+R  | IR+R  | R              | IR+R           | IR+R           | IR+R  |

Tablo 4.2.'de fonon frekansları ve elektron-fonon etkileşme parametreleri üzerindeki SOE'linin etkisinin oldukça az olduğunu açıkça göstermektedir. Bu nedenle fonon dağılım ve elektron-fonon etkileşim sonuçları SOE'li verilecektir. İkinci yüksek E, B<sub>1</sub> ve en yüksek A<sub>1</sub> fonon modlarının elektron-fonon etkileşme parametrelerinin, kalan fonon modlarına karşılık gelen parametrelerden daha büyük olduğuna dikkat edilmelidir. Bu fonon modlarının özuzanımları Şekil 4.4.'de gösterilmiştir.

5,01 THz'deki E modu, Ca atomlarının faz içi titreşimlerine karşı Si2 atomlarının sayısının yarısının titreşimlerinden ve diğer yarısı Si2 atomlarının sayısının yarısından kaynaklanmaktadır. 7.57 THz'deki B<sub>1</sub> modu, Si2 atomlarının bir sonraki tabakasının titreşimlerine zıt yöndeki titreşimlerinden oluşmuştur. 10.84 THz'deki A<sub>1</sub> modu Si2 atomik tabakaya karşı Si1 atomik tabakasının titreşiminden oluşmaktadır. Bu nedenle elektron-fonon eşleşmesine en büyük katkıyı genel olarak Si2 atomları yapmaktadır. Bu noktada Fermi seviyesindeki toplam elektronik durum yoğunluğuna en büyük katkının Si2 atomlarının 3p elektronik orbitallerinden geldiğini hatırlatmak gerekir. Ayrıca Si1 atomlarına kıyasla Si2 atomları (Si1 ve Ir atomik katmanları arasında kalan) Ca atomik katmanından ayrı bir katmandır.

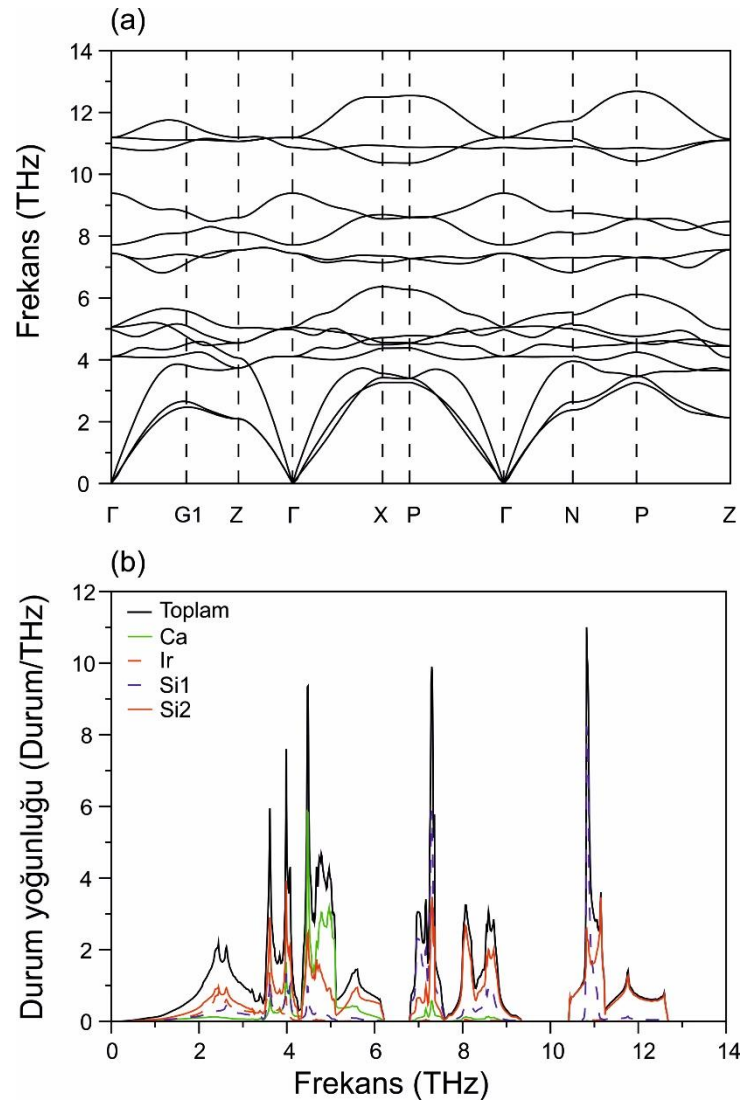


Şekil 4.4.  $\text{CaIrSi}_3$ 'de bazı modların özuzanımlarının gösterilmesi

Şimdiye kadar sadece bölge merkezi fonon modları gösterilmiştir. Elektron-fonon etkileşmesini tam olarak anlayabilmek ve güvenilir bir hesaplama yapmak için Brillouin bölgesi boyunca fonon dağılım ilişkilerinin tamamını bilmek gerekmektedir. BCT yapıda  $\text{CaIrSi}_3$  için seçilmiş yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dağılım ilişkileri Şekil 4.5. (a) içerisinde gösterilmiştir.

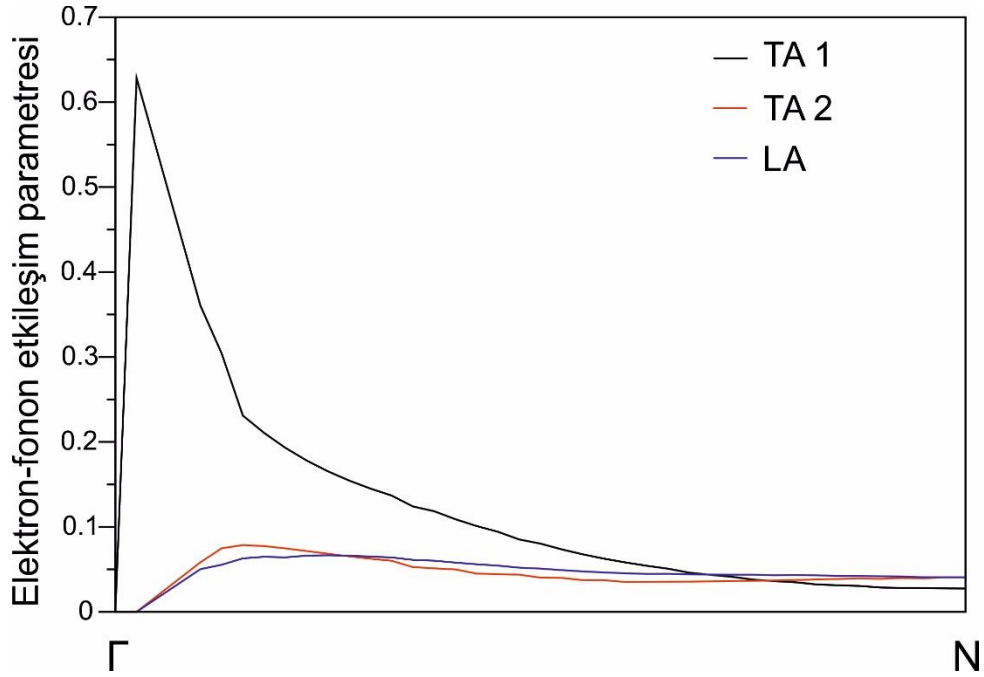
Basit birim hücre içerisindeki beş atom ile toplamda 15 fonon dalını barındırmaktadır. Bunlardan üç tanesi akustik iken on iki tane de optik fonon dalı bulunmaktadır. Grup simetrik dejenerasyonlarının sonucu olarak fonon dallarının sayısı  $\Gamma$ -Z simetri yönü boyunca ona düşmektedir. Toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları Şekil 4.5. (b)'de gösterilmiştir. 4,3 THz altındaki frekans bölgesi, Si atomlarından gelen maksimum katkı ile bütün atomların optik ve akustik titreşimlerinden oluşmaktadır. Materyaldeki en hafif elementin Ca olmasından dolayı

bu atomların yüksek frekanslarda baskın olması beklenir. Fakat Ca atomlarının katkısı 4,3 ve 5,2 THz arasında en güçlüyken, 6,3 THz üzerinde ihmal edilebilir düzeydedir. Ca titreşimlerinin düşük frekansları bu hafif kütleli atom ile diğer atomlar arasındaki güçlü etkileşim olduğunu göstermektedir. PDOS, birinci aralık bölgesinin üzerinde kayda değer bir Si1-Si2 hibridleşmesini açığa çıkarmaktadır. Fonon frekanslarının bütün bölgesi üzerinde Si ile bağlantılı özellikler bulunmaktadır. Daha önce bahsedilen Fermi enerjisinin yakınındaki elektronik durum yoğunluklarının doğası ile bu bilgi,  $\text{CaIrSi}_3$ 'ün BCS tipi süperiletkenliğinin geliştirilmesi için, silisyumun p elektron durumları ve Si uyumlu fonon modlarının çok önemli olduğunu açığa çıkarmaktadır.



Şekil 4.5.  $\text{CaIrSi}_3$  için (a) fonon dağılım eğrileri ve (b) fonon durum yoğunluğunun gösterimi[78]

Bölge merkezli optik fonon modlarına benzer şekilde, üç akustik modları da elektronların saçılması sürecinde bulunmaktadır. Akustik fonon dallarının, ortalama elektron-fonon etkileşim parametresine katkısını göstermek için,  $\Gamma$ -N doğrultusu boyunca üç akustik fonon dalının frekansa bağımlı elektron-fonon etkileşim parametreleri Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.



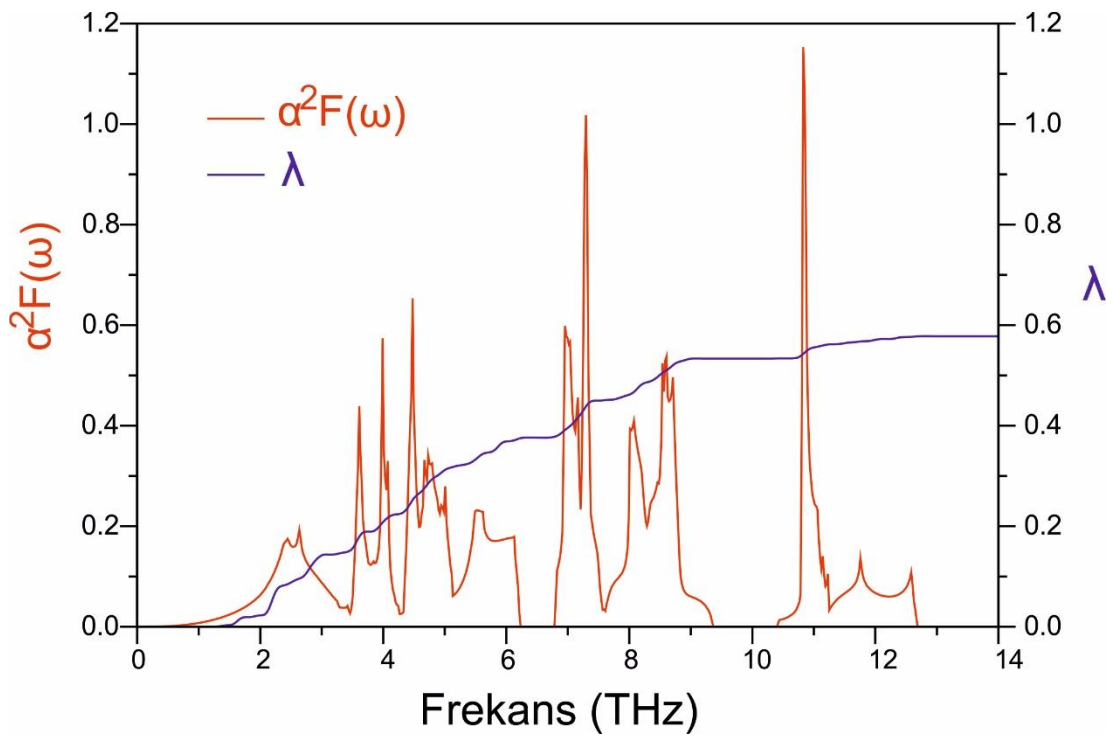
Şekil 4.6.  $\Gamma$ -N yönünde  $\text{CaIrSi}_3$  için birinci akustik ( $\text{TA}_1$ ) dal, ikinci akustik ( $\text{TA}_2$ ) dal ve üçüncü boyuna (LA) dal için hesaplanmış dalga vektörüne bağlı elektron-fonon etkileşim parametresinin gösterimi[78]

Şekil 4.6.'daki en farkedilir özellik,  $\Gamma$ -N yönü boyunca bu akustik dalların elektron etkileşim parametrelerinin, dalga vektörleri bölge merkeze yaklaştıkça hızla artmasıdır. Bölge merkezinden uzaktayken elektron-fonon eşleşme parametrelerindeki hızlı azalma, fonon frekanslarındaki güçlü artışla bağlantılı olabilir. McMillan-Hopfield ifadesine göre, M ortalama atomik kütle  $\langle w^2 \rangle$  ortalama fonon frekanslarının karesini göstermek üzere, elektron-fonon etkileşme sabiti ( $\lambda$ ) bu şekilde gösterilebilir [26,27];

$$\lambda = \frac{N(E_F)\langle I^2 \rangle}{M\langle \omega^2 \rangle} \quad (4.2)$$

Ayrıca  $\langle I^2 \rangle$  elektron-fonon eşleşme etkileşiminin karesinin Fermi yüzey ortalamasını göstermektedir. Denklem 4.2'ye göre, elektron-fonon etkileşme sabiti ( $\lambda$ ) değeri, fonon frekansının artışıyla hızla azalmaktadır.

Atomik hareket çiftlerinin farklı modlarının Fermi seviyesindeki elektronlara gücünü ve  $\text{CaIrSi}_3$ 'ün süperiletkenlik özelliklerini en çok etkileyen frekans bölgesini belirleyebilmek için, Eliashberg fonksiyonu ( $\alpha^2 F(\omega)$ ) elektron-fonon etkileşme parametresi ( $\lambda(\omega)$ ) beraber Şekil 4.7.'de verilmiştir.



Şekil 4.7.  $\text{CaIrSi}_3$  için Eliashberg Spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresi  $\lambda$  ile değişimi[78]

Şekil 4.7.'den yararlanılarak süperiletken için ortalama elektron-fonon etkileşme parametresi ( $\lambda$ )'nın 0,58 olduğu belirlendi. Bu değer deneysel olarak belirlenen 0,56 değeriyle oldukça iyi bir şekilde uyum içerisindedir [20]. Bu sonuç ile bu süperiletken içerisindeki elektron-fonon etkileşiminin güçsüz olduğu vurgulanabilir. Ortalama elektron-fonon etkileşme parametresi, band yapı değeri ;

$$\gamma_{bs} = \frac{\pi^2 k_B^2 N(E_F)}{3} \quad (4.3)$$

ifadesine karşı fonon artış faktörü  $(1 + \lambda)$  ile yeniden normalize edilmiş elektronik spesifik sıcaklık katsayısını;

$$\gamma = \gamma_{bs}(1 + \lambda) \quad (4.4)$$

belirlemek için kullanılabilir. Hesaplarımızla  $\gamma$  değeri, Eguchi ve ekibinin deneysel çalışmalarıyla bulduğu 6,6 mJ/mol K<sup>2</sup> değeriyle kıyaslanabilecek şekilde 7,2 mJ/mol K<sup>2</sup> bulunmuştur [20]. Bununla birlikte ortalama elektron-fonon etkileşmesi  $\lambda$  kullanılarak;

$$\omega_{ln} = \exp\left(2\lambda^{-1} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \ln \omega\right) \quad (4.5)$$

olarak verilen logaritmik ortalama fonon frekansı değeri hesaplanabilir. Denklem 4.5'ten logaritmik ortalama fonon frekansı 229,14 K olarak bulunmuştur. Son olarak,  $\lambda$  ve  $\omega_{ln}$  değerleri kullanılarak McMillian denkleminin Allen-Dynes modifikasyonu kullanılarak süperiletkenlik geçiş sıcaklığı  $T_c$  bulunabilmektedir [26,27].

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp\left(-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)}\right) \quad (4.6)$$

Denklem 4.6'da  $\mu^*$  etkili taranmış Coulomb itme sabitini temsil etmektedir.  $\mu^* = 0.13$  kabul edildiğinde, süperiletken geçiş sıcaklığı  $T_c$  3,20 K olarak bulunmuştur ve bu sonuç deneysel değer olan 3,55 K ile oldukça uyumludur [22]. SOE'siz  $\lambda, \gamma, \omega_{ln}$  ve  $T_c$  değerleri 0,57, 7,10 mJ/mol K<sup>2</sup>, 231,42 K ve 3,10 K bulunmuşken, SOE'li bu değerler 0,58, 7,20 mJ/mol K<sup>2</sup>, 229,14 K ve 3,20 K olarak bulunmuştur. Bu sonuç, bu süperiletkende spin-tekli ve spin-üçlü bileşenlerinin karışımının zayıf olduğunun ve spin-tekli Cooper çiftinin baskın olduğunun göstergesidir.



## BÖLÜM 5. TARTIŞMA

Spin-orbit etkileşimli (SOE'li) ve spin-orbit etkileşimsiz (SOE'siz) *ab-initio* sözde potansiyel (pseudopotansiyel) hesaplamaları kullanılarak, Hacim Merkezli Tetragonal (BCT) BaNiSn<sub>3</sub>-tipi yapıya sahip merkezi simetrik olmayan süperiletken CaIrSi<sub>3</sub>'ün yapısal, elektronik, titreşimsel ve elektron-fonon etkileşim özellikleri incelenmiştir. SOE'li ve SOE'siz hesaplanan yapısal parametreler, merkezi simetrik olmayan süperiletken için yapılmış deneysel ve teorik sonuçlarla uyum içerisinde. Yapısal ve elektronik sonuçlarımız, CaIrSi<sub>3</sub> içerisindeki bağlanmaların metalik, iyonik ve kovalent katkıların karışımı olduğunu ortaya koymaktadır. Fermi enerjisindeki elektronik durum yoğunlukları en çok Si 3p orbitallerinden ve Ir 5d orbitallerinden oluşmuştur.

Fonon durum yoğunluklarının detaylı incelenmesi sonucunda bu sistemdeki fonon frekanslarının geniş bir aralığının Si bağlantılı titreşimlerden olduğu görülmüştür. Elektron-fonon etkileşim sonuçları Si bağlantılı modların kalan fonon modlarından daha çok elektronların saçılmasında rol aldığını göstermektedir ve bu durumun sebebi Fermi seviyesi yakınlarındaki Si p durumlarının varlığıdır.

Eliashberg spektral fonksiyonu fonon durum yoğunlukları ve elektron-fonon matris elemanları kullanılarak hesaplanmıştır. Bu fonksiyonun incelenmesinden, ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi 0,58 olarak bulunmuş ve bu durum, bu bileşikteki elektron-fonon etkileşiminin zayıf bir güce sahip olduğunu göstermektedir. McMillian formülünün Allen-Dynes modifikasyonunda, ortalama elektron-fonon etkileşim parametre değeri konularak ve Coulomb sözde potansiyel parametresi  $\mu^* = 0,13$  olarak kabul ederek süperiletkenlik sıcaklığı  $T_c=3,20K$  olarak bulunmuştur ve bu değer deneysel sonuç olan 3,55 K ile iyi bir uyum içerisinde.

Son olarak  $\text{CaIrSi}_3$ 'ün titreşimsel ve elektron-fonon etkileşim özellikleri SOE'linin etkisinin çok düşük olduğu gösterilmiştir. Bu durumun sebebi, spin-orbit etkileşiminin Fermi enerjisi etrafındaki band yapısı üzerinde ihmal edilebilir bir etkisinin olmasıdır.

## KAYNAKÇA

- [1] Bauer, E., Hilscher, G., Michor, H., Paul, C., Scheidt, E., Gribanov, A., Seropegin, Y., Noël, H., Sigrist, M., Rogl, P., Heavy Fermion Superconductivity and Magnetic Order in Noncentrosymmetric CePt<sub>3</sub>Si. Physical review letters, 92, 027003, 2004.
- [2] Bauer, E., Sigrist, M., Non-centrosymmetric superconductors: introduction and overview. Vol. 847. Springer Science & Business Media, 2012.
- [3] Kimura, N., Ito, K., Saitoh, K., Umeda, Y., Aoki, H., Terashima, T., Pressure-induced superconductivity in noncentrosymmetric heavy-fermion CeRhSi<sub>3</sub>. Physical review letters, 95, 247004, 2005.
- [4] Kimura, N., Ito, K., Aoki, H., Uji, S., Terashima, T., Extremely High Upper Critical Magnetic Field of the Noncentrosymmetric Heavy Fermion Superconductor CeRhSi<sub>3</sub>. Physical review letters, 98, 197001, 2007.
- [5] Tada, Y., Kawakami, N., Fujimoto, S., Spin fluctuations and superconductivity in noncentrosymmetric heavy fermion systems CeRhSi<sub>3</sub> and CeIrSi<sub>3</sub>. Physical Review B, 81, 104506, 2010.
- [6] Egetenmeyer, N., Gavilano, J., Maisuradze, A., Gerber, S., MacLaughlin, D., Seyfarth, G., Andreica, D., Desilets-Benoit, A., Bianchi, A., Baines, C., Direct observation of the quantum critical point in heavy fermion CeRhSi<sub>3</sub>. Physical review letters, 108, 177204, 2012.
- [7] Sugitani, I., Okuda, Y., Shishido, H., Yamada, T., Thamizhavel, A., Yamamoto, E., Matsuda, T.D., Haga, Y., Takeuchi, T., Settai, R., Pressure-induced heavy-fermion superconductivity in antiferromagnet CeIrSi<sub>3</sub> without inversion symmetry. Journal of the Physical Society of Japan, 75, 043703-043703, 2006.

- [8] Mukuda, H., Fujii, T., Ohara, T., Harada, A., Yashima, M., Kitaoka, Y., Okuda, Y., Settai, R., Onuki, Y., Enhancement of Superconducting Transition Temperature due to the Strong Antiferromagnetic Spin Fluctuations in the Noncentrosymmetric Heavy-Fermion Superconductor CeIrSi<sub>3</sub>: A Si 29 NMR Study under Pressure. *Physical review letters*, 100, 107003, 2008.
- [9] Mukuda, H., Ohara, T., Yashima, M., Kitaoka, Y., Settai, R., Ōnuki, Y., Itoh, K.M., Haller, E., Spin Susceptibility of Noncentrosymmetric Heavy-Fermion Superconductor CeIrSi<sub>3</sub> under Pressure: Si 29 Knight-Shift Study on Single Crystal. *Physical review letters*, 104, 017002, 2010.
- [10] Settai, R., Sugitani, I., Okuda, Y., Thamizhavel, A., Nakashima, M., Ōnuki, Y., Harima, H., Pressure-induced superconductivity in CeCoGe<sub>3</sub> without inversion symmetry. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310, 844-846, 2007.
- [11] Smidman, M., Adroja, D., Hillier, A.D., Chapon, L., Taylor, J., Anand, V., Singh, R., Lees, M.R., Goremychkin, E., Koza, M., Neutron scattering and muon spin relaxation measurements of the noncentrosymmetric antiferromagnet CeCoGe<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 88, 134416, 2013.
- [12] Honda, F., Bonalde, I., Yoshiuchi, S., Hirose, Y., Nakamura, T., Shimizu, K., Settai, R., Ōnuki, Y., Pressure-induced superconductivity in non-centrosymmetric compound CeIrGe<sub>3</sub>. *Physica C: Superconductivity and its applications*, 470, S543-S544, 2010.
- [13] Bauer, E., Khan, R., Michor, H., Royanian, E., Grytsiv, A., Melnychenko-Koblyuk, N., Rogl, P., Reith, D., Podloucky, R., Scheidt, E.-W., BaPtSi<sub>3</sub>: A noncentrosymmetric BCS-like superconductor. *Physical Review B*, 80, 064504, 2009.
- [14] Ribeiro-Palau, R., Caraballo, R., Rogl, P., Bauer, E., Bonalde, I., Strong-coupling BCS superconductivity in noncentrosymmetric BaPtSi<sub>3</sub>: a low-temperature study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26, 235701, 2014.
- [15] Kneidinger, F., Salamakha, L., Bauer, E., Zeiringer, I., Rogl, P., Blaas-Schanner, C., Reith, D., Podloucky, R., Superconductivity in noncentrosymmetric Ba Al 4 derived structures. *Physical Review B*, 90, 024504, 2014.
- [16] Smidman, M., Hillier, A.D., Adroja, D., Lees, M.R., Anand, V., Singh, R., Smith, R., Paul, D., Balakrishnan, G., Investigations of the superconducting states of noncentrosymmetric LaPdSi<sub>3</sub> and LaPtSi<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 89, 094509, 2014.

- [17] S. Oikawa, M.N., H. Takagi, 63rd JPS Fall Meeting, 23 pQC1, 2008.
- [18] Eguchi, G., Peets, D., Kriener, M., Maeno, Y., Nishibori, E., Kumazawa, Y., Banno, K., Maki, S., Sawa, H., Crystallographic and superconducting properties of the fully gapped noncentrosymmetric 5 d-electron superconductors  $\text{CaMSi}_3$  (M= Ir, Pt). *Physical Review B*, 83, 024512, 2011.
- [19] Eguchi, G., Kneidinger, F., Salamakha, L., Yonezawa, S., Maeno, Y., Bauer, E., Pressure Study of the Noncentrosymmetric 5 d-Electron Superconductors  $\text{CaMSi}_3$  (M= Ir, Pt). *Journal of the Physical Society of Japan*, 81, 074711, 2012.
- [20] Eguchi, G., Wadati, H., Sugiyama, T., Ikenaga, E., Yonezawa, S., Maeno, Y., Large spin-orbit splitting and weakly anisotropic superconductivity revealed with single-crystalline noncentrosymmetric  $\text{CaIrSi}_3$ . *Physical Review B*, 86, 184510, 2012.
- [21] Singh, R., Hillier, A., Chowdhury, D., Barker, J., Paul, D.M., Lees, M.R., Balakrishnan, G., Probing the superconducting ground state of the noncentrosymmetric superconductors  $\text{CaTSi}_3$  (T= Ir, Pt) using muon-spin relaxation and rotation. *Physical Review B*, 90, 104504, 2014.
- [22] Frandsen, B.A., Cheung, S.C., Goko, T., Liu, L., Medina, T., Munsie, T.S., Luke, G.M., Baker, P.J., Eguchi, G., Yonezawa, S., Superconducting properties of noncentrosymmetric superconductor  $\text{CaIrSi}_3$  investigated by muon spin relaxation and rotation. *Physical Review B*, 91, 014511, 2015.
- [23] Bannikov, V., Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., Structural and electronic properties and the fermi surface of the new non-centrosymmetric superconductors: 3.6 K  $\text{CaIrSi}_3$  and 2.3 K  $\text{CaPtSi}_3$ . *JETP letters*, 92, 343-347, 2010.
- [24] Kaczkowski, J., Jezierski, A., First-principle study on electronic and structural properties of newly discovered superconductors:  $\text{CaIrSi}_3$  and  $\text{CaPtSi}_3$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 6142-6145, 2011.
- [25] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21, 395502, 2009.

- [26] Allen, P.B., Neutron spectroscopy of superconductors. Physical Review B, 6, 2577, 1972.
- [27] Allen, P.B., Dynes, R., Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. Physical Review B, 12, 905, 1975.
- [28] Ersen, M.,  $Ti_3Al$  ve  $Y_3Al$  Bileşiklerinin elektronik yapısının ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [29] Kittel, C., 'Katı Hal Fiziğine Giriş', Çev: Öngüt, G., Öngüt, D., Sekizinci baskıdan çeviri. Palme Yayınları, 1-22, 2014.
- [30] Setyawan, W., Curtarolo, S., High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. Computational Materials Science, 49, 299-312, 2010.
- [31] Duman, S., "III-N Tipi Yarıiletkenlerin Örgü Dinamiğinin Adyabatik Bağ Yükü Modeli ile İncelenmesi". Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [32] Stokes, H., Solid State Physics. Massachusetts, Allyn & Bacon, 1987.
- [33] Tütüncü, H.M., Lattice Dynamics of Semiconductors And Their Surfaces. University of Exeter, Physics, Ph.D. Thesis, 1998.
- [34] Dove, M.T., Introduction Lattice Dynamics. Cambridge University Press, 1993.
- [35] Uzunok, H.Y., "YPd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C ve YPt<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C Malzemelerinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi". Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [36] Aydoğan, D.D.Ş., "Katıhal Fiziği". Nobel Yayın Dağıtım, 1.Basım Mart 2011.
- [37] Ekiz, A., Kübik Yapıdaki Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co,Fe,Ni,Ti,Cu) ve Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co,Fe,Ni,Ti,Cu) Heusler Alaşımlarının Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşim Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.

- [38] Fermi, E., Statistical method to determine some properties of atoms. Rend. Accad. Naz. Lincei, 6, 602-607, 1927.
- [39] Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev B., 136, 864-871, 1964.
- [40] Kohn, W., Sham, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140, A1133, 1965.
- [41] Fermi, E., Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. Zeitschrift für Physik, 48, 73-79, 1928.
- [42] Born, M., Kun, H., “Dynamical Theory of Crystal Lattice”. Clarendon Press, Oxford, 1940.
- [43] Kuralı, D., “Üçlü Alaşım Wurtzite  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  Malzemenin Band Yapısı Hesabı”. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [44] Born, M., Oppenheimer, R., Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der Physik, 389, 457-484, 1927.
- [45] Erkişi, A., “Bazı Bileşiklerin Elektronik Ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi”. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [46] Haug, A., “Theoretical Solid State Physics”. Pergamon Press, Oxford, 2:24-65, 1972.
- [47] Dokuz Eylül Üniversitesi ”Yoğunluk fonksiyoneli teorisi”. 2007; <http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node1.html>., Erişim Tarihi: 08.06.2017.
- [48] Hartree, D.R., “The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods”. Proc. Cambridge Philos. Soc., 24: 89-110, 1928.
- [49] Şimşek Ş, “ $\text{AgNbO}_3$  VE  $\text{AgTaO}_3$  Kristallerinin Elektronik Band Yapısı Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi”. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.

- [50] Fock, V., Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61, 126-148, 1930.
- [51] Slater, J.C., Note on Hartree's method. Physical Review, 35, 210, 1930.
- [52] Karakoç, A.,  $\text{ScX}_3$  (X=Ir, Pd, Pt ve Rh) bileşşklerinin yapısal, elektronik ve fonon özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [53] Lundqvist, S., Density oscillations in nonuniform systems. Theory of the Inhomogeneous Electron Gas. Springer, 149-188, 1983.
- [54] Parr, R.G., Weitao, Y., Density-functional theory of atoms and molecules. Vol. 16. Oxford university press, 1994.
- [55] Jones, R.O., Gunnarsson, O., The density functional formalism, its applications and prospects. Reviews of Modern Physics, 61, 689, 1989.
- [56] Lieb, E.H., Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules. Reviews of Modern Physics, 53, 603, 1981.
- [57] Terashima, T., Kimata, M., Satsukawa, H., Harada, A., Hazama, K., Imai, M., Uji, S., Kito, H., Iyo, A., Eisaki, H., Harima, H., Fermi Surface in  $\text{BaNi}_2\text{P}_2$ . Journal of the Physical Society of Japan, 78, 033706, 2009.
- [58] Mete, E., “Electronic properties of transtion metal oxides”. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2003.
- [59] Kohn, W., Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. Reviews of Modern Physics, 71, 1253, 1999.
- [60] Perdew, J.P., Wang, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Physical Review B, 45, 13244, 1992.
- [61] Thomas, L.H., The calculation of atomic fields. Cambridge Univ Press, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 23, 542-548, 1927.



- [62] Gazis, D.C., Wallis, R.F., Conditions for rotational invariance of a harmonic lattice. *Physical Review*, 151, 578, 1966.
- [63] Srivastava, G.P., *The physics of phonons*. CRC press, 1990.
- [64] Perdew, J.P., Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33, 8822, 1986.
- [65] Becke, A.D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38, 3098, 1988.
- [66] Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J., Fiolhais, C., *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. *Physical Review B*, 46, 6671, 1992.
- [67] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37, 785, 1988.
- [68] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77, 3865, 1996.
- [69] Asada, T., Terakura, K., Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn. *Physical Review B*, 47, 15992, 1993.
- [70] Eder, M., Hafner, J., Moroni, E., Structure and magnetic properties of thin Mn/Cu (001) and CuMn/Cu (100) films. *Surface science*, 423, L244-L249, 1999.
- [71] Eder, M., Hafner, J., Moroni, E., Structural, electronic, and magnetic properties of thin Mn/Cu (100) films. *Physical Review B*, 61, 11492, 2000.
- [72] Wang, S., Ye, H., First-principles study on elastic properties and phase stability of III–V compounds. *physica status solidi (b)*, 240, 45-54, 2003.
- [73] Cohen, M., Chelikowsky, J.R., *Electronic structure and optical properties of semiconductors*. Vol. 75. Springer Science & Business Media, 2012.

- [74] Karaduman, A., NaCl ve CsCl Yapıdaki Zirkonyum Karbit ve Zirkonyum Nitrit Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [75] Rappe, A.M., Rabe, K.M., Kaxiras, E., Joannopoulos, J., Optimized pseudopotentials. Physical Review B, 41, 1227, 1990.
- [76] Monkhorst, H.J., Pack, J.D., Special points for Brillouin-zone integrations. Physical review B, 13, 5188, 1976.
- [77] Tütüncü, H.M., Uzunok, H.Y., Karaca, E., Srivastava, G.P., Özer, S., Uğur, Ş., Ab initio investigation of BCS-type superconductivity in LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-type superconductors. Physical Review B, 92, 054510 2015.
- [78] Uzunok, H., İpsara, E., Tütüncü, H., Srivastava, G., Başoglu, A., The effect of spin orbit interaction for superconductivity in the noncentrosymmetric superconductor CaIrSi<sub>3</sub>. Journal of Alloys and Compounds, 681, 205-211, 2016.

## ÖZGEÇMİŞ

Elif İpsara, 1991 yılında İstanbul'un Kadıköy ilçesinde doğdu. İlk ve ortaöğrenimini İstanbul Yılmaz Soyak İlköğretim Okulu'nda tamamladı. 2009 yılında İstanbul'da bulunan Kazım İşmen Anadolu lisesi'nden mezun oldu. 2010 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümünü 2015 yılında ikincilik ile bitirdi. 2015 yılında Yüksek Lisans eğitimine Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda başladı. "BaNiSn<sub>3</sub>-tipi süperiletkenlerin fiziksel özelliklerin teorik incelenmesi" adlı TÜBİTAK projesinde bursiyer olarak yer almaktadır.