

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI MERKEZİ SİMETRİK OLMAYAN
SÜPERİLETKENLERE SPİN-ORBİT ETKİSİ VE
SİMETRİK Mg_2Ir_3Si İLE KARŞILAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Arwa MOHAMMED ELHAJJ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ

Ağustos 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI MERKEZİ SİMETRİK OLMAYAN
SÜPERİLETKENLERE SPİN-ORBİT ETKİSİ VE
SİMETRİK Mg_2Ir_3Si İLE KARŞILAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Arwa MOHAMMED ELHAJJ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 22.08.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

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.

Arwa MOHAMMED ELHAJJ

22.08.2022

TEŞEKKÜR

Çalışma süresince, maddi, manevi ve engin bilgileriyle bana kattıklarından dolayı değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ'ye çok teşekkür ederim. Ayrıca eğitim hayatım süresince üzerimde emeği bulunan tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca yanımda olan desteklerini tek bir an bile benden esirgemeyen bana dayanma gücü veren babama, anneme, abime ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca her türlü yardımda bulunan Doç. Dr. Hüseyin Yasin UZUNOK, Doç. Dr. Sadık BAĞCI ve Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a teşekkür ederim. Ayrıca, tez çalışmalarımdayardımlarından dolayı çalışma arkadaşım Talha ZAFER'e teşekkür ederim.

Her koşulda yanımda olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bana inanan ve güvenen, benim için çok değerli olan Hocam Meysun JARAH'a teşekkür ederim. Dostluklarıyla bana güç veren Elif YILDIZ, Ayat ALKHARSA, Raveya JİNANİ, Marva JOMA'ya teşekkür ederim. Ayrıca ismini sayamadığım tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bana Türkiye'de eğitim görme fırsatı verdiği için Türkiye Bursları'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
TEMEL TEORİK BİLGİLER	5
2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	5
2.1.1. Çok cisim problemi (Born-Oppenheimer yaklaşımı)	5
2.1.2. Hartree-Fock yaklaşımı	6
2.1.3. Kohn-Sham denklemleri	7
2.1.4. Değişim ve korelasyon için fonksiyonlar	9
2.1.5. Sanal (Pseudo) potansiyel (PP) metodu	10
2.2. Kristal Sistemler	11
2.3. Katılarda Band Yapısı	12
2.4. Mekanik Özellikler	15
2.5. Titreşimsel Özellikler (Fononlar)	22
2.5.1. Tek atomlu örgü titreşimleri	22
2.5.2. İki atomlu örgü titreşimleri	24

2.5.3. Akustik ve optik modlar	25
2.5.4. Lineer tepki metodu ve örgü dinamiği	30
2.6. Süperiletkenlik	32
2.6.1. BCS teorisi	32
2.6.2. Spin-orbit etkisi	34
2.6.3. Süperiletkenlik parametrelerinin hesaplanması	35
2.7. Quantum-Espresso Yazılımı	37

BÖLÜM 3.

Mg ₂ Ir ₃ Si MALZEMESİNİN HESAPLANMA SONUÇLARI	38
3.1. Giriş	38
3.2. Hesaplama Yöntemi	39
3.3. Yapısal Hesaplamalar	40
3.4. Elektronik Yapı	42
3.4.1. Mg ₂ Ir ₃ Si için elektronik yapı	42
3.4.2. Mg ₂ Ir ₃ Si bileşiğinin elektronik DOS	43
3.4.3. Fermi yüzeyleri	44
3.5. Elastik ve Mekanik Özellikleri	45
3.6. Titreşim Özellikleri	46
3.6.1. Fonon dağılım grafikleri	48
3.6.2. Toplam ve kısmi fonon DOS (SOE'li)	49
3.7. Süperiletkenlik Özellikleri	50
3.7.1. Mg ₂ Ir ₃ Si süperiletken için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri	50

BÖLÜM 4.

T ₇ B ₃ (T = Ru veya Re) MALZEMESİNİN HESAPLANMA SONUÇLARI	53
4.1. Giriş	53
4.2. Hesaplama Yöntemi	55
4.3. Yapısal Hesaplamalar	55
4.4. Elektronik Yapı	58

4.4.1. T_7B_3 için elektronik yapı.....	58
4.4.2. Elektronik DOS	60
4.5. Elastik ve Mekanik Özellikleri.....	62
4.6. Titreşim Özellikleri	67
4.7. Süperiletkenlik Özellikleri	70
4.7.1. T_7B_3 bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri	70

BÖLÜM 5.

Mo_3P MALZEMESİNİN HESAPLANMA SONUÇLARI	74
5.1. Giriş	75
5.2. Yöntem	75
5.3. Yapısal Hesaplamalar	75
5.3.1. Bağ hesaplamaları	76
5.4. Elektronik Yapı	77
5.4.1. Elektronik bant yapısı	77
5.4.2. Elektronik DOS	78
5.5. Elastik ve Mekanik Özellikler	79
5.6. Fonon ve Elektron-Fonon Etkileşim Özellikleri	81

BÖLÜM 6.

Al_6Re MALZEMESİNİN HESAPLANMA SONUÇLARI	84
6.1. Giriş	84
6.2. Yöntem	85
6.3. Yapısal Hesaplamalar	85
6.4. Elektronik Yapı	86
6.5. Elastik ve Mekanik Özellikler	88
6.6. Fonon ve Elektron-Fonon Etkileşim Özellikleri	89

BÖLÜM 7.

SONUÇ	93
-------------	----

KAYNAKLAR	94
EKLER	103
ÖZGEÇMİŞ	104



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

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

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Bir sistemin Coulomb potansiyeli ve dalga fonksiyonu ve pseudopotansiyel ve karşılık gelen sanal dalga fonksiyonu	11
Şekil 2.2.	Atomlar yaklaştığında elektronların enerji seviyeleri	13
Şekil 2.3.	İletkenliğe göre farklı bant yapıları. a-) Yalıtkan, b-) Yarı iletken c-) İletken	14
Şekil 2.4.	Tek boyutlu monoatomik örgü titreşimi	22
Şekil 2.5.	İki atomlu örgü titreşimleri	24
Şekil 2.6.	İki atomlu bir örgünün akustik ve optik modları	26
Şekil 2.7.	(a) Düz çizginin 2Δ enerji aralığının spektrumunu gösterdiği ve kesikli çizginin aynı yarıparçacık işgaliyle $\Delta = 0$ spektrumunu gösterdiği yarıparçacık spektrumunun resimli bir sunumu	33
Şekil 2.7.	(b)Yeniden normalleştirilmiş Coulomb etkileşiminin enerji bağımlılığının bir şeması $ \varepsilon_D $ 'den daha düşük enerjiler için çekici olduğu ve aksi halde itici olduğu elektron-fonon etkileşmesi altında	33
Şekil 3.1.	Mg_2Ir_3Si malzemesi için kristal yapının gösterimi	41
Şekil 3.2.	Mg_2Ir_3Si için elektronik yapı	42
Şekil 3.3.	Mg_2Ir_3Si bileşiğinin elektronik DOS	44
Şekil 3.4	(a) Yüksek- simetri noktaları ve hesaplanan Fermi yüzeyleri (b) SOE'li (c) SOE'siz	45
Şekil 3.5.	Mg_2Ir_3Si için fonon dağılım grafiği	49
Şekil 3.6	Mg_2Ir_3Si bileşiği için fonon DOS grafiği	50
Şekil 3.7.	Eliashberg spektral fonksiyonu $\alpha^2F(\omega)$ (kırmızı çizgi) ve frekans Mg_2Ir_3Si 'nin Mg_2Cu_3Si -tipi yapısı için ortalama elektron-fonon etkileşme parametresi λ 'nın (mavi çizgi) bağımlılığı. Spin-orbit etkisi (SOE) olmayan karşılık gelen sonuçlar kesikli çizgilerle gösterilmiştir.....	51

Şekil 4.1. (a) Ru_7B_3 ve Re_7B_3 bileşiklerinin merkezi-simetrik olmayan Th_7Fe_3 - tipi kristal yapısı. Bu kristal yapıda tersinir merkezi, atomların x, y ve z eksenleri boyunca düzenlenmesiyle yok edilir. (b) Re (Ru) ve B atomlarının koordinasyon numaraları	57
Şekil 4.2. Hekzagonal örgünün birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca spin-orbit etkileşim (SOE) olan ve olmayan Ru_7B_3 'ün hesaplanan elektronik bant yapısı. Enerji ölçeği, Fermi düzeyi $E_F = 0$ 'a göre tanımlanır	59
Şekil 4.3. Hekzagonal örgünün birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca spin-orbit etkileşim (SOE) olan ve olmayan Re_7B_3 'ün hesaplanan elektronik bant yapısı. Enerji ölçeği, Fermi düzeyi $E_F = 0$ 'a göre tanımlanır	59
Şekil 4.4. Ru_7B_3 için elektronik DOS (SOE'li)	61
Şekil 4.5. Re_7B_3 için elektronik DOS (SOE'li)	61
Şekil 4.6. Ru_7B_3 için fonon dağılım eğrileri	68
Şekil 4.7. Ru_7B_3 için hesaplanmış fonon DOS grafiği	69
Şekil 4.8. Re_7B_3 için fonon dağılım eğrileri	69
Şekil 4.9. Re_7B_3 için hesaplanmış fonon DOS grafiği	70
Şekil 4.10. Ru_7B_3 malzemesi için hesaplanmış $\alpha^2F(\omega)-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	71
Şekil 4.11. Re_7B_3 malzemesi için hesaplanmış $\alpha^2F(\omega)-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	72
Şekil 5.1. Mo_3P bileşiğinin merkezi-simetrik olmayan $\alpha-V_3S$ -tipi kristal yapısı. Bu kristal yapıda tersinir merkezi, atomların x, y ve z eksenleri boyunca düzenlenmesiyle yok edilir	76
Şekil 5.2. Tetragonal örgünün birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca spin-orbit etkileşim (SOE) olan ve olmayan Mo_3P malzemesinin hesaplanan elektronik bant yapısı. Enerji ölçeği, Fermi düzeyi $E_F = 0$ 'a göre tanımlanır	78
Şekil 5.3. Mo_3P için elektronik DOS	79
Şekil 5.4. Mo_3P için fonon dağılım eğrileri	81
Şekil 5.5. Mo_3P için hesaplanmış fonon DOS grafiği	82

Şekil 5.6	Mo ₃ P malzemesi için hesaplanmış $\alpha^2F(\omega)$ - λ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	83
Şekil 6.1.	Al ₆ Re süperiletkeninin kristal yapısı	86
Şekil 6.2.	Al ₆ Re süperiletkeninin Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı. Fermi enerjisi 0 eV'ye karşılık gelir ...	87
Şekil 6.3.	Al ₆ Re için elektronik DOS	88
Şekil 6.4.	Al ₆ Re için fonon dağılım eğrileri	90
Şekil 6.5.	Al ₆ Re için hesaplanmış fonon DOS grafiği	91
Şekil 6.6.	Al ₆ Re malzemesi için hesaplanmış $\alpha^2F(\omega)$ - λ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	92



TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Yedi kristal sistem ve örgü vektörleri ile örgü açıları arasındaki ilişkiler	12
Tablo 2.2.	Bu tezde çalışılan malzemelerin olası kristal fazları için Born kararlılık kriterleri	16
Tablo 3.1.	Mg ₂ Ir ₃ Si süperiletken için örgü parametrelerinin (a, c), iç koordinatların (z_{Mg} , x_{Ir} ve y_{Ir}) Bulk modülü (B) ve basınç türevinin (B') hesaplanan değerleri. Örgü parametrelerinin ve iç koordinatların ölçülen değerleri de karşılaştırma için sunulmuştur.....	41
Tablo 3.2	Mg ₂ Ir ₃ Si malzemesi için hesaplanmış elastik sabitleri	46
Tablo 3.3.	Mg ₂ Ir ₃ Si malzemesi için hesaplanmış elastik modüller	46
Tablo 3.4.	Hesaplanan bölge-merkez fonon frekanslarını, elektron-fonon etkileşim parametrelerini, özvektör karakteristikleri ve aktif ışımları (S: sessiz mod, R: Raman aktif mod ve I: infrared aktif mod)	48
Tablo 3.5.	Ir-zengin Mg ₂ Ir ₃ Si süperiletkeninde süperiletkenlik ile ilgili fiziksel büyüklüklerin hesaplanmış ve deneysel değerleri. Li ₂ IrSi ₃ için önceki teorik sonuçlar da dahildir	52
Tablo 4.1.	Merkezi- simetrik olmayan süperiletkenler T ₇ B ₃ (T = Ru ve Re) için örgü sabitlerinin (a, c), iç koordinatların (x_{Ru1} , z_{Ru1} , x_{Ru2} , z_{Ru2} , z_{Ru3} , x_B ve z_B), bulk modülü (B) ve basınç türevinin (B) hesaplanan değerleri. Mevcut deneysel ve teorik sonuçlar da karşılaştırma için dahil edilmiştir	57
Tablo 4.2.	Merkezi-simetrik olmayan süperiletkenler T ₇ B ₃ (T = Ru ve Re) için ikinci dereceden elastik sabitlerin hesaplanan değerleri. Karşılaştırma için önceki teorik sonuçlar da dahil edilmiştir	63

Tablo 4.3.	T_7B_3 için izotropik bulk modülü B_{VRH} , shear modülü G_{VRH} , Young modülü E (tümü GPa cinsinden), B_H/G_H 66
Tablo 4.4.	Merkezi-simetrik olmayan T_7B_3 ($T = Ru$ ve Re) süper için enine akustik (V_T), boyuna akustik (V_L), ortalama ses elastik dalga (V_M) hızları ve Debye sıcaklığının (θ_D) hesaplanan değerleri 66
Tablo 4.5.	T_7B_3 ($T = Ru$ and Re) malzemesi için hesaplanmış süperiletkenlik değerleri ve daha önceki sonuçlarla kıyaslanması 73
Tablo 5.1.	Mo_3P bileşiğinin merkezi-simetrik olmayan $\alpha-V_3S$ -tipi kristal yapısı. Bu kristal yapıda tersinir merkezi, atomların x, y ve z eksenleri boyunca düzenlenmesiyle yok edilir 76
Tablo 5.2.	Mo-P ve Mo-Mo bağ mesafeleri 77
Tablo 5.3.	Merkezi-simetrik olmayan süperiletkenler Mo_3P için ikinci dereceden elastik sabitlerin hesaplanan değerleri 80
Tablo 5.4.	Mo_3P malzemesi için hesaplanmış elastik modüller 80
Tablo 5.5.	Mo_3P 'de süperiletkenlikle ilgili fiziksel büyüklüklerin hesaplanan değerleri ve bunların mevcut deneysel sonuçlarla karşılaştırılması..... 83
Tablo 6.1.	Al_6Re süperiletken için örgü parametrelerinin (a, b ve c), bulk modülün (B), basınç türevinin (B') ve iç koordinatların hesaplanan değerleri, ve bunların önceki deneysel sonuçlarla karşılaştırılması..... 86
Tablo 6.2.	Cisim merkezli ortorombik Al_6Re için dokuz bağımsız elastik sabitin hesaplanan değerleri. Tüm parametreler GPa birimlerindedir 89
Tablo 6.3.	Cisim merkezli ortorombik Al_6Re için Young modülü (E), shear modülü (G_{VRH}), Bulk Modülü (B_{VRH}), B_H/G_H ve Poisson oranının hesaplanan değerleri 89
Tablo 6.4.	Cisim merkezli ortorombik Al_6Re 'de süperiletkenlikle ilgili fiziksel büyüklüklerin hesaplanan değerleri ve bunların mevcut deneysel sonuçlarla karşılaştırılması 92

ÖZET

Anahtar kelimeler: Süperiletkenler, Spin-Orbit Etkisi, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Fononlar.

Merkezi simetrik olmayan süperiletkenlerin kristal yapısındaki tersinir simetri eksikliğinden dolayı, elektronik bir antisimetrik spin-orbit etkileşimi (ASOE) mevcuttur. Büyük bir ASOE'nin süperiletken durum üzerindeki etkisi önemlidir. Ayrıca, d-kabuğu bir süperiletkenin Fermi seviyesine hakim olduğunda, ASOE'nin malzemenin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi önemlidir. ASOE'nin çok çeşitli tuhaf davranışlara neden olma yeteneği, birçok teorik ve deneysel çalışmayı teşvik etti. Çünkü deneysel araştırmalar genellikle zorlayıcıdır. Bunun yerine Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) gibi teorik çalışmalar kullanılabilir.

Bu tezde, ASOE'nin varlığında ve yokluğunda iridyum (Ir) bakımından zengin merkezi simetrik olan $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ 'nin fiziksel özellikleri, ilk prensip hesaplamaları kullanılarak araştırıldı. Ayrıca, merkezi simetrik olmayan süperiletkenler T_7B_3 ($\text{T} = \text{Ru}$ veya Re), Mo_3P ve Al_6Re 'nin fiziksel özellikleri de incelenmiştir.

Bu malzemelerin yapısal, mekanik, elektriksel, örgü dinamik ve süperiletken özelliklerini araştırmak için DFT'ye dayalı Quantum-Espresso Simülasyon Paketi kullanıldı. Bulgular literatürdekilerle karşılaştırılmış ve uyum içinde olduğu görülmüştür.

THE EFFECT OF SPIN-ORBIT COUPLING ON SOME NON-CENTROSYMMETRIC SUPERCONDUCTORS AND COMPARISON WITH SYMMETRIC $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$

SUMMARY

Keywords: Superconductors, Spin-Orbit Coupling, Density Functional Theory, Phonons.

Due to the lack of inversion symmetry in the crystal structure of non-centrosymmetric superconductors, an electronic antisymmetric spin-orbit coupling (ASOE) exists. The effect of a large ASOC on the superconducting state is significant. Furthermore, when the d-shell dominates a superconductor's Fermi level, the ASOE effect on the material's physical properties is significant. The ability of ASOE to cause a wide spectrum of odd behaviors prompted a lot of theoretical and experimental work. Because experimental research is often challenging, theoretical studies such as Density Functional Theory (DFT) might be employed instead.

In this thesis, the physical characteristics of the Ir-rich centrosymmetric $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ in the presence and absence of ASOE were explored using the first principles calculations. On the other hand, the physical properties of the noncentrosymmetric superconductors T_7B_3 ($\text{T} = \text{Ru}$ or Re), Mo_3P , and Al_6Re were also studied.

The Quantum-Espresso Simulation Package based on DFT was used to investigate the structural, mechanical, electrical, lattice dynamical, and superconducting features of these materials. The findings were compared to those in the literature and found to be in agreement.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bugün yapılan yüksek etkili bilimin çoğu, büyük manyetik alanlar üretmeye bağlıdır. Örneğin, büyük Hadron Çarpıştırıcısındaki parçacık hızlandırıcıları gibi birçok projenin yüklü parçacıklar içermesi için güçlü manyetik alanlara ihtiyacı vardır. Bu makinelerin verimliliği, çok az enerji kaybı ile akım taşımak için süperiletkenlerin kullanımına dayanmaktadır [1].

Süperiletkenlik (SC), elektrik direncinin kaybolması ve manyetik akı alanlarının sınır dışı edilmesi ile işaretlenmiş düşük sıcaklıklı bir kuantum durumudur. Bu durumun ana özelliği, süperiletken geçiş sıcaklığın (T_c) aşağısındaki belirli sıcaklıkta dirençte ani kaybolmadır. T_c 'nin altında sistem mükemmel bir iletken gibi davranır, bu "süperiletken" olarak tanımlanır. Helyumun sıvılığını ilk kez başaran ve böylece 1911'de bir $T_c = 4$ K gösteren cıva metal üzerinde süperiletken durumunu keşfeden Kamerlingh Onnes'ti. 1933'te Meissner ve Ochsenfeld, süperiletkenlerin de gerçek bir termodinamik durum olduğunu doğrulayan mükemmel diyamagnet olduğunu buldular [2]. Benzer şekilde, spesifik ısı T_c 'de süresiz bir sıçrama gösterir ve daha sonra metallerde görülen sıcaklığa doğrusal bağımlılığının aksine, düşük sıcaklığa katlanarak düşer.

Başlangıçta, süperiletken durumu açıklamak için fenomenolojik teoriler 1935'te London kardeşler tarafından önerildi [3]. Daha genel mikroskobik teori, 1957'de Bardeen Cooper Schrieffer (BCS) süperiletkenlik teorisi olarak iyi bilinen Bardeen, Cooper ve Schrieffer'den geldi [4].

Elektron-fonon etkileşmesine dayanan BCS teorisi, elektron-fonon etkileşmesinin baskın olduğu alüminyum, kurşun, kalay gibi metallerdeki süperiletken durumun tatmin edici farklı özelliklerini açıklar. Bu tür süperiletkenler artık Konvansiyonel

Süperiletkenler olarak adlandırılmaktadır. BCS teorisi aynı zamanda “düşük sıcaklıklı süperiletkenleri” tanımlamada da başarılıydı. BCS teorisi, süperiletkenler için 30 K [1] mertebesinde bir maksimum sıcaklık öngördü. İlk yüksek sıcaklık süperiletkeni, bu sınırın üzerinde bir geçiş sıcaklığına sahip lantan baryum bakır oksit (LBCO) 1986’da keşfedildi [5]. Geçiş sıcaklıkları, BCS süperiletkenleri için öngörülen üst sınırdan çok daha yüksek olduğundan ve şu anda tam olarak anlaşılmadığından, bu malzemelerin elektron-fonon etkileşiminden farklı bir aracıya sahip olduğuna inanılmaktadır. Ayrıca, daha sonra çeşitli SC serileri keşfedilmiştir (CeCu_2Si_2 , CePtSi , LaFeAsO , BiPd).

Örgü aralığı, değerlik elektron sayısı, yapı, simetri ve topolojinin varlığı veya yokluğu gibi bileşiklerdeki süperiletkenlik davranışını birçok faktör etkiler. Son yıllarda, tersinir simetrisinden yoksun olan merkezi simetrik olmayan süperiletkenler (NCS’ler), Cooper çiftlerinin geleneksel olmayan formlarının olası oluşumu nedeniyle yoğun madde fiziği araştırmalarında özel ilgi görmüştür. Spin-tekli cooper çiftleri ve düğümsüz boşluğa sahip geleneksel süperiletkenlerin aksine, NCS’lerde tersinir simetrisinin (veya paritenin) olmaması bir elektrik alan gradyanına neden olur. Bundan dolayı antisimetrik spin-orbit etkisi (ASOE) ile spin-tekli, spin-üçlü durumlarının karışımının varlığı ve süperiletken boşluktaki düğümler ortaya çıkar. NCS’lerin bu sözde karışık paritesi, ASOE gücüne ve diğer mikroskobik parametrelere göre değişir.

İlk keşfedilen merkezi simetrik olmayan süperiletken, ağır fermiyon bileşiği CePt_3Si idi ve daha sonra CeRhSi_3 , CeIrSi_3 , CeCoGe_3 ve CeIrGe_3 gibi diğer seryum (Ce) bazlı basınç kaynaklı ağır fermiyon süperiletkenlerinin keşfi izledi. Bu merkezi simetrik olmayan süperiletkenlerin incelenmesi büyük ilgi görmektedir çünkü onların üst kritik alanı H_{c2} , Pauli bağıntısından hesaplanandan daha büyük olabilir. 2006’da, uranyum (U-bazlı) ağır fermiyon bileşiği UIr ’de de basınca bağlı süperiletkenlik rapor edildi. Bununla birlikte, süper iletken durumlara müdahale edebilen f ve d elektronları arasında güçlü bir korelasyonun varlığından dolayı, spin orbit etkisi (SOE)’nin bu tür güçlü korelasyonlu sistemler üzerindeki etkisini incelemek zordur. Bu nedenle, bu etkiyi araştırmak için zayıf ilişkili sistemleri incelemek önemlidir. $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ ve $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$, düşük γ değerleri nedeniyle zayıf korelasyonlu NCS’ler olarak kabul edilir. T_c

değerleri sırasıyla 7-8 K ve 2,2-2,8 K civarındadır. ASOE gücü Z^4 ile orantılı olduğundan, $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 'deki 4d Pd atomlarının yerine $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 'de daha ağır 5d Pt atomları geçer. $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ bileşiği tamamen boşluklu, spin-tekli süperiletkenlik özelliği gösterirken, $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ önemli bir spin-üçlü bileşeni ile düğüm süperiletkenliği gösterir. Bununla birlikte, tekli-üçlü karışımın varlığını kanıtlamak için daha fazla deneyler yapılmalıdır. Zayıf bağıntılı merkezi simetrik olmayan süperiletkenler, $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$, $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$, Y_2C_3 ve La_2C_3 gibi düğümsel süperiletkenler veya monoklinik bir yapıda kristalleşen ve $T_c = 3,8$ K'de süperiletken hale gelen BiPd gibi tamamen boşluklu NCS'ler (yani çoklu süperiletken boşluklar gösterirler) olabilir. Zayıf korelasyonlara sahip en önemli NCS'lerden biri LaPt_3Si ve RTX_3 'tür ($R = \text{La, Sr veya Ba}$; $T =$ geçiş metali; $X = \text{Si veya Ge}$). CePt_3Si 'ye göre yapısal olan LaPt_3Si , $T_c = 0,6$ K ile tamamen boşluklu bir NCS'dir. Ba(Pt, Pd)Si_3 , $\text{La(Rh, Pt Pd, Ir)Si}_3$, Ca(Pt, Ir)Si_3 gibi RTX_3 tam boşluklu zayıf korelasyonlu NCS'ler üzerinde yapılan çalışmalar, IrSi_3 , $\text{Sr(Ni, Pd, Pt)Si}_3$ ve Sr(Pd, Pt)Ge_3 , enerji boşluklarının zayıf kuplaj BCS değerine çok yakın olduğunu göstermektedir. Ayrıca, elektronik yapı hesaplamaları çalışmaları, bu bileşiklerin (RTX_3 bileşikleri) BCS süperiletkenliği gösterdiğini, çünkü Fermi seviyesinin yakınında ASOE'den kaynaklanan bölünmenin küçük olduğunu göstermektedir [6].

Süperiletkenlerin yığın özelliklerini deneysel olarak karakterize etmek kolay olsa da, malzemelerin mikroskobik süperiletkenlik özelliklerini çok düşük sıcaklıklarda doğrudan ölçmek zordur. Yüksek geçiş sıcaklıklarına veya yüksek kritik manyetik alanlara sahip malzemelerin çoğu seramiktir ve bu nedenle kırılımandır. Birçok kusuru olan kompozit bir telde üretilir bu da bir deneyde içsel ve dışsal etkileri ayırmayı zorlaştırır. Bunun yerine, temel durum özellikleri hakkında fikir veren ve Schrödinger denkleminin çözülmesine izin veren yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanarak, malzemeler hesaplamalı bir bakış açısından incelenecektir. Süperiletken özellikler dinamik olduğundan, fonon modları hakkında bilgiye erişmek için DFT pertürbasyon teorisi ile birleştirilecektir. Bu modların temel durum elektronik yapısı ile etkileşimi, BCS teorisindeki elektron-fonon etkileşimini tanımlamak için önde gelen terimleri verebilir. Malzemedeki ortalama elektron-fonon etkileşimi bilgisi ile BCS teorisi süperiletken geçiş sıcaklığını tahmin etmenin bir yolunu sunar.

Bu çalışma, merkezi simetrik süperiletken Mg_2Ir_3Si ile merkezi simetrik olmayan T_7B_3 ($T = Ru, Re$), Mo_3P ve Al_6Re süperiletkenlerinin yapısal, elektronik, titreşimsel, mekanik ve süperiletkenlik özelliklerini yoğunluk fonksiyonel teorisi aracılığıyla araştırmayı amaçlamaktadır. Hesaplamalar, SOE varlığında ve yokluğunda yapıldı ve karşılaştırıldı. Bu tez yedi bölümden oluşmaktadır. Birinci bölüm giriş bölümüdür. İkinci bölümde yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) fiziği, kristal sistemler, bant teorisi, mekanik özellikler, titreşim özellikleri, doğrusal tepki yöntemi, süperiletkenlik özellikleri hakkında , ve sonunda bu çalışmadaki kullanılan Quantum-Espresso Paketi Simülasyonundan kısaca bahsedilecektir. Sonraki bölümlerde bu çalışmada elde edilen sonuçlar tartışılacaktır. Üçüncü bölüm, merkezi-simetrik olan Mg_2Ir_3Si Laves bileşiği için hesaplamaların sonuçlarını tartışılacaktır. Dördüncü, beşinci ve altıncı bölümler sırasıyla T_7B_3 ($T = Ru$ veya Re), Mo_3P ve Al_6Re için elde edilen hesaplamaları tartışacaktır. Yedinci bölümde ise teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar kısaca özetlenerek tartışılacak ve genel değerlendirmesi yapılacaktır.

BÖLÜM 2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

Malzemelerin ekstrem koşullarda simüle edilmesini sağlayan teorik hesaplamalar çok önemlidir. Bu teorik çalışmalar zaman ve kaynak tasarrufu sağlayabilir ve elde edilen sonuçlarla deneyler tasarlanabilir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), herhangi bir deneysel sonuca bağlı olmayan zarif bir teoridir. Ayrıca DFT hesaplamaları deneysel sonuçlarla tutarlı sonuçlar vermektedir. DFT hesaplamaları fizik, kimya ve malzeme bilimine uygulanmıştır. Bu tezde, DFT hesaplamaları Quantum-Espresso paket programı [7-8] kullanılarak yapılmıştır. Bu bölümde, DFT'nin gerekli teorik arka planı sunulmuştur. Ayrıca malzemelerin temel fiziksel özelliklerinin hesaplanması için gerekli tanımlar detaylandırılmıştır. DFT, literatürde ayrıntılı biçimde incelenmiş olup bu bölümde kaynaklardan faydalanılarak hesaplamaların ayrıntıları verilecek, sonuçlara nasıl ulaşıldığı hakkında genel bir tanımlama yapılacaktır [9-13].

2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

2.1.1. Çok cisim problemi (Born-Oppenheimer yaklaşımı)

Atomların ve atom altı parçacıkların doğası, kuantum mekaniğinin temelleri ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. Denklem 2.1'de verilen Schrödinger denklemi, bir sistem için gözlemlenebilir elde etmek için kullanılabilecek bir sistemin taban durum dalga fonksiyonunu bulmak için hesaplanmıştır. Schrödinger denkleminin çözümü H atomu için oldukça kolayken, çok cisim sistemi için kolay bir iş değildir.

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (2.1)$$

Denklem 2.1'de H, çok elektronlu sistem için Hamiltonyen'dir, ψ temel durum dalga fonksiyonudur ve E, temel durum enerjisidir. Hamiltonyen, Denklem 2.2'de

verilmiştir; burada r_i ve m_e , elektronların konumları ve kütlesidir ve R_I ve M_I , çekirdeklerin konumları ve kütlesidir.

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.2)$$

Denklem 2.2’de birinci terim elektronların kinetik enerjisine, ikinci terim elektron-çekirdek etkileşim enerjisine, üçüncü terim elektron-elektron etkileşim enerjisine, dördüncü terim elektronların kinetik enerjisine karşılık gelir. Çekirdek ve son terim çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisine karşılık gelir. Ancak elektron-elektron etkileşim enerjisinin hesaplanması zordur. Bu noktada, bu Hamiltoniyeni çözmek için bazı yaklaşımlar yapılabilir. İlk yaklaşım, çekirdeklerin ve elektronların hareketlerini ayıran ve çekirdeği elektronlara kıyasla durağan olarak alan Born-Oppenheimer yaklaşımı [14] olarak adlandırılan Born ve Oppenheimer tarafından önerildi. Çekirdekler elektrondan daha ağırdır ve çekirdeklerin kinetik enerjisi Denklem 2.2’de ihmal edilebilir. Çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisi, bir dış potansiyel gibi davranan bir sabit olarak alınabilir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile Hamiltonyen, çekirdeğin elektronlara etkisi olan sistemi sabit bir dış potansiyel olarak tanımlar. Bu dış potansiyel ayrıca bir dış elektrik veya manyetik alanı da içerebilir. Ayrıca çekirdek-çekirdek etkileşimi bir sabittir ve dış potansiyele bir sabit olarak eklenebilir. Dolayısıyla elektron sayısı ve dış potansiyel biliniyorsa, çok cisimli Hamiltonyen ilke olarak çözülebilir.

2.1.2. Hartree-Fock yaklaşımı

Elektronları etkileşmeyen parçacıklar olarak alarak başka bir basitleştirme yapılabilir. Hartree bir yaklaşım yaptı ve tek parçacık durumları için Schrödinger denklemi çözülebildi [15]. Elektronlar, elektronların kendi kendine etkileşimiyle sonuçlanan

Hartree yaklaşımındaki ortalama elektron yoğunluğu ile etkileşime girer. Daha sonra, Hartree-Fock yaklaşımı elektronların fermiyonik doğasını hesaba katar ve çok cisim sisteminin dalga fonksiyonu, temel durum enerjisini en aza indiren tek bir Slater determinantı ile bulunabilir [15]. Hartree-Fock yaklaşımı elektronların değiş-tokuş özelliğini hesaba katar ve elektronların kendi kendine etkileşimi elektronların değiş-tokuşu ile iptal edilmiştir.

Belirtilen yaklaşımlar, çok cisim sistemini tam olarak tanımlama potansiyeline sahip olamazdı. Elektronlar hem değişim hem de korelasyon özelliklerine sahiptir. İki elektron pozisyonlarını değiştirdiğinde, bu elektronlar arasındaki etkileşim enerjisi, değişim özelliği olan değişir. Ayrıca sistemdeki diğer her elektronun hareketi, korelasyon özelliği olan her elektronu etkiler. DFT devrimi ve keşfi, Kohn-Sham denklemleri gibi Schrödinger denklemini çözmek için toplam elektron yoğunluğunu hesaba katan Hohenberg- Kohn [16] ve Kohn-Sham [17] tarafından yazılan iki makale ile birlikte gelir.

2.1.3. Kohn-Sham denklemleri

Çok cisimli bir sistemin yoğunluğu $n(\vec{r})$ gözlenebilir ve Denklem 2.4 kullanılarak çok cisimli dalga fonksiyonu için tek parçacık yoğunluk operatörünün beklenen değeri ile bulunabilir. Yoğunluk operatörü, Denklem 2.3'te verilen gibi $\vec{r}_i$ uzayda bir konumda bir parçacık bulma olasılığıdır.

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1,N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \langle \psi | n(\vec{r}) | \psi \rangle = \sum_{i=1,N} \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\ &= N \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \end{aligned} \quad (2.4)$$

Dalga fonksiyonu normalleştirilirse, yoğunluk operatörünün tüm uzaydaki beklenti değeri toplam elektron sayısını N verir.

Yoğunluk 3 serbestlik derecesine bağlıken, birçok vücut sisteminin dalga fonksiyonları $3N$ serbestlik derecesine bağlıdır. Hohenberg ve Kohn [16] tarafından yapılan açıklamalar şunlardır:

- Bir çok cisim sistemine etki eden dış potansiyel, temel hal yoğunluğu ile belirlenebilir.
- Temel durum elektron yoğunluğu, temel durum yoğunluğunun bir fonksiyoneli olan minimum temel durum enerjisini verir.

Eğer $n(\vec{r})$ -bir dış potansiyele sahip taban durum yoğunluğu $V_{dış}$ -biliniyorsa, kinetik enerji gibi özellikler, yoğunluğun fonksiyoneli dikkate alınarak belirlenebilir. Toplam enerji fonksiyoneli Denklem 2.4'te verilmiştir:

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})V_{dış}(\vec{r}) + E_N \quad (2.5)$$

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})]$$

Denklem 2.4'te E_N çekirdeklerin etkileşim enerjisidir ve $F[n]$ sistemdeki elektronların kinetik ve potansiyel enerjilerini içerir. Böylece sistemin toplam enerjisi $n(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonu olarak yazılabilir ve $n(\vec{r})$ 'ye göre minimizasyon taban durum enerjisini verir.

Kohn ve Sham [17] bu etkileşimli parçacık sistemlerini çözmek için bir yöntem önerdi. Sistemi etkileşmeyen parçacıklar olarak alırlar ve etkileşim terimlerini yoğunluğun bir değişim-korelasyon fonksiyonu olarak eklerler. Elde edilen temel durum yoğunluğu ve temel durum enerjisi, değişim korelasyon fonksiyonunun doğruluğuna bağlıdır. Bağımsız parçacık Hamiltonyen, bağımsız parçacık ($T_s[n]$) ve dış potansiyel için

kinetik enerji operatörünü içerir ve Hohenberg-Kohn ifadesine benzer şekilde, temel durum enerji fonksiyoneli şu şekilde yazılabilir:

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d^3r V_{dış}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{Hartree}[n] + E_N + E_{XC}[n] \quad (2.6)$$

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.7)$$

Denklem 2.6'da, $V_{dış}(\vec{r})$ çekirdeklerden ve diğer herhangi bir elektrik veya manyetik alandan kaynaklanan dış potansiyeldir, $E_{Hartree}[n]$, Denklem 2.7'de verilen elektron yoğunluğu için klasik Coulomb etkileşimidir ve E_N , çekirdekler arasındaki etkileşim enerjisidir. Ayrıca, Denklem 2.6, değişim-bağıntı enerjisi ($E_{XC}[n]$) olarak değişim ve bağıntının birçok cisim etkisini içerir. Burada, Denklem 2.4 ve Denklem 2.6'yı karşılaştırsak, $E_{XC}[n]$, Hartree enerjisi ile değiştirilen elektron-elektron etkileşimleri ile bağımsız parçacık sisteminden gerçek etkileşimli birçok vücut sistemi için kinetik ve iç etkileşim enerjilerinin farkıdır. E_{xc} açıkça biliniyorsa, bağımsız parçacıklar için tam temel durum enerjisi Kohn-Sham denklemleriyle belirlenebilir. Böylece, bu açıklamalardan sonra DFT, fizik, kimya ve malzeme biliminde umut verici bir araç haline geldi.

2.1.4. Değişim ve korelasyon için fonksiyonlar

Değiş-tokuş fonksiyoneli, DFT'de yararlı bir değerlendirmedir. E_{xc} çok karmaşık olmasına rağmen, onu tanımlamak için yaklaşımlar yapılmıştır. Değiş-tokuş fonksiyoneli için bir yaklaşım, değiş-tokuş enerjisini, Denklem 2.8 ifadesinde görüldüğü gibi aynı değişim-korelasyon enerji yoğunluğu $n(\vec{r})$ ile tüm uzay üzerinde basit bir integral olarak açıklayan Yerel Yoğunluk Yaklaşımıdır.

$$E_{XC}^{LDA}(n) = \int d^3r \epsilon_{XC}^{homojen}(\vec{r})(n(\vec{r})) \quad (2.8)$$

LDA, yoğunluğu bir sabit olarak alır, ancak bazı durumlarda bu yaklaşım geçerli değildir ve yoğunluğun değişimi dahil edilmelidir. Bu nedenle, değişim korelasyon

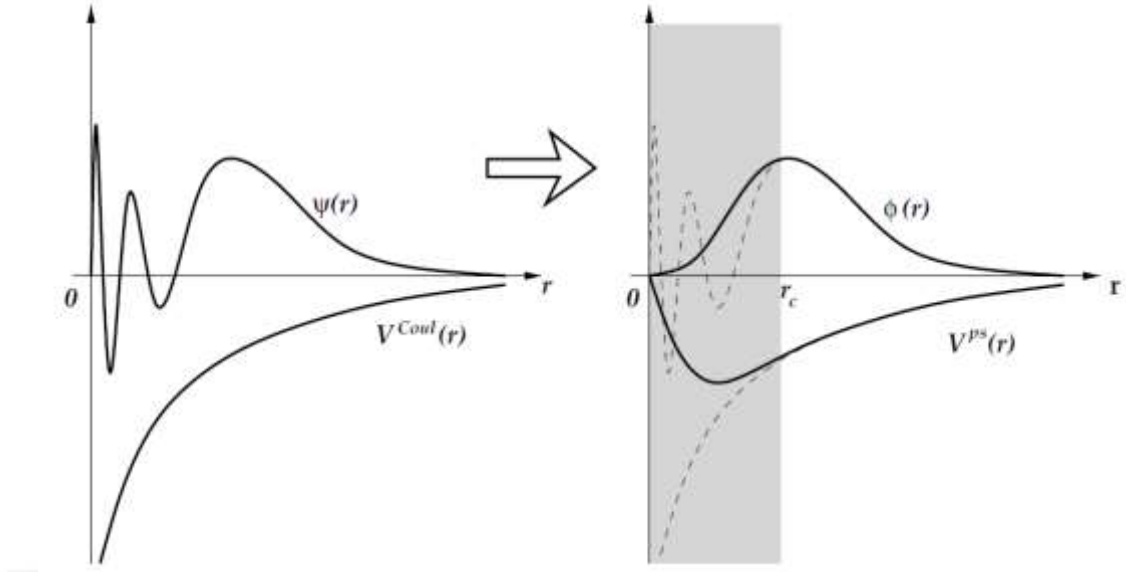
işlevi için başka bir yaklaşıma Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı denir (GGA) [10]. Denklem 2.9'da verildiği gibi yoğunluğun gradyanına bağlıdır.

$$E_{XC}^{GGA}(n) = \int f^{GGA} [n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})] d^3r \quad (2.9)$$

Perdew-Wang (PW91) [18], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [19] gibi farklı $f [n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})]$ alan farklı GGA yöntemleri vardır. GGA Bu tez kapsamındaki değişim-korelasyon hesaplamaları için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli kullanılmıştır.

2.1.5. Sanal (Pseudo) potansiyel (PP) metodu

DFT hesaplamaları, çekirdekleri ve tam elektron etkileşimlerini hesaba katar. Bununla birlikte, problemin karmaşıklığını azaltmak için, değerlik elektronları üzerinde etkili bir potansiyelin olduğunu göz önünde bulunduran ve çekirdeklerle güçlü Coulomb etkileşimini ve çekirdek elektronlarının etkilerini göz ardı eden pseudopotansiyel yaklaşım kullanılmıştır. Pseudopotansiyel yaklaşım, DFT hesaplamalarının doğruluğunu azaltmaz çünkü çekirdek elektronlarından bir malzemenin enerjisine katkıları küçüktür ve en büyük katkı değerlik elektronlarından gelir. Pseudopotansiyel yaklaşım, çekirdeklerden elektronların saçılmasının değerlik elektronlarının zayıf potansiyeline benzetilebilmesi gerçeğine dayanmaktadır. Ayrıca çekirdekler, değerlik elektronlarına çekici bir kuvvet uygular ve değerlik elektronlarının dalga fonksiyonu, çekirdeğin dalga fonksiyonuna dik olmalıdır. Şekil 2.1., bir kesme yarıçapının (r_c) ötesinde, dalga fonksiyonunun ve potansiyelin etkilenmediği bir sistemin sanal potansiyel ve sanal dalga fonksiyonunu gösterir.



Şekil 2.1. Bir sistemin Coulomb potansiyeli ve dalga fonksiyonu ve pseudopotansiyel ve karşılık gelen sanal dalga fonksiyonu [15].

DFT hesaplamaları için Norm-Conserving [20], Ultrasoft [21] ve Projected Augmented Dalga (PAW) [22] gibi pseudopotansiyel yöntemler kullanılmıştır. Norm-Conserving pseudopotansiyeller normalleştirilir ve tüm elektron hesaplamalarıyla aynı özellikleri üretirler. Norm-Conserving pseudopotansiyelin dalga fonksiyonu, bir kesme yarıçapı içindeki tüm elektron hesaplamalarının dalga fonksiyonu ile aynı normu sahiptir. Ayrıca, kesme yarıçapının dışında, sanal (pseudo) dalga fonksiyonu, tüm elektronların dalga fonksiyonu ile aynıdır. Bununla birlikte, Norm-Conserving pseudopotansiyeller o kadar düzgün değildir ve başka bir pseudopotansiyel yaklaşım, düzgün fonksiyonlara sahip ultrasoft pseudopotansiyellerdir. Ultrasoft pseudopotansiyeller de doğru sonuçlar verir. Ayrıca, ultrasoft pseudopotansiyeller daha düşük kesme enerjisine sahiptir. Bu tez kapsamında elektron-iyon etkileşimi hesaplamaları için Norm-Conserving ve ultrasoft yöntemi kullanılmıştır.

2.2. Kristal Sistemler

Katı malzemelerin fiziksel özellikleri, katıyı oluşturan atomların, iyonların veya moleküllerin düzenine ve aralarındaki bağın kuvvetine bağlıdır. Bir katının atomları veya iyonları üç boyutta tekrar eden bir düzende ise oluşturdukları yapıya "kristal yapı" denir. a , b , c örgü vektörlerine ve bu vektörler arasındaki α , β , γ açılara göre 7

kristal sistem ve 14 farklı Bravais örgüsü bulunmaktadır. Bu yedi kristal sistemi triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, rombohedral ve hegzagonal olarak isimlendirilir (bkz. Tablo 2.1.) [23].

Tablo 2.1. Yedi kristal sistem ve örgü vektörleri ile örgü açıları arasındaki ilişkiler.

Sistem	Örgü sayısı	Örgü vektörleri	Örgü açıları
Triklinik	1	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rombohedral	1	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hekzagonal	1	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

2.3. Katılarda Band Yapısı

Elektronların enerjisinin katıların özelliklerini ortaya çıkarması düşünülmüştür. Bir kristal için elektronlar, çekirdeklerden ve diğer elektronlardan kaynaklanan ve aşağıdaki denklemle verilen periyodik bir potansiyelde düşünülebilir:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.10)$$

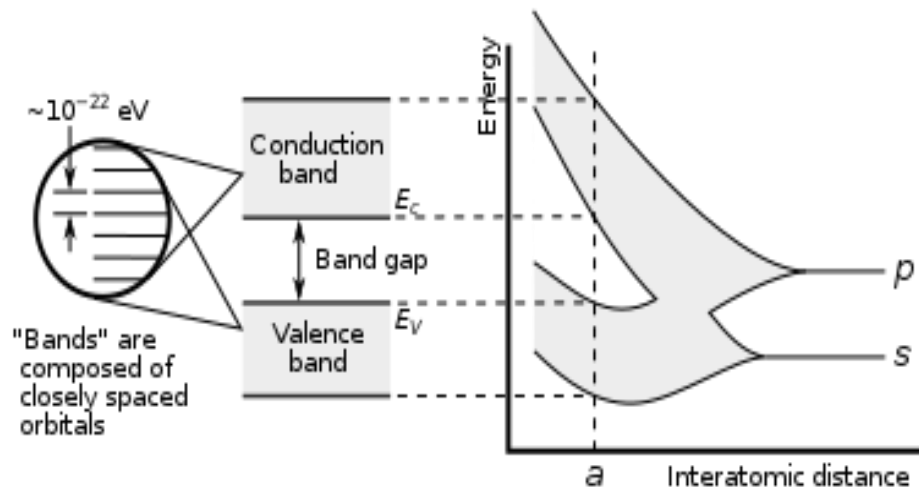
Burada $\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ isteğe bağlı öteleme vektörüdür; n_1, n_2, n_3 tam sayılardır ve $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ örgü vektörleridir. Periyodik potansiyelli Schrödinger denklemi, dalga fonksiyonlarını düzlem dalgalar olarak verir:

$$\Psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \text{ ile } u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.11)$$

Bu periyodik potansiyel ve düzlem dalga çözümü, Bloch teoremi olarak bilinir ve durumlar, elektronların Bloch durumları olarak adlandırılır. Bu periyodiklik, karşılıklı örgü dikkate alınarak da elde edilebilir. Periyodik potansiyel, karşılıklı bir örgü vektörü ile farklılık gösteren bir Bloch durumu için aynı enerji özdeğerleriyle sonuçlanır :

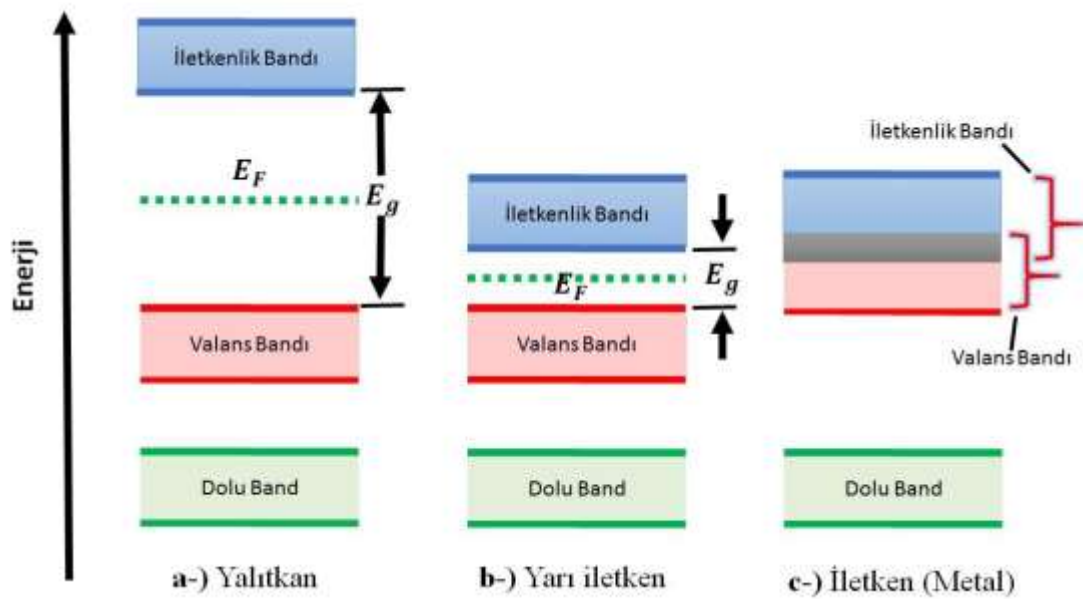
$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) \quad (2.12)$$

Bu enerji değerleri, bir katının elektronik bant yapısı olarak adlandırılan enerji bantlarını oluşturur. Elektronik bant yapısı için $\vec{k}$ değerlerini bilmek ve sadece birinci Brillouin bölgesini dikkate almak yeterlidir. Üç boyutlu kristaller için enerji genellikle ilk Brillouin bölgesi içindeki belirli simetri çizgileri boyunca $\vec{k}$ 'nin bir fonksiyonu olarak çizilir. Bant yapısı ayrı enerji seviyelerine sahiptir ve atomlar katıyı oluşturmak için bir araya geldiğinde diğer atomların potansiyelleri de etkilenir ve Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi bantın genişliği artar. Ayrıca, spin serbestlik dereceleri nedeniyle her bir enerji seviyesi iki elektronu işgal edebilir ve elektronların işgali en düşük yatış durumundan başlar.



Şekil 2.2. Atomlar yaklaştığında elektronların enerji seviyeleri [54].

Bantlar elektronlarla doludur ve bazı bantlar boştur. En yüksek dolu seviye ile en düşük boş seviye arasındaki enerji farkı bant aralığı olarak bilinir. Şekil 2.3.'te görüldüğü gibi bant aralığı büyükse malzemeye yalıtkan denir. Yarı iletkenler için bant aralığı yalıtkanlarınkinden daha düşüktür ve elektronlar dolu bantlardan boş bantlara geçebilir. Metaller için, dolu bantlar ile boş bantlar arasında boşluk yoktur. Böylece elektronlar dolu bantlardan boş bantlara geçebilirler. Fermi seviyesi, dolu bantlar ile boş bantlar arasındaki seviye olarak tanımlanır.



Şekil 2.3. İletkenliğe göre farklı bant yapıları. a-) Yalıtkan, b-) Yarı iletken c-) İletken.

Katıların bant yapısı, elektriksel özdirenç, optik özellikler vb. hakkında bilgi sağlayabilir.

Düzlem dalga yöntemi, doğrusal artırılmış düzlem dalga yöntemi, sıkı bağlama yöntemi vb. gibi katıların bant yapılarının hesaplanması için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Quantum-Espresso, bant yapısı hesaplamaları ve hesaplanan bant yapıları için düzlem dalga yöntemini kullanır. Daha sonraki bölümlerde sunulan bu yöntemle elde edilmiştir.

2.4. Mekanik Özellikler

Katıların mekanik özellikleri, teknolojik uygulamalarda kullanımlarını belirler. DFT hesaplamaları tek kristal özelliklerini verir. Bu noktada tek kristal özellikleri ile polikristal özellikleri arasındaki ilişki kurulmalıdır. Tek kristal özellikleri iki yöntem kullanılarak hesaplanabilir: hacim koruma yöntemi [24] ve zor-zorlanma yöntemi (Hooke Yasası) [25]. Hacim koruma yönteminden daha hızlı yakınsadığı için bu tezdeki hesaplamalarda zor-zorlanma yöntemi kullanılmıştır.

Bir zor (σ_i), birim alan başına kuvvet olarak tanımlanır ve basınç birimine sahiptir. Zorlanma (ε_i), referans konfigürasyona göre bir distorsiyon uygulandığında değişim miktarı olarak tanımlanır ve birimsizdir. Zor ve zorlanma arasındaki ilişki Denklem 2.21’de verilmiştir.

$$\sigma_i = \sum_{j=1,6} C_{i,j} \varepsilon_j \quad (2.13)$$

C_{ij} sabitlerine elastik sabitler denir. C_{ij} elastik sabitleri 6x6’lık bir matris oluşturur. C_{ij} , C_{ji} ’ye eşit olduğundan, matris bileşenleri 21 bağımsız elastik sabite indirgenir. Ayrıca kristalin simetrisine göre bu 21 sabit daha fazla azaltılabilir.

Elastik sabitler, mekanik olarak kararlı bir bileşik için iyi bilinen Born kararlılık kriterlerini [26–28] karşılamalıdır. Tablo 2.2., bu tezde incelenen süperiletken malzemelerin olası kristal fazları olan kristal fazlar için Born kararlılık kriterlerini listeler.

Tablo 2.2. Bu tezde çalışılan malzemelerin olası kristal fazları için Born kararlılık kriterleri.

Kristal faz	Born stabilite kriterleri
Hekzagonal	$C_{44} > 0,$ $C_{11} > C_{12} ,$ $(C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2.$
Tetragonal	$C_{ii} > 0; \quad i = 1,3,4,6$ $C_{11} - C_{12} > 0,$ $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0,$ $2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0$
Ortorombik	$C_{ii} > 0; \quad i = 1, \dots, 6$ $C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0,$ $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0,$ $C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0,$ $[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0$

Bulk modülü (B) ve shear (kayma) modülü (G) gibi polikristal özellikler, bu elastik sabitler kullanılarak elde edilebilir. Bulk modülü, malzemeye hidrostatik basınç uygulandığında değişime karşı gösterilen dirençtir. Bulk modülü, bir malzemenin sertliği ile ilgilidir. Rijitlik modülü olarak da adlandırılan shear modülü, shear zorunun shear zorlanmasına oranıdır. Voigt yaklaşımı [29] bu modüller için üst sınırı verirken, Reuss yaklaşımı [30] alt sınırı verir. V ve R alt simgeleri, aşağıdaki denklemlerde Voigt ve Reuss yaklaşımlarıyla yapılan hesaplamalara karşılık gelir.

Hekzagonal fazın bulk ve shear modülü aşağıdaki gibidir:

$$B_V = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9} (C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad (2.14)$$

$$G_V = \frac{1}{15} (C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5} (C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (2.15)$$

$$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (2.16)$$

$$G_R = \frac{1}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (2.17)$$

S_{ij} , C_{ij} matrisinin tersini ifade etmektedir.

Tetragonal fazın bulk ve shear modülü aşağıdaki gibidir:

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}], \quad (2.18)$$

$$G_V = \frac{1}{30} (M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}) \quad (2.19)$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{33}, \quad (2.20)$$

$$B_R = \frac{C^2}{M}, \quad (2.21)$$

$$G_R = \frac{15}{18 \frac{B_V}{C^2} + \frac{6}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}}} \quad (2.22)$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2. \quad (2.23)$$

Ortorombik fazın bulk ve shear modülü aşağıdaki gibidir:

$$B_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + C_{13} + C_{23}}{9}, \quad (2.24)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3C_{44} + C_{55} + C_{66} - C_{12} + C_{13} + C_{23}}{15}, \quad (2.25)$$

$$B_R = \frac{\Delta}{a + b}, \quad (2.26)$$

$$G_R = 15 \left\{ 4 \frac{c - d}{\Delta} + 3 \left[\frac{1}{C_{44}} + \frac{1}{C_{55}} + \frac{1}{C_{66}} \right] \right\}^{-1} \quad (2.27)$$

$$a = C_{11} C_{22} + C_{33} - 2C_{23} + C_{22} C_{33} - 2C_{13} - 2C_{33} C_{12}, \quad (2.28)$$

$$b = C_{12} 2C_{23} - C_{12} + C_{13} 2C_{12} - C_{13} + C_{23} 2C_{13} - C_{23}, \quad (2.29)$$

$$c = C_{11} 2C_{22} + C_{33} + C_{23} + C_{22} C_{33} + C_{13} + C_{33} C_{12}, \quad (2.30)$$

$$d = C_{12} C_{23} + C_{12} - C_{13} C_{12} + C_{13} - C_{23} C_{13} + C_{13} + C_{23}, \quad (2.31)$$

$$\Delta = C_{13} C_{12} C_{23} - C_{13} C_{22} + C_{23} C_{12} C_{13} - C_{23} C_{11} + C_{33} C_{11} C_{22} - C_{12}^2 \quad (2.32)$$

Hill yaklaşımı [31], deneysel sonuçlara yakın olan bu Voigt ve Reuss sınırlarının ortalamasını verir. B ve G değerleri, yukarıdaki B_V , B_R ve G_V , G_R değerlerinin ortalaması ile elde edilebilir.

$$B = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad (2.33)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad (2.34)$$

Pugh modülü olarak da adlandırılan $\frac{G}{B}$ oranı ve $\frac{B}{G}$ oranı, bir malzemenin sırasıyla bağlanma yapısını ve kırılgen veya esnek karakterini bulmak için faydalı olabilir. $\frac{G}{B}$ oranı 1,1 civarında bir değere sahipse malzemenin baskın bağlanma türü kovalenttir. Ayrıca baskın iyonik bağa sahip olan malzemelerin $\frac{G}{B}$ oranı 0,6 civarındadır. $\frac{B}{G}$ oranı için kritik değer 1,75'tir. Esnek malzemelerin $\frac{B}{G}$ oranı 1,75'in üzerindeyken, kırılgen malzemelerin $\frac{B}{G}$ oranı 1,75'in altındadır [32-34].

Elde edilen B ve G değerleri kullanılarak diğer polikristal özellikler belirlenebilir. Young modülü (E), malzemeyi sıkıştıran veya uzatan uygulanan bir kuvvet altında zorun zorlanmaya oranıdır. Young modülü yüksekse, bir malzemenin sertliği de yüksektir. Young modülü, tüm kristal yapılar için Denklem 2.44 kullanılarak hesaplanabilir.

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (2.35)$$

Bir başka polikristal özellik olan Poisson oranı (σ), belirli yükleme yönüne dik yönlerde malzeme deformasyonunun (genleşme veya büzülme) ölçüsü olarak tanımlanır. Elde edilen B ve G değerleri ile Poisson oranını elde etmek için Denklem 2.45 kullanılabilir. Bir bileşiğin esnekliği ve kırılabilirliği Poisson oranından da belirlenebilir. Oranı kritik değeri olan 0,26'dan küçükse malzemesi esnek olmalıdır. Ayrıca, bu oran bir bileşiğin bağlanma özellikleri hakkında bazı bilgiler sağlar: değeri sırasıyla kovalent, iyonik ve metalik bileşikler için 0,1, 0,25 ve 0,33 civarındadır [32-33-34].

$$\sigma = \frac{1}{2} \left[\frac{\left(B - \frac{2}{3}G\right)}{\left(B + \frac{2}{3}G\right)} \right] \quad (2.36)$$

Zener anizotropik faktörler olarak da adlandırılan elastik anizotropik faktörler (A), tercih edilen bir yön için bir malzemenin fiziksel özelliklerini etkiler ve dislokasyon veya çatlaklara neden olabilir. Elastik anizotropiyi karakterize etmek için çeşitli anizotropik indeksler kullanılabilir. Bu tezde, evrensel indeks (A^U) ve sıkıştırılabilirlik (A_B) ve Shear modülü (A_G) yüzde anizotropi şeklinde aşağıdaki denklemlerden elde edilir:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0 \quad (2.37)$$

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad (2.38)$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (2.39)$$

A_B , A_B ve A^U sıfıra eşitse, malzeme izotropiktir, %100 değeri ise olası en büyük anisotropiye karşılık gelir.

Bir diğer önemli parametre ise katıların ısı kapasitesi ve erime sıcaklığı ile ilgili olan Debye sıcaklığıdır (θ_D). Debye sıcaklığı, aşağıdaki denklem [35] ile elastik sabitler kullanılarak hesaplanabilir:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi} \frac{N_A \rho}{M} \right)^{1/3} V_M \quad (2.40)$$

Burada h Planck sabiti, k_B Boltzman sabiti, n formül birimi başına atom sayısı, N_A Avogadro sayısı, ρ yoğunluk, M formül birimi başına kütle ve V_M ortalama dalga hızıdır.

Dalga hızları aşağıdaki denklemler [35] kullanılarak belirlenebilir:

$$V_M = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_T^3} + \frac{1}{V_L^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (2.41)$$

Burada V_T ve V_L , aşağıda gösterildiği gibi enine ve boyuna dalga hızlarına karşılık gelir:

$$V_T = \left(\frac{G_H}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2.42)$$

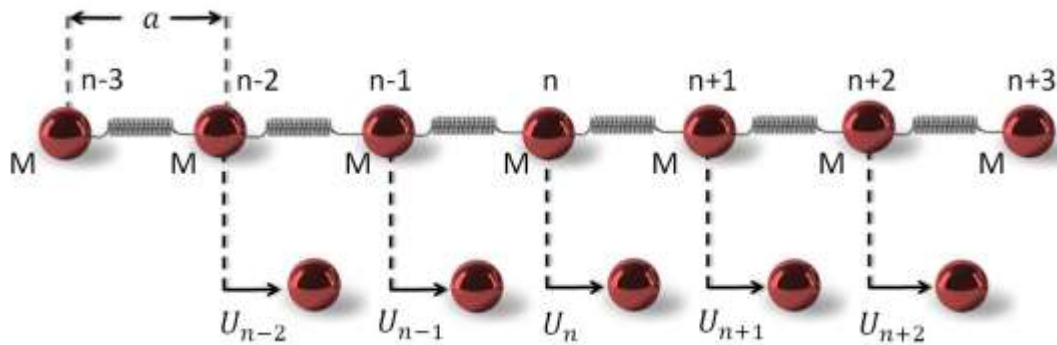
$$V_L = \left(\frac{3B_H + 4G_H}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (2.43)$$

2.5. Titreşimsel Özellikler (Fononlar)

Katıların enerjisi iki farklı yaklaşımla incelenebilir: biri, Bölüm 2.3.'te açıklandığı gibi katıdaki elektronların incelenmesi ve diğeri, atomların denge konumları etrafındaki titreşimleridir. Örgü titreşimleri, fonon adı verilen katılardaki atomların küçük hareketlerinden kaynaklanır. Fotonlara benzer şekilde, bir fonon da hem dalga hem de parçacık olabilir. Parçacık fononu, titreşimlerin kuantumlanmasından doğar. Katının sıcaklığı artarsa fonon sayısı artar.

Fonon titreşim enerjisi $\hbar\omega$ 'dir. Fononların enerjisi $\hbar\omega$ veya $\hbar\omega$ 'nin katları olabilir. Birden fazla fonon aynı enerji seviyesini işgal edebilir, çünkü fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyar [36-37-38].

2.5.1. Tek atomlu örgü titreşimleri



Şekil 2.4. Tek boyutlu monoatomik örgü titreşimi.

Fononları açıklamanın en iyi yolu tek boyutlu problemidir. Bu problemde atomik bağlar, atomları birbirine bağlayan yaylar olarak kabul edilir. Daha sonra problem,

potansiyelin Taylor açılımının sonucu olan ve denge konumunda kaybolan potansiyelin birinci türevini alan Hooke yasasına indirgenir. Bir atomun konumundaki herhangi bir değişiklik, bir kuvvet sabitiyle orantılı bir kuvvete neden olabilir. Tek boyutlu problem, u_n konumlarında kütlesi M olan N atomdan oluşur. Tek komşuluk etkileşimi dikkate alınır, n . atom üzerindeki kuvvet

$$F_{n,n+1} = -C(u_n - u_{n+1}) \quad (2.44)$$

$$F_{n,n-1} = -C(u_n - u_{n-1}) \quad (2.45)$$

denklemleri ile verilir. Burada kuvvet sabittir. Bu nedenle n . atoma etki eden net kuvvet;

$$F_n = M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (2.46)$$

denklemleri ile verilir. Bu örgüdeki atomlar özdeş olduğundan dolayı atomların aynı frekans ve genlikle titreştiklerini düşünürsek n . atomun yerdeğiştirmesi,

$$u_n = A e^{i(kx_n - \omega t)}, \quad (2.47)$$

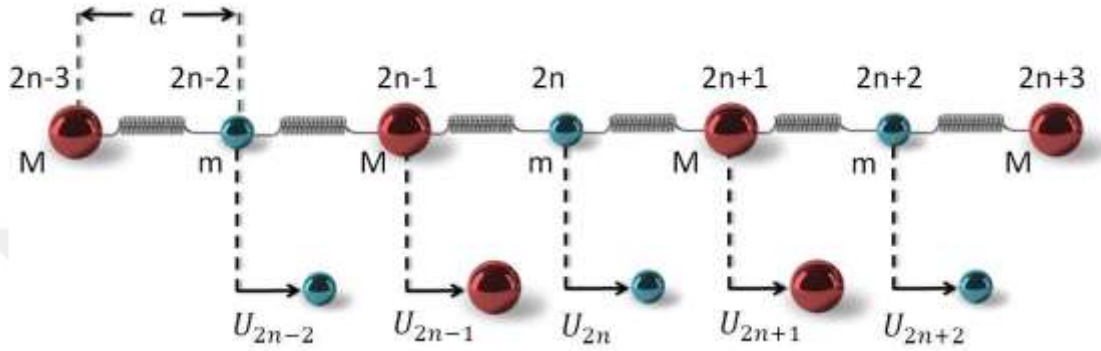
denklemleri ile verilir. x_n , n . atomun orijine olan uzaklığıdır ve $x_n = na$ olarak ifade edilmektedir. Bu nedenle, Denklem 2.44, Denklem 2.45 kullanılarak çözümlerse, tek boyutlu bir monoatomik örgü için dispersiyon ilişkisi elde edilir. Bu denklem;

$$\omega^2 = \frac{4C}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (2.48)$$

eşitliği ile verilir [36,39,40].

2.5.2. İki atomlu örgü titreşimleri

Kütleleri M ve m olan ($M > m$) iki atomlu bir kristaldeki atomların titreşim nedeniyle yerdeğiştirmesi Şekil 2.5.'te verilmiştir.



Şekil 2.5. İki atomlu örgü titreşimleri

Örgü titreşmeye başladığında, tek boyutlu örgü olduğu gibi hareket denklemleri çözülebilir. $(2n+1)$ ve $(2n+2)$. atomlar tarafından $(2n+1)$ 'inci atoma etkiyen net kuvvet;

$$M \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = -C(2u_{2n+1} - u_{2n} - u_{2n+2}) \quad (2.49)$$

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

$$m \frac{d^2 u_{2n+2}}{dt^2} = -C(2u_{2n+2} - u_{2n+1} - u_{2n+3}) \quad (2.50)$$

denklemleri ile verilir. Bu iki denklem sisteminin çözümü dispersiyon bağıntısını aşağıdaki gibi verir [36,39,40]:

$$\omega^2 = C\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \pm C\left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)^2 - \frac{4\sin ka}{mM}\right]^{\frac{1}{2}}\right) \quad (2.51)$$

2.5.3. Akustik ve optik modlar

2.51 denklemindeki işaret artı (+) veya eksi (-) işareti olabilir. Böylece, dispersiyon ilişkisi iki kısımdan oluşur. Negatif işaret için frekans azalma eğilimindedir. Bu mod "akustik mod" olarak tanımlanır. Pozitif işaret için frekans artma eğilimindedir ve bu optik moddur.

Böylece $q = 0$ için:

$$\omega_-(0) = 0 \text{ (Akustik mod)} \quad (2.52)$$

$$\omega_+(0) = \left[2C\left(\frac{M+m}{Mm}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \text{ (Optik mod)} \quad (2.53)$$

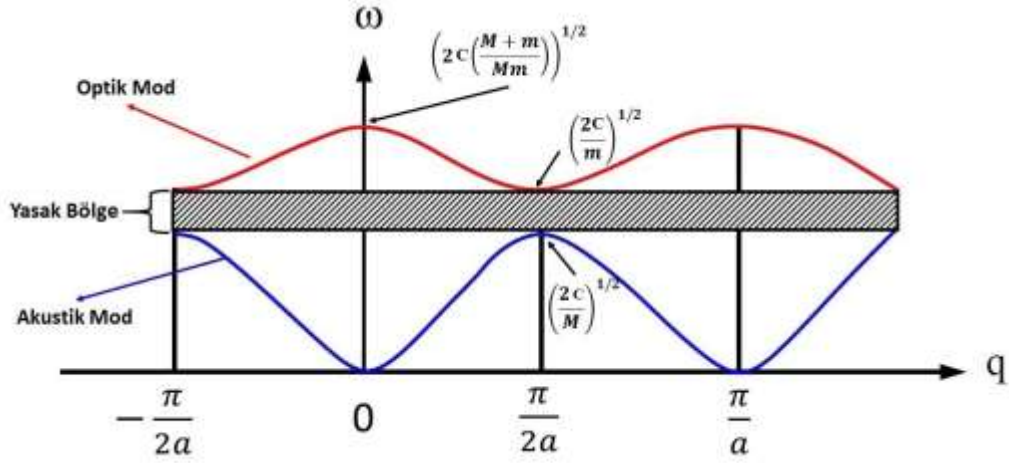
Ayrıca ilk Brillouin sınırları için ($q = \frac{-\pi}{2a}, q = \frac{\pi}{2a}$), akustik ve optik modlar aşağıdaki gibidir:

$$\omega_-\left(\frac{\pm\pi}{2a}\right) = \left(\frac{2C}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ (Akustik mod)} \quad (2.54)$$

$$\omega_+\left(\frac{\pm\pi}{2a}\right) = \left(\frac{2C}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ (Optik mod)} \quad (2.55)$$

Bu denklemlerden de anlaşılacağı gibi, ilk Brillouin sınırlarında akustik mod maksimum değerini alırken optik mod minimum değerini alır. Yukarıdaki değerler

kullanılarak dispersiyon grafiği Şekilde 2.6.'da görüldüğü gibi çizilebilir. Birinci Brillouin bölgesinin sınırlarına gidildikçe akustik mod artarken optik mod azalır.



Şekil 2.6. İki atomlu bir örgünün akustik ve optik modları.

Katılar 3 serbestlik derecesine sahiptir ve bu nedenle N atom içeren bir katı için ortaya çıkan titreşimler 3N serbestlik dereceye sahiptir. Akustik dalların sayısı üçtür ve kalan 3N-3 dalları optik dallardır. Bir dalganın genliğiyle dalga vektörü birbirine paralel olursa o dalgaya “boyuna dalga”, eğer birbirlerine dik olursa o dalgaya “enine dalga” ismi verilir [36,39,40].

2.5.4. Kristallerin üç boyutta örgü titreşimleri

Örgü, aşağıdaki gibi örgü geçiş vektörleri $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ile temsil edilir [36,41];

$$\vec{x}_1 = I_1 \vec{a}_1 + I_2 \vec{a}_2 + I_3 \vec{a}_3 \quad (2.56)$$

(2.56) denklemindeki a, b katsayıları sıfır dahil tamsayı değerleri alır. Birim hücrede tek bir atom varsa, bu denklem atomik konumu da gösterir. Birim hücrede p atom varsa, birim hücredeki her atomun konumu $\vec{x}(b)$ vektörleri ile ifade edilir. Buradaki “b” birim hücredeki farklı atom türlerini ifade eder ve 1, 2..., p gibi değerleri alır. Böylece, ‘b.’ konumu. ‘1.’ birim hücredeki atom aşağıdaki gibidir ;

$$\vec{x}(b) = \vec{x}(l) + \vec{x}(b) \quad (2.57)$$

Atom denge konumundan $u(kb)$ kadar uzaklaşırsa, kristalin potansiyel enerjisi :

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{lb\alpha} \Phi_\alpha(lb) u_\alpha(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_\alpha(lb) u_\beta(l'b') \quad (2.58)$$

Φ_0 ifadesi, tüm atomlar dengedeysen kristalin potansiyel enerjisini temsil eder ve bu örgü dinamiği için önemsizdir. Çünkü, potansiyelin konuma göre türevi kuvveti verir ve denge durumunda kuvvet sıfırdır. $\Phi_\alpha(lb)$ ve $\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b')$ şöyledir:

$$\Phi_\alpha(lb) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(lb)} \right|_0 \quad (2.59)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(lb) \partial u_\beta(l'b')} \right|_0 \quad (2.60)$$

Denklem 2.60'daki iki ifade, kristalin denge durumunu temsil eder. Kristalin kararlı olması için denge durumunda $\Phi_\alpha(lb)$ ifadesinin sıfır olması gerekir. Kristal için hamilton ifadesi harmonik yaklaşımını kullanarak;

$$H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{lb\alpha} M_b \dot{u}_\alpha^2(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_\alpha(lb) u_\beta(l'b') \quad (2.61)$$

'1'. birim hücredeki 'b.' atomun hareket denklemi aşağıdaki gibidir;

$$M_b \ddot{u}_\alpha(lb) = \frac{-\partial \Phi}{\partial u_\alpha(lb)} = - \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_\beta(l'b') \quad (2.62)$$

Burada $\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b')$ atomik kuvvet sabitidir ve $(l'b')$ atomu β yönünde yer değiştirmesi durumunda (lb) atomu üzerindeki α yönündeki kuvvetin negatif değerini verir. Kuvvet sabiti matrisi önemli iki simetri şartını sağlar. Bunlar geçiş simetrisinden meydana gelen şartlardır ;

$$\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = \Phi_{\alpha\beta}(0b, (l - l')b'). \quad (2.63)$$

Her atomun yer değiştirmeleri eşitse, herhangi bir atoma etkiyen kuvvet sıfırdır [36,41].

$$\left. \begin{aligned} \sum \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') &= 0 \\ \sum_{l'b' \neq lb} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') + \Phi_{\alpha\beta}(lb, lb) &= 0 \\ \Phi_{\alpha\beta}(lb, lb) &= - \sum_{l'b' \neq lb} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') \end{aligned} \right\} \quad (2.64)$$

Denklem 2.60'da yazılan kuvvet sabiti $\Phi_{\alpha\beta}(lb, lb)$, öz-terim olarak adlandırılır. Dahası örgü geçiş simetrisinden hareket denklemi şöyledir.

$$M_b \ddot{u}_\alpha(lb) = - \sum_{l'b'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') u_\beta(l'b') \quad (2.65)$$

Denklem (2.65) için önerilen bir çözüm:

$$u_{\alpha}(lb, \vec{q}) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_q u_{\alpha}(b, \vec{q}) e^{i(\vec{q}\vec{x}(l) - \omega t)}. \quad (2.66)$$

Burada $\vec{q}$ dalga vektörüdür ve $u_{\alpha}(b, \vec{q})$ l 'den bağımsızdır. Bu ifadeyi hareket denkleminde kullanırsak hareket denklemi aşağıdaki gibi olacaktır ;

$$\omega^2 u_{\alpha}(\vec{q}, b) = \sum D_{\alpha\beta}(b b') u_{\beta}(q, b'). \quad (2.67)$$

Denklem (2.67) 'de, $\sum D_{\alpha\beta}(b b')$ ifadesi 'D-tipi' dinamik matris olarak adlandırılır [36]. Bu matris 3x3'lük bir matristir. Aşağıdaki gibi yazılır ;

$$D_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{i(\vec{q}\vec{x}(l'))}. \quad (2.68)$$

Son olarak, Denklem (2.61)'deki determinantın çözülmesiyle fonon modları bulunur ;

$$|D_{\alpha\beta}(bb', q) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{bb'}| = 0 \quad (2.69)$$

Bazen de çözüm şöyle seçilebilir ;

$$u_{\alpha}(lb, \vec{q}) = \frac{1}{(M_b)^{\frac{1}{2}}} \dot{u}_{\alpha}(b, q) e^{i(\vec{q}\vec{x}(l) - \omega t)}. \quad (2.70)$$

Denklem (2.62) hareket denkleminde yazılırsa ; çözümü şöyle olur :

$$\omega^2 u_\alpha(\vec{q}, b) = \sum_{b'\beta} C_{\alpha\beta}(bb', \vec{q}) \dot{u}_\beta(b', \vec{q}) \quad (2.71)$$

$C_{\alpha\beta}(bb', q)$ ifadesi “C-tipi dinamik matris” [36] olarak adlandırılır ve bu matris;

$$C_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b M_{b'})^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l' b') e^{-i(\vec{q}\vec{x}(0b) - \vec{x}(l' b'))} \quad (2.72)$$

denklemini [36] ile ifade edilir.

2.5.4. Lineer tepki metodu ve örgü dinamiği

Fonon frekanslarının belirlenmesi için kuvvet sabitlerinin belirlenmesi gerekir. Lineer tepki yöntemi [42,43] bu amaç için kullanılabilir. Lineer tepki yöntemi katıyı bozar ve sonuçtaki frekansları elde eder. Bir kristaldeki elektronlara etki eden dış potansiyel, $\lambda = \lambda_i$ parametrelerinin bir fonksiyonu olarak kabul edilirse, kuvvet bu parametrelere bağlı olarak E denklemi ile ifade edilir.

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (2.73)$$

E_λ , elektronların temel hal enerjisini, $n_\lambda(r)$ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade eder. Bu denklemi Taylor serisine açılırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = & \int [n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r)}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} \\ & + n_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i}] dr + Q(\lambda^2) \end{aligned} \quad (2.74)$$

Yukarıdaki denklemdeki türevlerin tümünü $\lambda = 0$ 'da hesaplayıp integralini alarak aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$E_\lambda = E_0 + \sum_i \lambda_i \int n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left(\frac{\partial n_\lambda(r)}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \right) dr \quad (2.75)$$

λ parametreleri, $U_{ai}(R)$ iyon yer değiştirmelerini temsil eder. Böylece, E enerjisinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitlerinin matrisi ile ilişkilidir ve aşağıdaki gibi verilir.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}(R) \partial u_{\beta j}(R)} &= \Phi_{ai,\beta j}(R - R') \\ &= \Phi_{ai,\beta j}^{iyon}(R - R') + \Phi_{ai,\beta j}^{elektron}(R - R') \end{aligned} \quad (2.76)$$

$$\Phi_{ai,\beta j}^{iyon}(R - R') = \frac{\partial^2 E_{iyon-iyon}}{\partial u_{ai}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \quad (2.77)$$

$$E_{iyon-iyon} = \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|} \quad (2.78)$$

Denklem (2.78)'deki toplam, sonsuz bir kristalde yakınsamaz. Bu nedenle bu toplama işlemi ters örgü uzayında gerçekleştirilir. Elektronik kuvvet sabitinin son halini şu şekilde yazabiliriz :

$$\Phi_{ai,\beta j}^{elektron}(R - R') = \int \left(\frac{\partial n(r) \partial V_{iyon}}{\partial u_{ai}(R) \partial u_{\beta j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{iyon}(r)}{\partial u_{ai}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \right) dr \quad (2.79)$$

Dinamik matrisler, Denklem (2.77)'deki iyonik kuvvet sabiti ve Denklem (2.79)'da verilen elektronik kuvvet sabiti ile Denklem (2.65)'de yerine konularak bulunur. Titreşim enerjileri Denklem (2.73) çözülerek elde edilebilir.

2.6. Süperiletkenlik

2.6.1. BCS teorisi

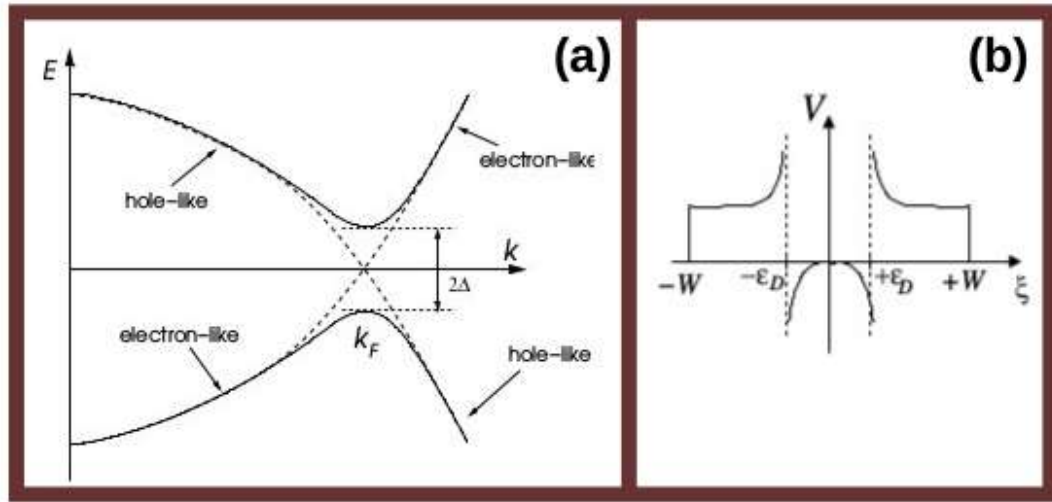
BCS teorisine göre elektronlar, malzemede çekici bir etkileşimle Cooper çiftleri olarak adlandırılanlara bağlanır. İzotop etkisi nedeniyle, bu çekimin malzemedeki elektron-fonon etkileşmesine bağlı olduğu düşünülüyordu. Bu elektronlar, yörüngesel olarak en simetrik biçimde, yani spin tekli biçiminde (s-dalgası etkileşmesi) birlikte eşleşirler. Bu Cooper çiftleri, elektronların fermiyon karakterinin aksine Bose istatistiklerine uyar. Normal duruma göre süperiletken halin enerji kazancı, elektron çiftlerinin makroskopik nitelikteki bir kuantum durumunda birleşen yoğunlaşma enerjisinden gelir. Bu aynı zamanda Şekil 2.7.(a)'da gösterildiği gibi elektronların tek parçacık durumuna uyarılması için bir enerji boşluğuna yol açar. Zayıf kuplaj limitinde, boşluk değeri

$$\Delta(T = 0) = 1.764 k_B T_C \quad (2.80)$$

ifadesinden tahmin edilebilir ve aşağıdaki bağıntı kullanılarak belirlenen yoğunlaşma enerjisi:

$$E_{cond} = -\frac{1}{2} N(E_F) |\Delta|^2, \quad (2.81)$$

Burada $N(E_F)$, Fermi yüzeyinde (FS) belirtilen durum yoğunluğudur (DOS) [4,44]. BCS teorisine göre elektron-fonon etkileşimi, geciktirme etkisi (retardation effect) ve fononlar yoluyla Coulomb itme kuvvetinin üstesinden gelir. Çekici etkileşimin enerji aralığı, E_F etrafındaki Debye enerjisi ($\hbar\omega_D$) ile sınırlıdır (Şekil 2.7.(b)).



Şekil 2.7.(a) Düz çizginin 2Δ enerji aralığının spektrumunu gösterdiği ve kesikli çizginin aynı yarıparçacık işgalıyla $\Delta = 0$ spektrumunu gösterdiği yarıparçacık spektrumunun resimli bir sunumu.(b) Yeniden normalize edilmiş Coulomb etkileşiminin enerji bağımlılığı.

Cooper çiftlerinin dalga fonksiyonu şu şekilde tanımlanır:

$$\psi(\vec{r}, s, \vec{r}', s') = f(\vec{r} - \vec{r}')\chi(s, s')' \quad (2.82)$$

Burada birinci ve ikinci kısım sırasıyla orbital ve spin terimlerine karşılık gelir.İki çift elektron değişimi altında, aşağıdaki iki antisimetrik dalga fonksiyonu mümkündür:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}', s', \vec{r}, s) &= -\psi(\vec{r}, s, \vec{r}', s') = f(-\{\vec{r} - \vec{r}'\})\chi(s, s)' \\ f(-\vec{r}) &= f(\vec{r}), \quad \chi_{s,s'} = -\chi_{s',s} \quad l = 0, 2, 4 \dots S = 0 \\ f(-\vec{r}) &= -f(\vec{r}), \quad \chi_{s,s'} = \chi_{s',s} \quad l = 1, 3, 5 \dots S = 1 \end{aligned} \quad (2.83)$$

Burada S, elektron çiftlerinin bileşik dönüşüdür. Denklem (2.83)'te, $l = \text{çift}$ (çift parite) olan dalga fonksiyonları, tekli spin etkileşmesine karşılık gelir. $l = \text{tek}$ (tek parite), spin üçlü eşleştirmesinin dalga fonksiyonlarını temsil eder. Genel olarak, en simetrik etkileşme durumu olan $l = 0$ Cooper çiftlerinin SC'lerine geleneksel SC'ler denir. Öte yandan, eşleştirme durumunun $l > 0$ olduğu SC'ler, geleneksel olmayan SC'ler olarak tanımlanır [44].

2.6.2. Spin-orbit etkisi

Yoğunlaştırılmış malzemelerde spin-orbit etkileşimi (SOE) büyük önem taşımaktadır. Anizotropik manyeto direnç, spin hall etkisi, multiferroics ve benzeri gibi fenomenler, esas olarak spin-orbit etkileşiminden ortaya çıkar. Spin-orbit (SO) etkileşmesi, bir elektronun dönüşü ile çekirdeğin elektromanyetik alanı içindeki hareketi arasındaki etkileşim olarak tanımlanır. SO'nun en bilinen tezahürleri atomlarda bulunabilir, özellikle elektronların enerji seviyeleri, elektronların orbit hareketi tarafından indüklenen içsel manyetik alanla etkileşime girmesi nedeniyle sonlu kaymalar ve bölünmeler (bkz. Zeeman etkisi) elde eder.

SO etkileşimi, Schrödinger denklemine göreli bir düzeltme olarak dahil edilebilir. SO etkileşimi için bir temsil elde etmek için, elektronik sistemlerin ana denklemi olan Dirac denklemi ile başlamamız gerekir. Bu denklem elektron spinini tanımlar ve aşağıdaki Spin-orbit Hamiltonyenini veren göreli özelliğini içerir:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V + (hcA) \frac{\hat{s} \cdot \hat{l}}{\hbar^2} \quad (2.84)$$

Spin-orbit etkileşimi sabiti olan A aşağıdaki denklemle orantılıdır;

$$A \propto \frac{Z^4}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)} \quad (2.85)$$

Bu nedenle, genellikle spin- orbit etkileşimi Z^4 (Z ,atom numarası) ile orantılıdır, bu da ağır elementlerde oldukça önemli olduğu anlamına gelir.

SOE, atomik enerji seviyelerini değiştirir. SO etkileşimi, birçok atom, molekül ve katıdaki elektron enerji seviyelerinin dejenerasyonunu ortadan kaldırabilir. Çifte dejenere edilmiş bantlar, SO kuplajının mevcudiyetinde spin-up ve spin-down seviyelerine ayrılır ve bu, Rashba etkisi olarak bilinir [45].

2.6.3. Süperiletkenlik parametrelerinin hesaplanması

Lineer tepki teorisi [7,8] ve Migdal-Eliashberg teorisinin [46,47] kombinasyonu, incelenen bileşiklerde elektron-fonon etkileşiminin hesaplanması için kullanılmıştır. İlk olarak, elektron-fonon matris elemanları:

$$g_{(k+q)m;kn}^{qj} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{qj}}} \langle \Phi_{(k+q)m} | \mathbf{e}_{qj} \vec{\nabla} V^{SCF}(\mathbf{q}) | \Phi_{kn} \rangle \quad (2.86)$$

lineer tepki teorisi [7,8] ile kendi-kendini doğrulayan bir şekilde hesaplanır.

Burada M atomik küttedir ve $\vec{\nabla} V^{SCF}(\vec{q})$, dalga vektörü q olan bir fonon nedeniyle atomik yer değiştirmeye göre kararlı etkin potansiyelin türevidir.

Elektron-fonon matris elemanlarını kullanarak; γ_{qj} fonon çizgi genişliği aşağıdaki gibi elde edebiliriz:

$$\gamma_{qj} = 2\pi\omega_{qj} \sum_{knm} \left| g_{(k+q)m;kn}^{qj} \right|^2 \delta(\varepsilon_{kn} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{(k+q)m} - \varepsilon_F) \quad (2.87)$$

Durumların elektronik yoğunluğu, fonon spektrumu ve elektron fonon matris elemanları, şu şekilde tanımlanan Eliashberg spektral fonksiyonunu $\alpha^2 F(\omega)$ belirlemek için birleştirilebilir:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_F)} \sum_{qj} \frac{\gamma_{qj}}{\hbar \omega_{qj}} \delta(\omega - \omega_{qj}) \quad (2.88)$$

Burada $N(E_F)$, Fermi seviyesindeki durumların elektronik yoğunluğunu gösterir. Ardından, ortalama elektron-fonon etkileşme sabiti λ ve logaritmik olarak ortalama frekans ω_{ln} 3.değerleri, Eliashberg spektral fonksiyonunun aşağıdaki formüllerle entegrasyonundan elde edilebilir:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_F)} \sum_{qj} \frac{\gamma_{qj}}{\hbar \omega_{qj}} \delta(\omega - \omega_{qj}) \quad (2.89)$$

$$\omega_{ln} = \exp \left[2\lambda^{-1} \int_0^\omega \frac{d\omega}{d} \alpha^2 F(\omega) \ln \omega \right] \quad (2.90)$$

Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı T_c , Allen-Dynes modifiyeli McMillan formülü [48-49-50]:

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1,2} \exp \left(- \frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62\lambda)} \right) \quad (2.91)$$

μ^* etkili Coulomb itme potansiyelidir ve değeri 0,10 ve 0,20 arasında değişmektedir. Ayrıca özgül ısı katsayısı γ , λ ve $N(E_F)$ değerlerinden hesaplanabilmektedir[48-50]:

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} n N_0 k_B^2 N(E_F) (1 + \lambda) \quad (2.92)$$

Burada n , N_0 ve k_B formül birimi başına atom sayısını, Avogadro'nun numarası ve Boltzmann sabitidir sırasıyla temsil etmektedir. Ayrıca, bir diğer önemli süperiletken parametre, T_c 'deki normalize spesifik ısı sıçramasıdır ve aşağıdaki formül [51]:

$$\frac{\Delta C}{\gamma T_c} = 1,43 \left[1 + 53 \left(\frac{T_c}{\omega_{ln}} \right)^2 \ln \left(\frac{\omega_{ln}}{3T_c} \right) \right] \quad (2.93)$$

eşitliği ile hesaplanabilir.

2.7. Quantum-Espresso Yazılımı

Bu tezde hesaplamalar Quantum-Espresso paket programı kullanılarak yapılmıştır. Quantum-Espresso programı S. Baroni ve diğerleri tarafından geliştirilmiştir. [7-8]. Quantum-Espresso programı, yapısal parametreler, bant yapıları, durum yoğunluğu, elastik sabitler, fonon dağılım eğrileri, süperiletkenlik özellikleri vb. gibi katıların temel fiziksel özelliklerini hesaplayan DFT'ye dayanmaktadır. Quantum-Espresso, sözde potansiyelleri LDA ve GGA olarak alabilir [7,8,12,17-22,52,53].

İncelenen her materyal için ayrıntılı hesaplama, sonraki bölümlerde açıklanmıştır.

BÖLÜM 3. Mg_2Ir_3Si MALZEMESİNİN HESAPLANMA SONUÇLARI

3.1. Giriş

90 yıldan fazla bir süre önce keşfedilmiş olmasına rağmen ikili Laves bileşikleri, sergiledikleri dev manyetostriksiyon, manyetokalorik ve manyetoelektrik etkiler gibi çeşitli fiziksel fenomenler nedeniyle hala heyecan verici ve aktif bir araştırma alanı olmaya devam etmektedir. Bu özellikler, sıcaklık, basınç veya manyetik alan değişikliği ile yönlendirilebilen manyetik geçişlerinden kaynaklanmaktadır [54-68]. Laves bileşikler aynı zamanda sahip oldukları yüksek erime sıcaklığı, düşük yoğunlukları ve oksidasyona karşı yüksek dirençleri nedeniyle yüksek-sıcaklık uygulamalarında da sıklıkla tercih edilen bileşiklerdir [69–76]. Laves fazları, ilginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı elektronik ve uzay aracı endüstrileri için de çok faydalı bileşiklerdir [77,78]. Ayrıca, birçok Laves fazı, tersine çevrilebilir şekilde büyük miktarlarda hidrojen aldıklarından, hidrojen depolaması için kullanılabilir. Li_2IrSi_3 , elektriksel ve manyetik ölçümlere göre 3,8 K süperiletken geçiş sıcaklığına sahip yeni keşfedilen üçlü laves bileşikleridir. Li_2IrSi_3 'ün kristal yapısında, silikon atomları düzlemsel bir Kagome ağı oluştururken, lityum ve iridyum atomları Kagome ağları arasında bulunmaktadır. Çok yakın zamanda, Kudo ve arkadaşları [79] gösterdi ki, üçlü Laves fazı bileşiği Mg_2Ir_3Si , elektriksel direnç, manyetizasyon ve özgül ısı ölçümleri kullanarak 7 K'de süperiletken olmaktadır. Bu bileşik, başka bir üçlü Laves fazı bileşiği Li_2IrSi_3 ile benzer bir yapıya (eşyapılı) sahiptir [80,81]. Ancak Li, Mg_2Ir_3Si 'de Mg ile değiştirilir ve Ir ve Si'nin yerleri değiştirilir; ve böylece Mg_2Ir_3Si 'de Si atomları yerine bir Kagome Ir atomları ağı oluşmaktadır [79]. Sıralamadaki bu değişiklik, Mg_2Ir_3Si 'nin T_c ve H_{c2} gibi süperiletken özelliklerini önemli ölçüde geliştirmektedir [79]. Bu nedenle, Mg_2Ir_3Si 'nin çalışılması onun eşyapılı olan Li_2IrSi_3 'e göre daha ilgi çekicidir. Ayrıca, Ir-zengin bileşikler ilgi

çekicidir .Çünkü elektron korelasyonları ve spin-orbit etkisi (SOE) onların elektronik özelliklerinin belirlenmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır.

3.2. Hesaplama Yöntemi

Burada sunulan ilk prensip hesaplamaları, düzlem-dalga pseudopotansiyel yaklaşımı içinde yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan Quantum-Espresso Simülasyon paketi [7,8] kullanılarak yapılmıştır. Değiş-tokuş, Perdew ve Zunger [18] tarafından parametrelendirilen yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ile işlenir. Değerlik elektronları ve iyonik çekirdek arasındaki Coulomb etkileşimlerini tanımlamak için tam ve skaler göreceli ultrasoft pseudopotansiyeller kullanılır. Bu nedenle hesaplamalar SOE’li ve SOE’siz yapılmıştır. Değerlik elektronlarının elektronik dalga fonksiyonları, 60 Ry kinetik enerji kesmesi içinde ayarlanmış bir düzlem-dalga temeli ile genişletilir. Yük yoğunluğu için kinetik enerji kesintisi 600 Ry olarak seçilmiştir. Broyden-Fletcher-Goldfrab-Shanno minimizasyonunu kullanma yöntemine göre, örgü parametrelerinin yanı sıra iç koordinatlar da değiştirilerek toplam enerji minimize edilmiştir. Kohn-Sham denklemlerinin [17] kendi kendine tutarlı çözümlerine bir Monkhorst-Pack özel $\vec{k}$ –noktası seti [53] kullanılarak yaklaşmıştır. İncelenen bileşik için toplam enerji hesaplamaları $(8 \times 8 \times 8)$ bir $\vec{k}$ –noktası kafesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elektronik ve Fermi yüzey hesaplamaları için daha yoğun $(24 \times 24 \times 24)$ bir k-noktası kafesi benimsenmiştir.

Fonon hesaplamaları, ab initio pseudopotansiyel yöntemine dayalı olarak Doğrusal Tepki yaklaşımı içinde gerçekleştirilmiştir [7,8]. Fonon hesaplamaları için özel 28 özel $\vec{k}$ –noktası kümesi (set) kullanılarak Brillouin bölgesi üzerinden entegrasyon yapılmıştır. Fonon hesaplamaları elektronik hesaplamalardan daha fazla zaman aldığından, önce $(3 \times 3 \times 3)$ Monkhorst-Pack kafesinde altı dinamik matris hesaplandı. Daha sonra, gerçek uzaya Fourier-dönüşümüne tabi tutulurlar ve dolayısıyla herhangi bir $\vec{q}$ – noktası için fonon frekanslarını belirlemek için kullanılan kuvvet sabitleri belirlenir. Süperiletkenlik özellikleri, Bölüm 2.6.’da bahsedilen yöntem kullanılarak hesaplanır. $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ bileşiği için hesaplamalarda kullanılan etkili Coulomb itme

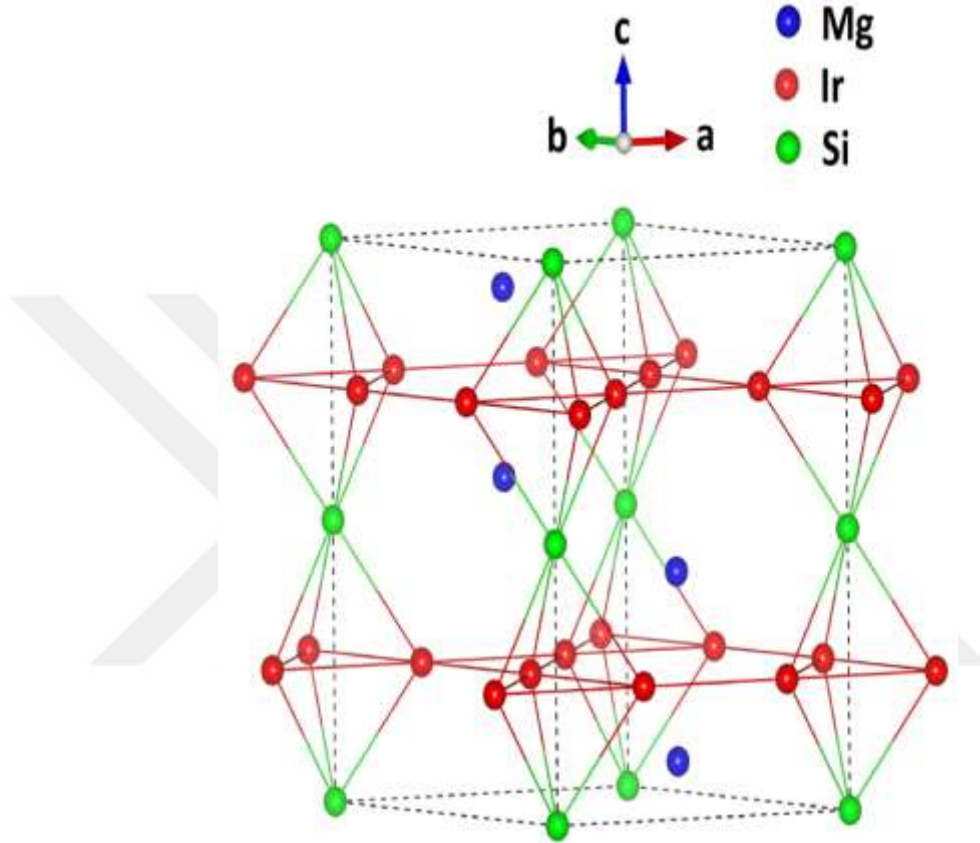
potansiyelinin μ^* değeri 0,11'dir. Elektron-fonon etkileşim matrisinin hesaplamalarında daha yoğun $(24 \times 24 \times 24)$ $\vec{k}$ – noktası kafesi kullanılmıştır.

3.3. Yapısal Hesaplamalar

Üçlü Laves bileşiği $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$, ilkel birim hücrede atomların Wyckoff konumlarına sahip iki formül birimi içeren $P6_3/mmc$ uzay grubuna sahip hekzagonal bir $\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{Si}$ -tip kristal yapısını benimser: Mg (4f) $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_{Mg}\right)$, Ir (6h) $\left(x_{Ir}, y_{Ir}, \frac{1}{4}\right)$ ve Si (2a) (0,0,0). Sonunda, bu üçlü Laves bileşiğinin kristal yapısı, simetri grubu tarafından sabitlenmemiş beş parametre ile şekillendirilir: iki örgü parametresi (a ve c) ve üç iç koordinat (z_{Mg} , x_{Ir} ve y_{Ir}). Ab initio hesaplarımızın ilk adımında denge hacmi, örgü parametreleri ve iç koordinatları elde etmek için toplam enerji minimizasyonu ve sıfır kuvvet kriterlerine göre tam yapısal optimizasyon gerçekleştirildi. Hacim-enerji verileri, Bulk modülünü (B) ve Bulk modülün basınca göre birinci türevi (B') tanımlamak için Murnaghan durum denkleminde [82] yerleştirilmiştir. İki örgü parametresi (a ve c), üç iç koordinat (z_{Mg} , x_{Ir} ve y_{Ir}), Bulk modülü (B) ve basınç türevi (B') için hesaplanan değerleri, en son deneysel sonuçlarla birlikte Tablo 3.1.'de gösterilmektedir [79]. Genel olarak, örgü parametrelerinin ve iç koordinatların hesaplanan değerleri, son deneysel değerleriyle çok iyi uyum sağlar [79]. Özellikle, hesaplanan örgü parametrelerinin karşılık gelen deneysel değerlerinden %1'den daha az farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir [79]. B ve B' sonuçlarını karşılaştırmak için herhangi bir deneysel veri bulamadık. Teorik olarak elde edilen yapısal parametreler kullanılarak, $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ için $\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{Si}$ -tipi kristal yapı Şekil 3.1.'de çizilmiştir.

$\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ kristal yapısında, iridyum atomları düzlemsel bir Kagome ağı oluştururken, magnezyum silikon atomları Kagome ağları arasında konumlandırılır. Bunun Kagome ağı üçlü Laves bileşiği, kısa (2,579 Å) ve uzun (2,725 Å) Ir-Ir bağlarından oluşur. Bu değerler deneysel değerler olan [79] 2,610 Å ve 2,732 Å ile uyumludur. Uzun Ir-Ir mesafesi fcc iridyumda karşılık gelen 2,720 Å mesafe değerine neredeyse eşittir, kısa Ir-Ir mesafesi ise ondan çok daha küçüktür. Dolayısıyla bu sonuç incelenmiş üçlü Laves bileşiğinde güçlü Ir-Ir metalik bağa işaret eder. Şekil 3.1.'de görülebileceği gibi, silikon atomlarının 2,426 Å'da en yakın altı iridyum komşusu vardır. Bu Ir-Si

mesafesi, 2,528 Å'nın kovalent yarıçaplarının toplamından önemli ölçüde daha küçüktür, Bu da Ir-Si güçlü kovalent bağın mevcut olduğunu göstermektedir. Geçiş metal atomlarının genellikle benzer elektronegatiflikleri nedeniyle silikonla kovalent bağ yaparlar.



Şekil 3.1. $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ malzemesi için kristal yapının gösterimi.

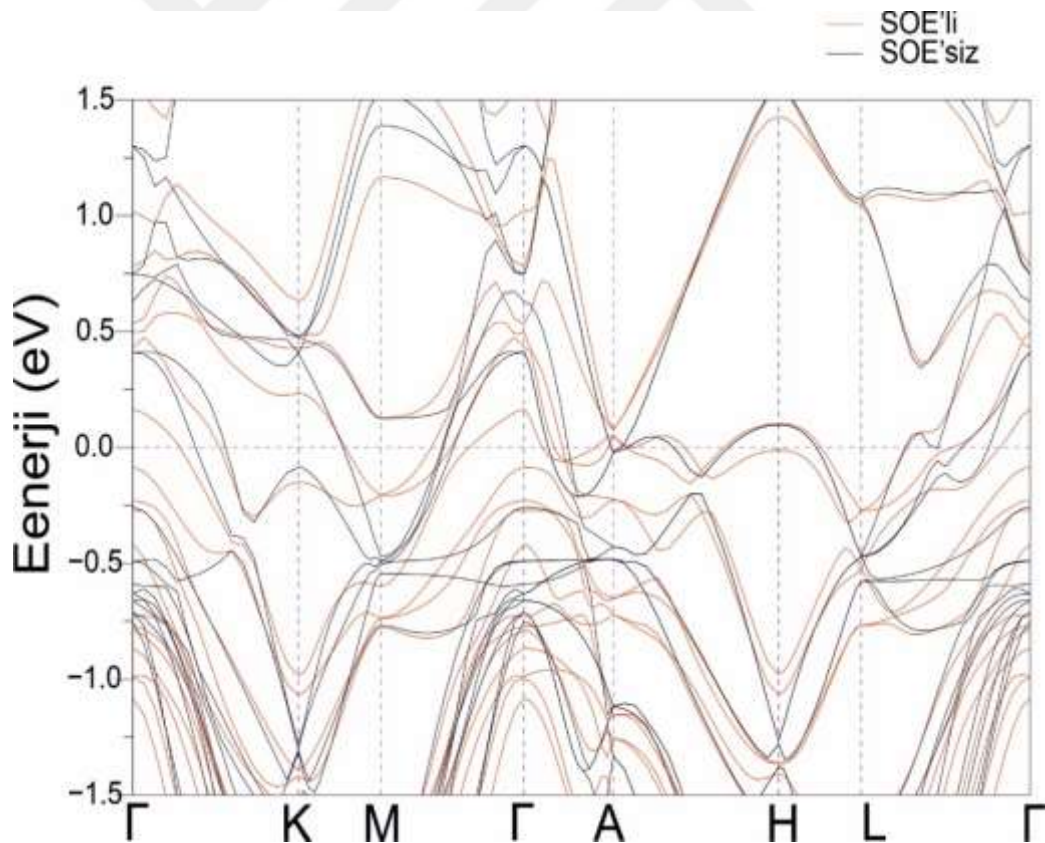
Tablo 3.1. $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ süperiletken için örgü parametrelerinin (a , c), iç koordinatların (z_{Mg} , x_{Ir} ve y_{Ir}) Bulk modülü (B) ve basınç türevinin (B') hesaplanan değerleri. Örgü parametrelerinin ve iç koordinatların ölçülen değerleri de karşılaştırma için sunulmuştur.

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	z_{Mg}	x_{Ir}	y_{Ir}	$d_{x1-x2}(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	B'
$\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$	5,3033	7,3887	0,5683	0,1713	0,3425	2,533	205,1	7,77
DeneySEL [79]	5,3530	7,4365	0,5813	0,1701	0,3403			

3.4. Elektronik Yapı

3.4.1. $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ için elektronik yapı

Elektronik yapıdaki SOE'nin rolünü araştırmak için Şekil 3.2.'de bu etkileşimin varlığında ve yokluğunda elde edilen sonuçları karşılaştırılmıştır. Şekil 3.2.'ye göre, $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ üç boyutlu metaldir; en az bir bant Fermi seviyesi kesmektedir. Şekil 3.2.'den görülebileceği gibi, SOE'nin dahil edilmesi, skaler göreceli bantların enerjisini ve dejenerasyonunu açıkça değiştirmektedir. Özellikle, bölge merkezi SOE'siz 0,412 eV durum, SOE dikkate alındıktan sonra 0,266 eV'luk bir spin-orbit bölme değeri ile 0,431 eV ve 0,165 eV enerjileriyle iki duruma ayrılmaktadır. Ayrıca, H noktasında 0,098 eV durumu, SOE dikkate alındığında 0,114 eV'luk bir spin- orbit bölme değeri ile 0,103 eV ve -0,011 enerjileriyle iki duruma ayrılmaktadır.



Şekil 3.2. $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ için elektronik yapı.

3.4.2. Mg₂Ir₃Si bileşiğinin elektronik DOS

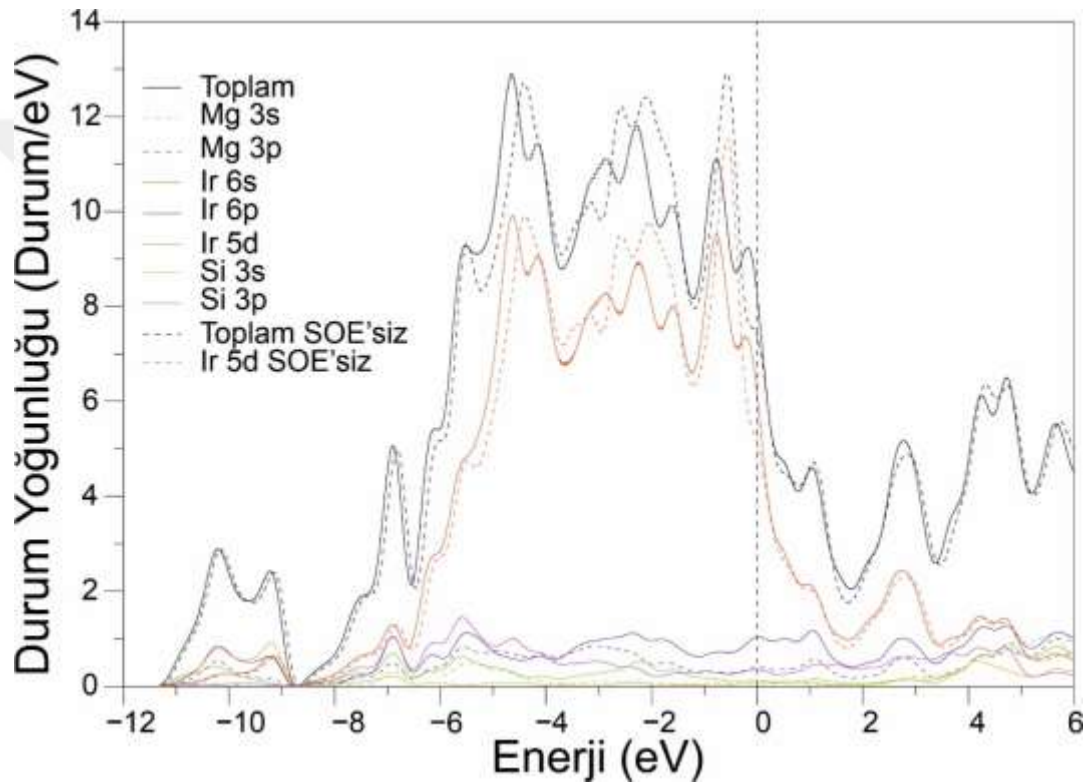
12 eV ile 6 eV enerji aralığında Mg₂Ir₃Si durumlarının hesaplanan kısmi ve toplam elektronik durum yoğunluğu (DOS) Şekil 3.3.'te gösterilmektedir. Karşılaştırma için, toplam DOS ve Ir SOE'siz 5d kısmi DOS da bu şekilde gösterilmektedir. Şekil 3.3.'ten da görüldüğü gibi, Mg₂Ir₃Si malzemesinin değerlik DOS değeri iki bölgeye ayrılır. -11,33 eV ile -8,76 eV enerji aralığında, Si 3s ve Ir 6p durumlarından oluşur ve daha küçük katkılarla Mg 3p, Ir 6s ve Ir 5d durumlardan gelmektedir. Ir 5d durumlarının bu bölgeye katkıları az olduğu için, SOE, DOS değerinin bu bölgesi üzerinde neredeyse hiçbir etki yapmazlar. Bu düşük değerlik bantları, yüksek değerlik bölgesinden 0,1 eV'luk bir enerji ile ayrılır. -8,66 eV ile -6,51 eV enerji aralığında Ir elektronik durumları ile Mg ve Si elektronik durumları bir hibritleşme göstermektedir. DOS valansının bu kısmı, SOE de zayıf bir şekilde etkilenir, çünkü Ir 5d durumlarının katkısı küçüktür. Ancak, SOE'nin etkisi -5,61 eV'tan Fermi seviyesine kadar olan enerji bölgesinde önemlidir. Bu bölgede 5d durumlarının katkısı büyüktür. Bu nedenle, bu önemli SOE'nin etkisi, bu etkinin gücü Z^4 (Z , atom numarası) ile orantılı olduğundan, bir Ir atomunun büyük atom numarası ile açıklanabilir.

Süperiletkenliği incelerken Fermi seviyesi elektronik yoğunluğunu $N(E_F)$ hesaplamak önemlidir. Çünkü McMillan-Hopfield ifadesine göre elektron-fonon etkileşim parametresi doğru artan $N(E_F)$ orantılı olarak değişmektedir [48] ;

$$\lambda = \frac{N(E_F)\langle I^2 \rangle}{M\langle \omega^2 \rangle} \quad (2.94)$$

Burada $\langle I^2 \rangle$ elektron-fonon etkileşim matrisi; M , atomik kütledir; " ω ", ise fonon frekansıdır. Şekil 3.3.'te görüldüğü gibi, Fermi seviyesindeki sonlu durumlar esas olarak Ir durumlarından oluşurken, Mg ve Si durumlarından gelen katkılar oldukça azdır. SOE hesaplamalarımıza dâhil edildiğinde, $N(E_F)$ değeri 7,083'ten 7,530 Durum/eV'ye yaklaşık %6 oranında artmaktadır. Kısmi DOS'un dikkatli bir analizi, Mg, Ir ve Si elektronik durumlarının sırasıyla $N(E_F)$ 'nin yaklaşık %5'ini, %90'ını ve

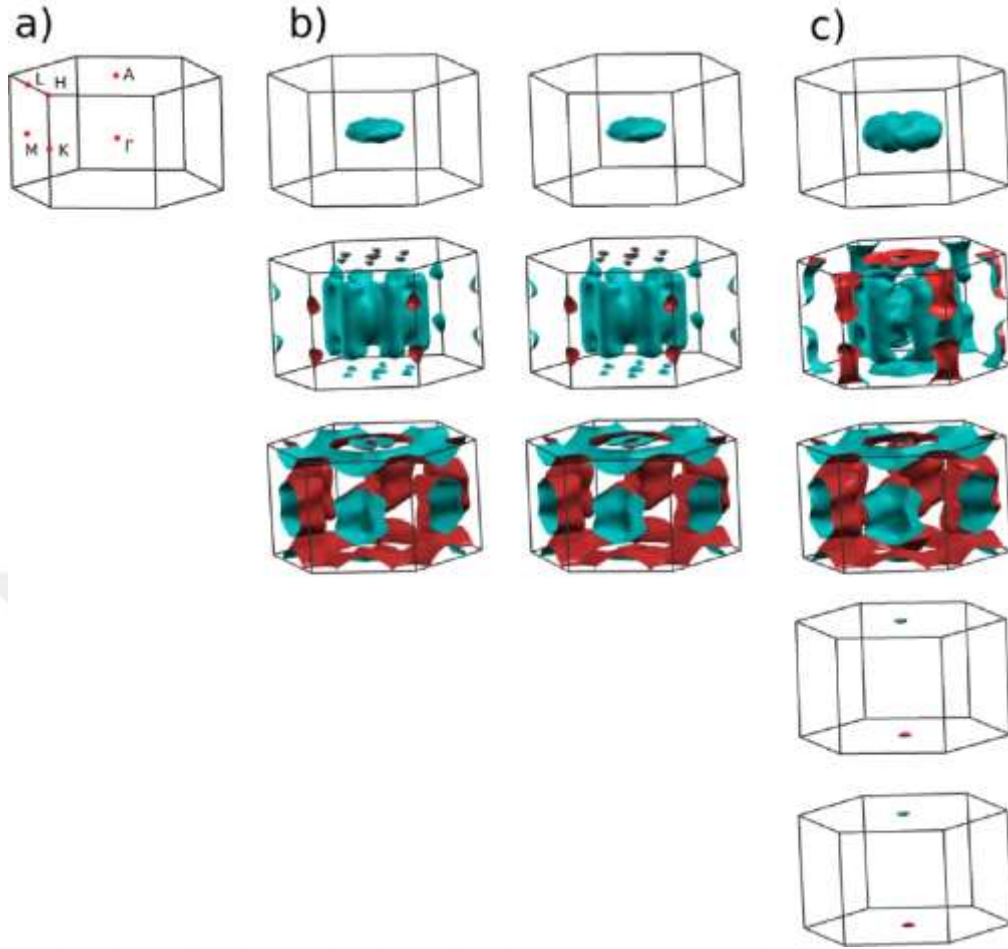
%5'ini oluşturduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle, Ir 5d durumları tek başına $N(E_F)$ 'ye %75 katkıda bulunur. Bu, Ir'den kaynaklanan bantların enerjisini ve dağılımını belirten Ir örgünün Kagome düzenlemesinin, Mg_2Ir_3Si 'de süperiletken hale gelen elektronlar üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu vurgular. Çünkü BCS teorisinde Cooper çiftlerinin oluşumu Fermi enerjisine yakın enerjilere sahip elektronlar tarafından gerçekleştirilir. Bu da, Ir atomlarının Kagome düzenlemesi, süperiletken hale gelen elektronlar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.



Şekil 3.3. Mg_2Ir_3Si bileşiğinin elektronik DOS.

3.4.3. Fermi yüzeyleri

Fermi seviyesi etrafındaki bant bölünmelerini anlamak için, SOE içeren ve içermeyen hesaplanan Fermi yüzeyleri XCrysDen yazılımı ile çizilir ve Şekil 3.4.'te sunulmaktadır [83]. Tüm yüzeyler, “çok bantlı süperiletkenliğe” yol açabilecek elektron ve delik özelliklerinin karışımını göstermektedir.



Şekil 3.4. (a) Yüksek- simetri noktaları ve hesaplanan Fermi yüzeyleri (b) SOE'li (c) SOE'siz.

3.5. Elastik ve Mekanik Özellikleri

BCS süperiletkenlik teorisinde, normal durumdan süperiletken duruma geçiş, elektron-fonon etkileşimi ile gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, uzun dalga boyu fonon spektrumu neredeyse malzemenin elastik sabitlerine bağlıdır. Bu yüzden, bileşiğin süperiletken özellikleri de elastik özellikleriyle ilişkilendirilebilmektedir. Hekzagonal örgü simetrisi, yirmi bir elastik sabitini beş bağımsız elastik sabite düşürür, yani C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} ve C_{44} , ve C_{66} 'nın değeri $\frac{1}{2} (C_{11}-C_{12})$ 'ye eşittir. Onların SOE içeren ve içermeyen hesaplanan değerleri Tablo 3.2.'de sunulmuştur. SOE, elastik sabitlerin değerleri üzerinde önemsiz bir etkiye sahiptir. Hesaplanan elastik sabitler aşağıdaki mekanik kararlılık kriterlerini karşılamaktadır [26-28].

$$C_{44} > 0; i = 1, 6. \quad C_{11} > C_{12} \quad \text{ve} \quad (C_{11} + 2C_{12})C_{23} > 2C_{13}^2. \quad (2.95)$$

Böylece, malzememiz Mg_2Cu_3Si -tipi kristal yapında mekanik stabildir. Bulk modülü (B_V ve B_R) ve shear modülü (G_V ve G_R) hesaplamak için, ikinci-derece elastik sabitleri ve Voigt ve Reuss denklemleri (Denklemler 2.14-2.17) Hekzagonal yapılar için kullanılmıştır [26-29]. Ardından, Young modülünün (E) değerleri ve Poisson oranı (σ), Hill değerlerinden 2.18 ve 2.19 denklemlerine göre hesaplanabilir: SOE içeren ve içermeyen elastik modüllerin hesaplanan değerleri Tablo 3.3.'te verilmiştir.

Mg_2Ir_3Si malzemesi iki sebepten dolayı esnektir: Birinci sebep; $\frac{B_H}{G_H}$ oranı, Pugh kriterleri (1,75) tarafından belirlenen kritik değerden daha büyüktür. İkinci sebep; hesaplanan Poisson oranı kritik değerden (0,26) daha büyüktür. Ayrıca bu oran [43], bir bileşiğin bağlanma özellikleri hakkında bazı bilgiler sağlamaktadır. Kovalent, iyonik ve metalik bileşikler için değeri sırasıyla 0,1, 0,25 ve 0,33 civarındadır. Bu nedenle incelenen bileşikte atomlar arası metalik bağa katkı baskındır.

Tablo 3.2. Mg_2Ir_3Si malzemesi için hesaplanmış elastik sabitleri

Metot	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
SOE'li	343,30	175,12	119,79	328,05	57,02	84,09
SOE'siz	351,11	181,35	119,50	328,45	56,22	84,88

Tablo 3.3. Mg_2Ir_3Si malzemesi için hesaplanmış elastik modüller.

Metot	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	B_H	Σ
SOE'li	204,90	203,30	204,10	79,62	74,01	76,82	204,74	2,657	0,333
SOE'siz	207,93	205,69	206,12	80,15	73,89	77,02	205,53	2,676	0,334

3.6. Titreşim Özellikleri

Kristal dinamiklerini inceleyerek Brillouin bölgesi-merkez fonon frekans modlarını araştırmak önemlidir. İncelenen bileşiğin ilkel birim hücresinde iki formül birimi

vardır, ve her biri altı atom içerir. Bu nedenle bölge merkezinde otuz üç optik titreşim mevcuttur. $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ malzemesi için alan-merkezi fonon modları D_{6h} ($P6_3/mmc$) nokta grubu ile tanımlanır. Birim hücredeki Kartezyen atomik koordinatlar temelinde bölge merkezindeki $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ bileşiğinin indirgenemez temsilleri, D_{6h} nokta grubu simetrisine göre şu şekilde ayrıştırılabilir:

$$\Gamma(D_{6h}) = B_{1u} + A_{2g} + 3E_{2g} + 3E_{2u} + 2E_{1g} + 3E_{1u} + 2B_{1g} + 3B_{2u} + 2A_{1g} + 2A_{2u}$$

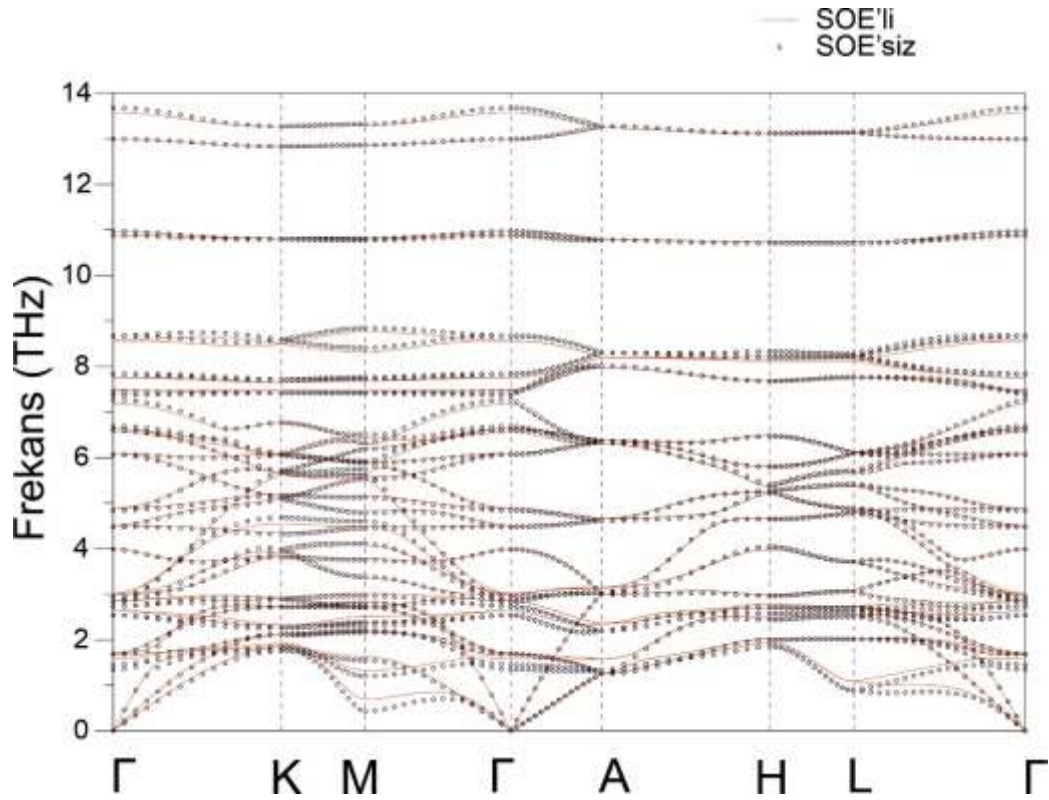
Burada; her B, A ve E modu sırasıyla tek, tek ve çift dejenere olur. Tablo 3.4.'te hesaplanan bölge-merkez fonon frekanslarını, elektron-fonon etkileşim parametrelerini, özvektör karakteristikleri ve aktif ışımaları gösterilmiştir. Hesaplamalar SOE'li ve SOE'siz olarak yapılmış ve Tablo 3.4.'te birbirleriyle kıyaslanmıştır. SOE'siz ilgili sonuçlar da parantez içinde sunulmuştur. Bu tablodan da görülebileceği gibi, bu fonon titreşimler üzerinde SOE'nin küçük bir etkisi vardır. SOE ortalama frekans değerini 5,652 THz'den 5,681 THz'ye kadar artmaktadır. Bu durumda λ değeri SOE'siz 0,789'dan SOE'siz 0,778'e düşmektedir. Çünkü frekans ile λ değeri ters orantılıdır. Böylece, SOE'nin dahil edilmesinin elektron-fonon etkileşimini $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ 'nin bölge-merkez fonon modları için biraz daha zayıf hale getirdiği vurgulayabilir.

Tablo 3.4. Hesaplanan bölge-merkez fonon frekanslarını, elektron-fonon etkileşim parametrelerini, özvektör karakteristikleri ve aktif ışımaları (S: sessiz mod, R: Raman aktif mod ve I: infrared aktif mod)

Mod	Frekans	λ	Titreşim	Mod	Frekans	λ	Titreşim
$B_{1u}(S)$	1,588(1,345)	0,048(0,061)	Ir	$A_{2g}(S)$	1,671(1,452)	0,028(0,035)	Ir
$E_{2g}(R)$	1,699(1,684)	0,043(0,059)	Mg + Ir	$E_{2u}(S)$	2,637(2,539)	0,025(0,020)	Mg+Ir+Si
$E_{1g}(R)$	2,854(2,727)	0,014(0,013)	Mg + Ir	$E_{2g}(R)$	2,994(2,830)	0,099(0,126)	Mg + Ir
$E_{1u}(I)$	3,017(2,936)	0,098(0,097)	Mg+Ir+Si	$B_{1g}(S)$	3,990(3,988)	0,001(0,001)	Mg + Ir
$E_{2u}(S)$	4,510(4,479)	0,001(0,000)	Mg + Si	$E_{1u}(I)$	4,891(4,842)	0,002(0,001)	Mg + Si
$E_{1g}(R)$	6,093(6,067)	0,039(0,005)	Mg	$B_{2u}(S)$	6,560(6,690)	0,006(0,004)	Mg+Ir+Si
$E_{2g}(R)$	6,634(6,609)	0,002(0,002)	Mg	$A_{1g}(R)$	7,181(7,266)	0,010(0,012)	Mg + Ir
$A_{2u}(I)$	7,421(7,373)	0,000(0,000)	Mg	$B_{1g}(S)$	7,33(7,33)	0,009(0,003)	Mg
$E_{2u}(S)$	7,756(7,836)	0,003(0,002)	Si	$E_{1u}(I)$	8,562(8,673)	0,009(0,007)	Mg + Si
$B_{2u}(S)$	10,872(10,872)	0,005(0,004)	Mg	$A_{1g}(R)$	10,964(10,968)	0,001(0,001)	Mg
$A_{2u}(I)$	12,981(12,997)	0,001(0,001)	Si	$B_{2u}(S)$	13,577(13,683)	0,007(0,005)	Si

3.6.1. Fonon dağılım grafikleri

SOE'nin fonon yapısındaki rolünü araştırmak için bu SOE'nin varlığında ve yokluğunda elde edilen sonuçlar Şekil 3.5.'te karşılaştırılmıştır. Bu şekilde görülebileceği gibi, Mg_2Ir_3Si 'nin fonon dağılım diyagramındaki tüm frekanslar pozitifdir ve araştırılan bileşiğin hekzagonal üçlü Laves Mg_2Cu_3Si -tipi kristal yapısındaki dinamik kararlılığını işaret eder. Fonon dağılım diyagramı 0,2, 0,9 ve 1,9'luk üç fonon band boşlukları ile dört bölgeye ayrılmıştır. Bu boşluklara üç atom türünün farklı kütleleri neden olur. Bu dört bölge sırasıyla yirmi altı, altı, iki ve iki fonon şubeler içerir. SOE'nin fonon dağılım diyagramı üzerinde marjinal bir etkisi var; SOE biraz bazı düşük frekanslı fonon modlarının frekansı artırır ve dolayısıyla bu, McMillan-Hopfield ifadesine göre λ azaltabilir.

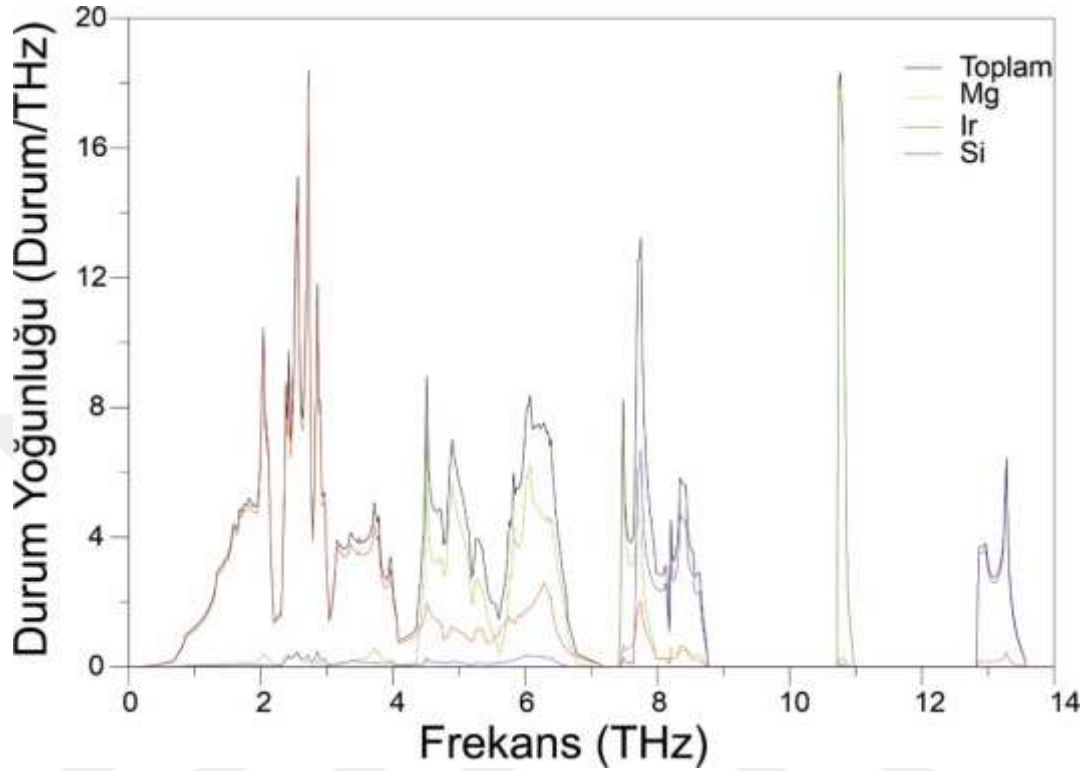


Şekil 3.5. Mg_2Ir_3Si için fonon dağılım grafiği

3.6.2. Toplam ve kısmi fonon DOS (SOE'li)

Mg_2Ir_3Si bileşiği için fonon dağılım diyagramındaki tüm fonon dallarının doğasını tanımlamak için, durumların toplam ve kısmi fonon yoğunluğu Şekil 3.6.'da sunulmuştur (SOE'li). 4,1 THz değerinin altındaki frekanslarda Ir atomundan gelen katkı en fazladır. Çünkü; Ir atomunun kütlesi diğer iki atomun (Mg, Si) kütlesinden büyüktür. Magnezyum incelenen bileşiğin en hafif elementi olmasına rağmen, 4,1–7,2 THz aralığında daha düşük frekanslara hakimdir. Bu kadar düşük magnezyum titreşim frekansları bu hafif kütle atomu ile kalan atomlar arasında oldukça zayıf bağ kuvvetlerine işaret etmektedir. 7,4-8,8 THz arasında, 7,5, 7,8 ve 8,3 THz frekanslarına sahip üç bariz DOS tepesi vardır. İlk tepe, Mg atomlarının titreşimlerinden gelmektedir. Ancak; ikinci tepe, Mg ve Si atomları arasındaki hibritleşmeden gelmektedir ve bu tepede Ir atomları küçük katkıda bulunmaktadır. Son olarak, üçüncüsü Si atomlarının titreşimlerinden oluşmaktadır. Şekil 3.5. ve Şekil 3.6.'ya göre, 10,7 ile 10,9 THz arasında uzanan iki optik fonon dalına neredeyse Mg

atomlarının titreşimleri hakimdir. Oysa son iki optik fonon dalı esas olarak Si atomlarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



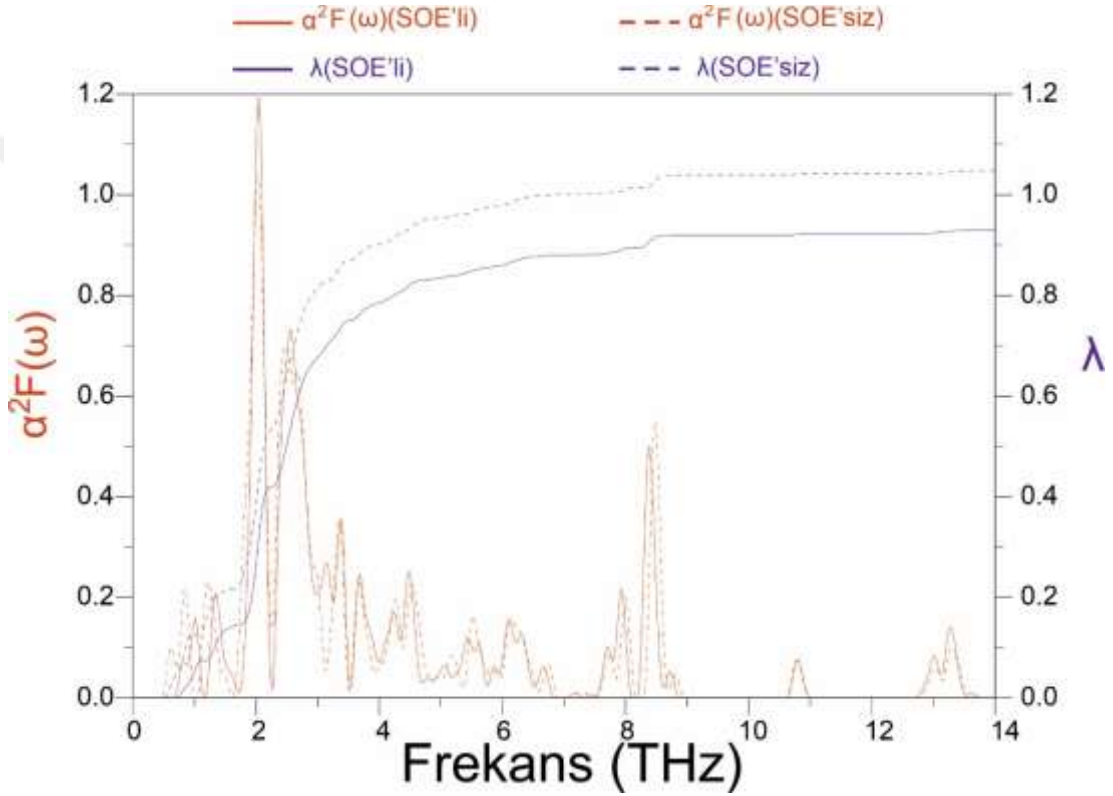
Şekil 3.6. Mg_2Ir_3Si bileşiği için fonon DOS grafiği.

3.7. Süperiletkenlik Özellikleri

3.7.1. Mg_2Ir_3Si süperiletken için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri

Bu hesaplamaların amacı, elektron fononun Mg_2Ir_3Si 'nin toplu süperiletkenliğine ne kadar etkili katkıda bulunduğunu anlamaktır. Bu hedefe ulaşabilmek için son olarak $\alpha^2F(\omega)$ Eliashberg spektral fonksiyonu ve ortalama elektron-fonon etkileşim parametresini (λ) SOE'li ve SOE'siz olarak Şekil 3.7.'de gösterilmiştir. Şekil 3.7.'de görüldüğü gibi, SOE orta derecede λ değerini 1,05'ten 0,93'e yaklaşık %11 azaltır. Bu azalma, bazı düşük frekanslı fonon modlarının hafif sertleşmesinden ve elektron-fonon birleştirme matris elemanlarının azalmasından kaynaklanmaktadır. Eliashberg spektral fonksiyonunun dikkatli değerlendirilmesi, düşük frekanslı fonon modlarının Ir atomlarının titreşimleri ile ilgili (4,1 THz'nin altında) %85'ini oluşturur. Bu büyük

katkı çalışılan bileşik için süperiletkenliğin arkasındaki mekanizmanın Ir 5d elektronlarının Ir atomlarının titreşimleri ile birleşmesidir. Öte yandan, 4,1 THz'nin üzerindeki fonon modları λ 'nın %15'ini oluşturur. Bu nispeten küçük katkı, Mg ve Si atomlarının titreşimlerinin, $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ 'nin süperiletken özellikleri tanımlanmada oldukça önemsiz bir rol oynadığını doğrulamaktadır. Bu nedenle, malzememizin süperiletken geçişinin kaynağının, elektronların düşük frekanslı fononlarla saçılması olduğu vurgulayabilir.



Şekil 3.7. Eliashberg spektral fonksiyonu $\alpha^2 F(\omega)$ (kırmızı çizgi) ve frekans $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ 'nin $\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{Si}$ -tipi yapısı için ortalama elektron-fonon etkileşme parametresi λ 'nın (mavi çizgi) bağımlılığı. Spin-orbit etkisi (SOE) olmayan karşılık gelen sonuçlar kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

$\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$ malzemesi için hesaplanan teorik süperiletkenlik özellikleri ve önceki deneysel sonuçlar Tablo 3.5.'te görülmektedir. Debye sıcaklığı (Θ_D) ikinci dereceden elastik sabitlerden hesaplanmıştır [84], ve Tablo 3.2.'ye göre SOE, bu sabitleri zayıf bir şekilde etkiler ve dolayısıyla Θ_D üzerinde de ihmal edilebilir bir etkiye sahiptir. Tablo 3.2.'ye göre SOE'nin bunlar üzerinde ihmal edilebilir bir etkisi vardır ve dolayısıyla Θ_D 'yi de zayıf bir şekilde etkiler. Bu tablodan da görülebileceği gibi, SOE'nin dahil edilmesi ω_{ln} değerini yaklaşık %12 yükseltir (107,17'den 120,15 K'e

kadar). Bu artış, SOE dahil edildiğinde bazı düşük frekanslı fonon modlarının sertleşmesinden kaynaklanmaktadır (bkz. Şekil 3.4.). Bu sertleşme, λ 1,05'ten 0,93'e düşürür. Buna karşılık T_c 'nin değerini 7,64'ten 7,05 K'ye yaklaşık %8 değiştirir. SOE'li olarak hesaplanan T_c değeri 7,03 K olup deneysel sonuç olan 7 K [79] ile mükemmel bir uyum içindedir. SOE ile, $N(E_F)$ ve λ değerleri sırasıyla artırılır ve azaltılır. Bu nedenle γ değeri neredeyse değişmeden kalır (Denklem 3.1'e bakınız). Son olarak, SOE dahil edildiğinde, T_c 'deki normalize edilmiş özgül ısı atlamasının değeri 2,02'den 1,88'e yaklaşık %7 oranında değişir. Her iki değer de BCS teorisi tarafından tahmin edilen zayıf birleştirme süperiletkenlik değerini aşmaktadır (1,43). Bu, Mg_2Ir_3Si 'de orta veya güçlü-birleştirme süperiletkenliğini göstermektedir.

Tablo 3.5. Ir-zengin Mg_2Ir_3Si süperiletkeninde süperiletkenlik ile ilgili fiziksel büyüklüklerin hesaplanmış ve deneysel değerleri. Li_2IrSi_3 için önceki teorik sonuçlar da dahildir.

Metot	$N(E_F)(Durum/eV)$	$\omega_{ln}(K)$	λ	$\theta_D (K)$	$T_c (K)$	$\gamma \left(\frac{mJ}{mol.K^2} \right)$	$\frac{\Delta C}{\gamma T_c}$
SOE'li	7,530	120,15	0,93	339,64	7,05	17,07	1,88
SOE'siz	7,083	107,17	1,05	339,88	7,64	17,04	2,02
Deneysel [79]				335	7,00	23,50	
Li_2IrSi_3 [85]		289,5	0,52	488	4,1		1,48

Tablo 3.5.'te Mg_2Ir_3Si ve onun eşyapılı bileşiği olan Li_2Ir_3Si 'nin süperiletken özellikleri de karşılaştırılmaktadır. T_c 'nin değeri Mg_2Ir_3Si bileşiği için geliştirilmiştir. Sonuç olarak, her iki bileşiğin Kagome ağları elektronik, fononik ve elektron-fonon etkileşim özelliklerini yönetmektedir.

BÖLÜM 4. T_7B_3 ($T = Ru$ veya Re) MALZEMESİNİN HESAPLANMA SONUÇLARI

4.1. Giriş

T_7B_3 ($T =$ geçiş metali) bileşikleri [86–98], 4d ve 5d elementli bir yapıda merkezi simetrisinin etkisini araştırmak için potansiyel sistemlerden biri olabilir. 1961’de Ru_7B_3 ’ün 2,58 K’de süperiletkenlik sergilediği keşfedildi [88]. Bununla birlikte, Vandenberg ve çalışma arkadaşları [89] bu bileşiğin ark eritilmiş birkaç örneğini incelediler ve bunların 3,38 K’de süperiletken olduklarını bildirdiler. 2009 yılında, bu süperiletkenin fiziksel özellikleri, manyetik duyarlılık, elektriksel özdirenç ve manyetizasyon ölçümleri yoluyla ayrıntılı olarak araştırılmıştır [92]. Bu deneysel çalışma, bu süperiletkenin, z eksenini boyunca hiçbir ters çevirme simetrisine sahip olmayan Th_7Fe_3 -tipi bir yapıda meydana geldiğini doğrular. Spesifik ısı ölçümleri [92], bu bileşiğin zayıf etkileşme rejiminde T_c değeri 2,8 K olan geleneksel bir BCS tipi süper iletken olarak kategorize edilebileceğini ortaya koymaktadır. Elektronik özgül ısı T_c ’nin altındaki sıcaklığa bağımlılığına dayanarak, Kase ve Akimitsu [92] Ru_7B_3 ’ün süperiletkenlik simetrisinin izotropik bir s-dalgası simetrisine ait olduğunu öne sürdüler. Bu deneysel çalışmayı [92] takiben, Fang ve çalışma arkadaşlarının deneysel çalışmasında Ru_7B_3 ’ün T_c değerinin 3,3 K olduğu rapor edilmiştir [93]. Bu deneysel çalışma [93], Ru_7B_3 ’ün 0,5 meV enerji aralığına sahip tek bantlı bir süperiletkene karşılık geldiğini göstermektedir.

Kawano ve arkadaşları [90], Ru_7B_3 ’e eşbiçimli olan Re_7B_3 ’ün 3,3 K’de bir süperiletkene dönüştüğünü bildirmiştir. Bu NCS süperiletkeninin [90] manyetizasyon eğrisi (MH) tipik bir tip-II süperiletken davranışı göstermektedir. Bu deneysel çalışmadan sonra, Lue ve iş arkadaşları [91], 11 B çekirdek manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi aracılığıyla renyum bazlı borürler, ReB_2 , Re_7B_3 ve Re_3B hakkında sistematik bir çalışma sunmuştur. Re_7B_3 ve Re_3B ’nin sırasıyla 3,1 ve 4,6 K’de

süperiletken hale geldiğini, ReB_2 'nin ise hiçbir süperiletkenlik kanıtı göstermediğini buldular.

Teorik tarafta, Ru_7B_3 'ün elektronik özelliklerini araştırmak için tam potansiyel lineer Muffin-Tin Orbital yöntemi (LMTO) kullanılmıştır [93]. Bu teorik çalışmaya göre, Ru_7B_3 'ün elektronik yapısına Ru'da 4d durumları hakimken, B'de 2p durumlarının katkısı azdır. Bu teorik çalışma, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) [99] içinde yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak Re_7B_3 'ün elastik özelliklerini incelemiş ve bu bileşiğin hekzagonal Th_7Fe_3 -tipi NCS kristal yapısında elastik olarak kararlı olduğunu ve doğada esnek olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, Re_7B_3 'ün elastik ve mekanik özelliklerini belirlemek için yerel yoğunluk yaklaşımı [100] kullanılmıştır. Bu teorik çalışmanın sonuçları, önceki teorik hesaplamaların karşılık gelen sonuçlarıyla karşılaştırılabilir [99]. Gou ve çalışma arkadaşlarının [38] GGA çalışmasına ek olarak, Re_7B_3 'ün elastik ve mekanik özellikleri için iki GGA hesaplaması [97,101] daha mevcuttur. Bu GGA hesaplamaları ayrıca NCS süper iletkeni Re_7B_3 'ün mekanik kararlılığını da doğrulamaktadır.

Re_7B_3 bileşiğinde süperiletkenlik oluşumunun Ru_7B_3 bileşiğindekiinden daha ilginç olduğu belirtilmelidir, çünkü Re, 75 büyük atom numarasına sahip bir 5d geçiş metalidir (TM) ve 5d TM'ye dayalı bileşikler son zamanlarda ilgi çekmektedir. Sonuç olarak, Re_7B_3 malzemesinin fiziksel özelliklerini araştırırken SOE dikkate alınmalıdır. Bununla birlikte, şimdiye kadar, merkezi simetrik olmayan Ru_7B_3 ve Re_7B_3 süperiletkenlerinin fiziksel özellikleri ve süperiletkenliği üzerindeki eksik ters simetrinin etkisini anlamak için hiçbir teorik araştırma yapılmamıştır.

Sonuçta, Ru_7B_3 ve Re_7B_3 'teki süperiletkenliğin altında yatan fiziğini aydınlatmak için, bu bölümde elektronik, fonon ve elektron-fonon etkileşim özelliklerinin sistematik bir çalışması tartışılmaktadır.

4.2. Hesaplama Yöntemi

Hesaplamalarda, Quantum-Espresso ab initio Simülasyon Paketi [7,8] kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) yerel yoğunluk yaklaşımının (LDA) düzlem dalga uygulaması içinde yapılmıştır. Hem skaler hem de tam göreceli Norm-Conserving pseudopotansiyelleri [20] ve Perdew-Zunger [18] değişim ve korelasyonu kullandı. Bu nedenle hesaplamalar SOE'li ve SOE'siz olarak yapılmıştır. Elektronik dalga fonksiyonları, 60 Ry'lik bir enerji kesintisi ile ayarlanmış bir düzlem-dalga temelinde genişletilir. Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno minimizasyon yöntemi [52] kullanılarak, iç koordinatların yanı sıra örgü parametreleri değiştirilerek toplam enerji minimize edilmiştir.

Kohn-Sham denklemlerinin [17] kendi kendine tutarlı çözümlerine bir dizi Monkhorst-Pack özel k- noktası [53] kullanılarak yaklaşılmıştır. Yapısal özellikler için $(8 \times 8 \times 8)$ k-nokta ağı kullanılarak Brillouin bölge entegrasyonu gerçekleştirilmiştir. Durum hesaplamalarının elektronik yapısı ve yoğunluğu için $(24 \times 24 \times 24)$ k-nokta ağı kullanılır.

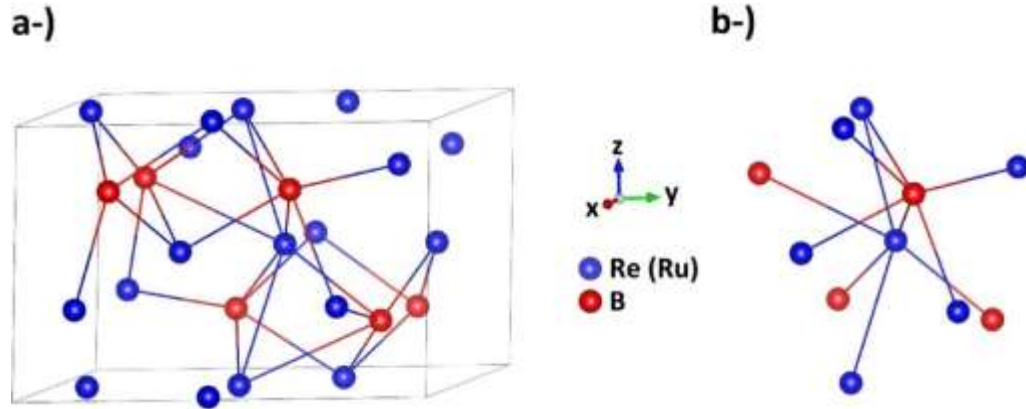
Her iki NCS süperiletkeni için fonon hesaplamaları, yoğunluk fonksiyonel teorisine [41,42] dayanan doğrusal bir yanıt yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fonon hesaplamaları için $(3 \times 3 \times 3)$ $\vec{q}$ –noktası kafesi kullanılmıştır. Elde edilen altı dinamik matrisler Fourier dönüşümü ile gerçek uzaya aktarılmış ve istenilen $\vec{q}$ –noktasında fonon modları incelenecek şekle dönüştürülmüştür. Doğrusal yanıt yaklaşımı [7,8] ve Migdal-Eliashberg teorisi [46,47], incelenen her iki bileşiğin elektron-fonon etkileşim özelliklerini araştırmak için birleştirilmiştir [bkz. 90-95 numaralı denklemler]. Bu hesaplamada, etkin Coulomb itme potansiyelinin kabul edilebilir değeri $\mu^* = 0,16$ olarak kabul edilir.

4.3. Yapısal Hesaplamalar

T_7B_3 bileşikler ($T = Ru$ veya Re) $P6_3mc$ uzay grubu ile hegzagonal merkezi-simetrik olmayan Th_7Fe_3 -tipi kristal yapıda kristalleşirler. Şekil

1.(a), Ru_7B_3 ve Re_7B_3 bileşiklerinin Th_7B_3 -tipi kristal yapısını göstermektedir. İlkel birim hücrede iki birim formül içerir. Atomların Wyckoff pozisyonları $\text{T1}(6c)(x_{T1}, -x_{T1}, z_{T1})$, $\text{T2}(6c)(x_{T2}, -x_{T2}, z_{T2})$, $\text{T3}(2b)(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_{T3})$ ve $\text{B}(6c)(x_B, -x_B, z_B)$ olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, ilkel birim hücre yirmi atom içerir: on dört T atomu ve altı B atomudur. Böylece bu yapı iki kristal parametresi (a ve c) ve yedi iç parametreden ($x_{T1}, z_{T1}, x_{T2}, z_{T2}, z_{T3}, x_B, z_B$) oluşur. Başlangıç olarak, toplam enerjinin ve atomlara etki eden kuvvetlerin minimum koşulları altında her iki NCS süperiletkeni için yapısal optimizasyon hesaplamaları gerçekleştirildi. Daha sonra Murnaghan durum denklemi ile kristal hacminin farklı değerleri için kristal toplam enerjisi minimize edilerek bulk modülü (B) ve basınç türevi B' değerleri elde edilmiştir. Ru_7B_3 ve Re_7B_3 malzemeleri için tahmini teorik yapısal parametre değerleri ile bunların daha önceki [86,90,93,95,97] teorik ve deneysel [99,95,97] değerleri Tablo 4.1.'de sunulmuştur. Hesaplanan yapısal sonuçlar, önceki deneysel ve teorik bulgularla tutarlıdır. Özellikle, her iki NCS süperiletkeninin örgü parametreleri için sonuçlarımızın deneysel sonuçlardan ortalama sapması %1,0'dan azdır, oysa Ru_7B_3 'ün iç koordinatlarının hesaplanan değerleri deneysel değerlerine benzerdir [86,93]. Ayrıca, Re_7B_3 için hesaplanan B değeri, 391 GPa'lık [97] son deneysel değeri ile mükemmel bir uyum içindeyken, bu bileşik için hesaplanan B' değeri, son deneysel değeri olan 4,9 ile karşılaştırılabilir [97].

Şekil 4.1.(a), Ru_7B_3 ve Re_7B_3 bileşiklerinin T_7B_3 -tipi kristal yapısını gösterir. Bu şekilden de anlaşılacağı gibi, bu kristal yapıda, tersinir merkezi, atomların x, y ve z eksenleri boyunca düzenlenmesiyle yok edilir. Bu nedenle, incelenen bileşiklerin kristal yapısı, merkezi-simetrik değildir. Şekil 4.1.(b), Re (Ru) ve B atomlarının koordinasyon numaralarını sunar. Bu şekle göre, her bir rutenyum (renyum) atomunun koordinasyon numarası altı (2 Ru (Re) + 4 B), her bir bor atomunun altı en yakın komşu rutenyum (renyum) atomu vardır. Ru-B (Re-B) bağ uzunluklarının ortalama değeri, Ru (Re) ve B 2;30 Å (2,35 Å) için kovalent yarıçapların toplamından 2,18 Å (2,23 Å) daha kısa olarak hesaplanmıştır. Bu gözlem, Ru (Re) ve B atomlarının sadece iyonik etkileşimle değil, aynı zamanda önemli ölçüde kovalent olarak bağlandığını ortaya koymaktadır. Ru (Re) ve B'nin elektronegatiflikleri birbirine yakın olduğu için bu özellik beklenir.



Şekil 4.1. (a) Ru₇B₃ ve Re₇B₃ bileşiklerinin merkezi-simetrik olmayan Th₇Fe₃-tipi kristal yapısı. Bu kristal yapıda tersinir merkezi, atomların x, y ve z eksenleri boyunca düzenlenmesiyle yok edilir. (b) Re (Ru) ve B atomlarının koordinasyon numaraları.

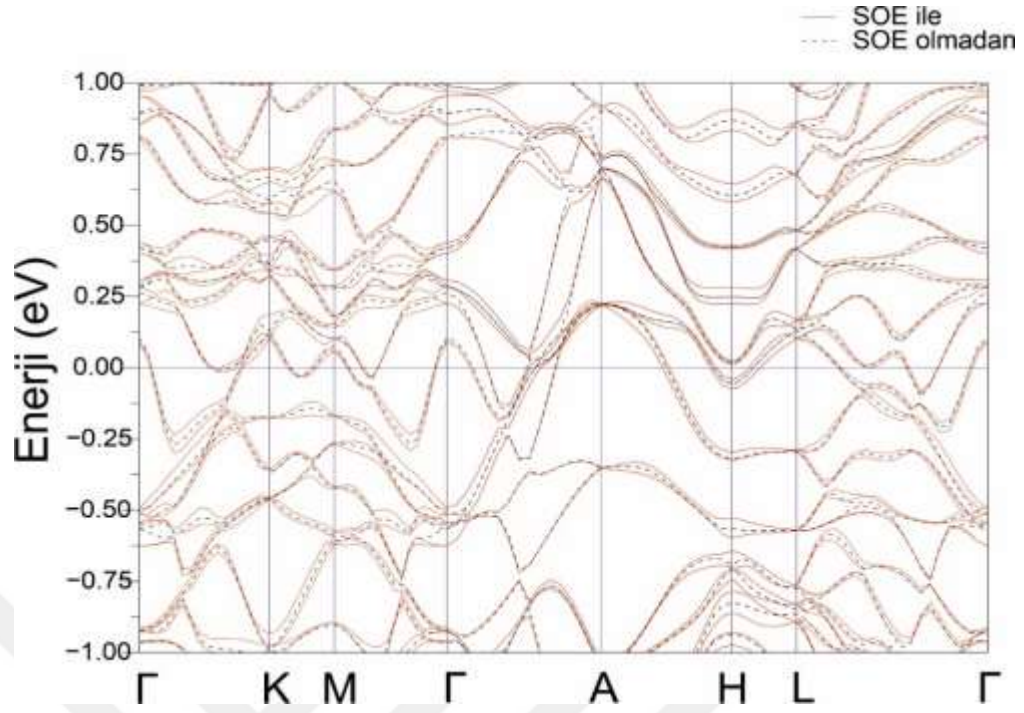
Tablo 4.1. Merkezi- simetrik olmayan süperiletkenler T₇B₃ (T = Ru ve Re) için örgü sabitlerinin (a, c), iç koordinatların (x_{Ru1} , z_{Ru1} , x_{Ru2} , z_{Ru2} , z_{Ru3} , x_B ve z_B), bulk modülü (B) ve basınç türevinin (B') hesaplanan değerleri. Mevcut deneysel ve teorik sonuçlar da karşılaştırma için dahil edilmiştir.

	a (Å)	c (Å)	(x_{T1} , z_{T1})	(x_{T2} , z_{T2})	z_{T3}	(x_B , z_B)	B (GPa)	B'
Ru ₇ B ₃	7,519	4,755	(0,4571;0,3202)	(0,1224; -0,0054)	0,8262	(0,1894;0,5834)	328,7	5,77
Deneysel [86,93]	7,467	4,713	(0,4571;0,3202)	(0,1219;0,00000)	0,8180	(0,1870;0,5800)		
Deneysel [93]	7,463	4,714						
Re ₇ B ₃	7,529	4,913	(0,4544;0,3042)	(0,12287;0,0042)	0,8396	(0,1898;0,5936)	395,10	3,8
Deneysel [90]	7,516	4,890						
Deneysel [95]	7,537	4,855					438	
Deneysel [97]	7,504	4,878					391	4,9
GGA [99]	7,491	4,878						
GGA [95]	7,531	4,902					385	
GGA [97]	7,486	4,885					386	4,4

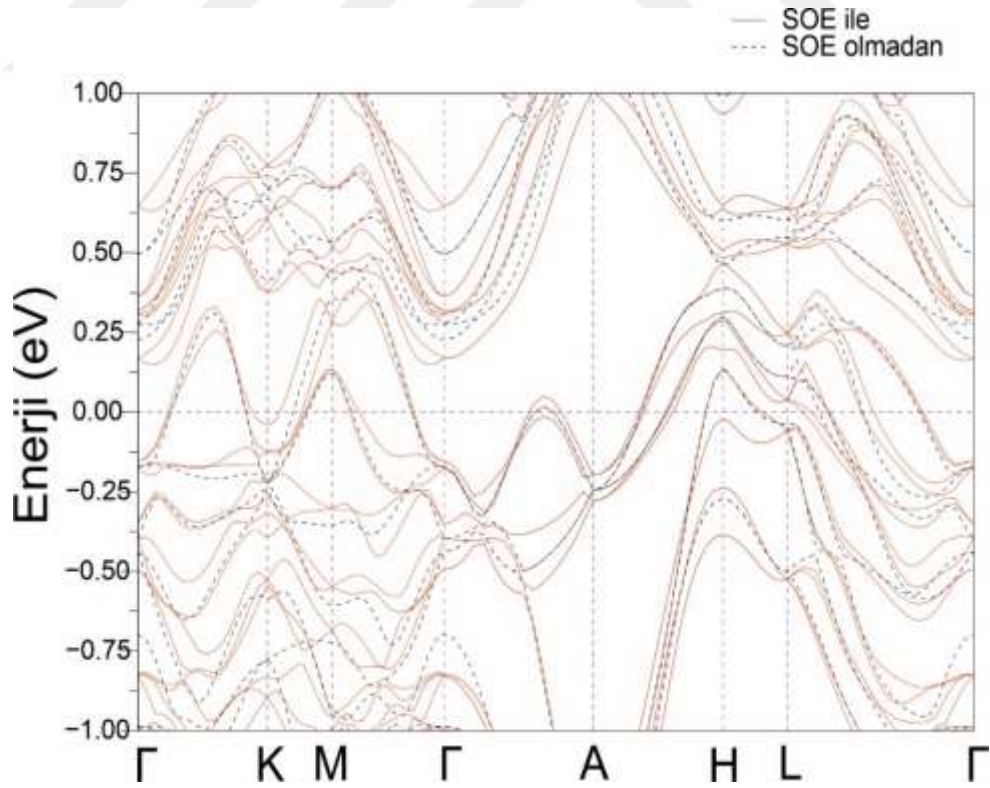
4.4. Elektronik Yapı

4.4.1. T_7B_3 için elektronik yapı

Elektronik bant yapısı hesaplamaları, SOE dikkate alınarak tam- göreceli hesaplamalar ve SOE olmadan skaler-göreceli hesaplamalar kullanılarak yapılmaktadır. Şekil 4.2. ve 4.3., sırasıyla Ru_7B_3 ve Re_7B_3 'ün Fermi seviyesi civarında -1 ila 1 eV aralığında elektronik bant yapısı grafiklerini göstermektedir. Birkaç bant Fermi enerjisini geçerek her iki bileşiğin metalik doğasını ortaya çıkarır. SOE'nin dahil edilmesi, skaler göreceli bantları enerji açısından kaydırır ve bantların dejenerasyonunu değiştirir. SOE'den kaynaklanan ayrılma, her iki bileşik için H yüksek simetri noktasında açıkça görülebilir. Bu noktada bu bölünmüş bantlar Ru_7B_3 için birbiriyle örtüşmez ve bölünmenin en yüksek enerji farkı 75 meV civarındadır. Öte yandan, H simetri noktasında Re_7B_3 için en büyük bölme farkı 160 meV civarındadır ve bu Ru_7B_3 için bölmenin iki katından fazladır. Bileşiklerin ters çevirme simetrisi olmamasına rağmen, yüksek simetri noktaları boyunca Rashba tipi spin-orbit etkisi bölünmelerine dair bir işaret yoktur. Bununla, iki kat dejenerasyon kırılmadığından, bu bileşikler için hiçbir karışık dönüş durumunun oluşmayacağı güvenle varsayılabilir. İki katlı bantlar için bölünme olmamasına rağmen, Fermi çapraz bantları E_F yakınında iki katlı bantlara ayrılır, bu da SOE düşünüldüğünde Fermi yüzey yuvalamasında bir farklılığa yol açabilir. Ayrıca, 4 elektronik bant, SOE'siz Ru_7B_3 için E_F 'yi geçer. Aksine, SOE dikkate alındığında, 10 elektronik bant E_F 'yi geçiyor, bu da SOE nedeniyle bölünmeden sonra Fermi olmayan bir bantın daha E_F 'yi geçtiği anlamına geliyor. Re_7B_3 için, 10 E_F elektronik bantları SOE ile çaprazlarken, SOE olmadan meydana gelen 6 E_F çapraz elektronik bandı vardır. Fermi seviyesini geçerken bölünmüş bantlar arasındaki bu farklılıklar, farklılaşmış Fermi yüzey tabakalarının bir işaretidir.



Şekil 4.2. Hekzagonal örgünün birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca spin-orbit etkileşim (SOE) olan ve olmayan Ru₇B₃'ün hesaplanan elektronik bant yapısı. Enerji ölçeği, Fermi düzeyi $E_F = 0$ 'a göre tanımlanır.

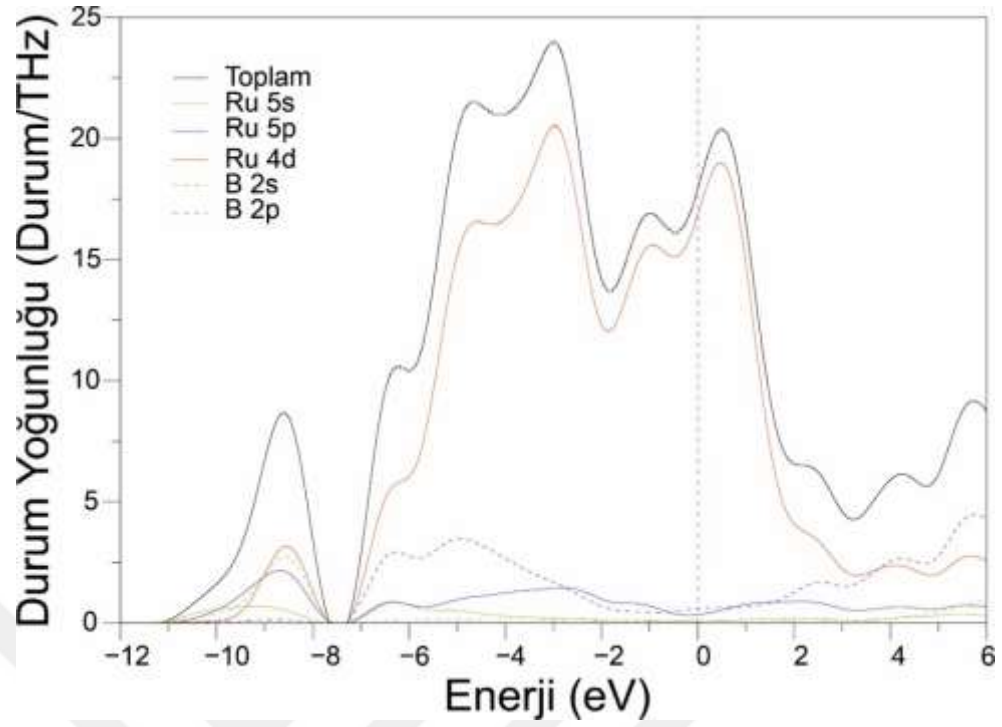


Şekil 4.3. Hekzagonal örgünün birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca spin-orbit etkileşim (SOE) olan ve olmayan Re₇B₃'ün hesaplanan elektronik bant yapısı. Enerji ölçeği, Fermi düzeyi $E_F = 0$ 'a göre tanımlanır.

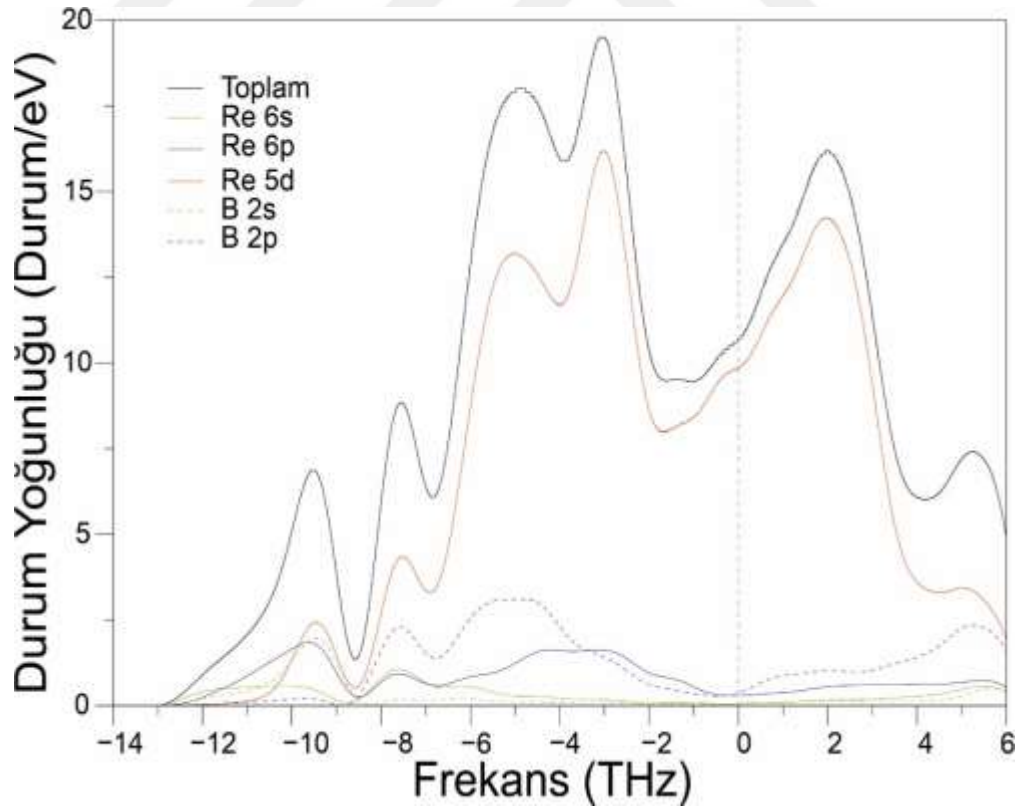
4.4.2. Elektronik DOS

Ru_7B_3 'ün durumlarının toplam ve kısmi yoğunluğu (DOS) SOE ile Şekil 4.4.'te gösterilmektedir. DOS değerlik 0,6 eV'luk küçük bir boşluk ile iki bölgeye ayrılmıştır. Birinci bölge -11,1 ila -7,6 eV arasındadır ve esas olarak Ru 4d, B 2s, Ru 5p, Ru 5s'nin karışık kombinasyonundan ve B 2p durumlarından gelen ihmal edilebilir bir katkı ile ortaya çıkar. Ru 4d ve B 2s kabukları arasındaki melezleşme (hibritleşme), bu atomik bağların güçlü olduğuna dair bir ipucudur. -7,2 eV'den E_F 'ye kadar olan ana değerlik bölgesi, ezici bir şekilde Ru 4d durumlarından ve ayrıca Ru 5p ve B 2p durumlarından gelen birçok küçük katkıdan oluşur. $N(E_F)$, SOE'li 17,778 Durum/eV ve SOE'siz 17,781 Durum/eV olarak hesaplanır, her ikisi de 17,0 Durum/eV deneysel [93] değerine çok yakındır. Ru ve B atomlarından $N(E_F)$ 'ye katkılar sırasıyla yaklaşık %96 ve %4'tür. Özellikle, yalnızca Ru 4d durumları $N(E_F)$ 'ye yaklaşık %94 oranında katkıda bulunur, bu da Ru_7B_3 'ün metalik davranışının Ru atomlarının d durumları tarafından yönetildiğini ortaya çıkarır.

Şekil 4.5.'te verilen Re_7B_3 'ün DOS'u, değerlik bant bölgesinde bant boşluğu olmaması dışında Ru_7B_3 'e benzer özellikler gösterir. Re_7B_3 için $N(E_F)$ değeri, her ikisi de önceki Ru bazlı bileşiğe göre oldukça düşük olan, SOE'li 10,885 Durum/eV ve SOE'siz 10,727 Durum/eV olarak hesaplanır. Ayrıca, daha önce belirtildiği gibi, elektronik bantlar üzerindeki SOE etkileri, bu bileşikte Ru bazlı olandan daha belirgindir. Re atomunun 5d durumları $N(E_F)$ değerine yaklaşık %92 katkıda bulunurken, B 2p ve Re 6p kabukları sırasıyla yaklaşık %4,5 ve %3,5 oranında katkıda bulunur. Dolayısıyla, Re_7B_3 'ün $N(E_F)$ 'sine Re atomunun 5d durumlarının hakim olduğu söylenebilir. Fermi enerjisine yakın enerjilere sahip elektronlar, BCS teorisine bağlı olarak süperiletken durumun oluşumunda yer aldığından, hem Ru_7B_3 hem de Re_7B_3 'ün süperiletkenliği, esas olarak geçiş metalinin d orbital elektronları ile karakterize edilir, çünkü bu durum Fermi enerji seviyesine hakimdir. Ayrıca, Re-bazlı bileşiğin elektronik DOS'unun esas olarak 5d orbitalleri tarafından hakim olduğundan, SOE'nin bu bileşik üzerinde 4d domine edilmiş Ru-tabanlı olandan daha daha önemli olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 4.4. Ru₇B₃ için elektronik DOS (SOE'li)



Şekil 4.5. Re₇B₃ için elektronik DOS (SOE'li)

4.5. Elastik ve Mekanik Özellikleri

Süperiletkenlerin ikinci dereceden elastik sabitleri, süperiletkenlik mekanizmasının teorik olarak anlaşılmasının yanı sıra pratik kullanımı için kritik öneme sahiptir. BCS teorisinde, süperiletken bir durumun oluşumu elektron-fonon etkileşimi tarafından yönetilir. Uzun dalga boyu fonon spektrumu, malzemenin elastik sabitleri ile hemen hemen ilişkili olduğundan, süperiletkenlik özelliklerinin elastik özelliklerine bağlı olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak süperiletken malzemelerin elastik özelliklerinin araştırılması ve tartışılması zorunludur. Bu çalışmada, termo_{pw} kodunda uygulanan zor-zorlanma metodu kullanılarak elastik sabit hesaplamalar yapılmıştır: kristal örgü üzerine bir dizi küçük gerinim uygulanır ve ardından atomları içeren örgü, karşılık gelen değeri elde etmek için tamamen gevşetilir. İkinci-derece elastik sabitler, elde edilen zor-zorlanma ilişkilerinden türetilir. Her iki bileşik için hesaplanan tam elastik sabitler seti Tablo 4.2.'de verilmiştir. Bu bileşikler için herhangi bir deneysel verinin mevcut değildir, ancak Re_7B_3 için hesap sonuçları önceki LDA [100] ve GGA [101] sonuçlarıyla çok iyi uyum içindedir. Elektronik yapısından beklendiği gibi, SOE'nin dikkate alınmasının Ru_7B_3 'ün elastik sabitleri üzerinde ihmal edilebilir bir etkisi vardır ve maksimum sapma %1,0'dan çok daha azdır. Bununla birlikte, SOE, C_{44} değeri için maksimum %5,0 sapma ile Re_7B_3 'ün elastik sabitleri üzerinde biraz daha fazla etki yapar. SOE'nin gücü orantılı olarak Z^4 'e bağlı olduğundan, Ru atomuna kıyasla daha büyük bir Re atomu çekirdek yüküyle ilişkilendirilebilir. Re_7B_3 ile karşılaştırıldığında, Ru_7B_3 'ün tüm elastik sabitleri önemli ölçüde daha küçüktür, bu da sıkıştırılamazlığın ve kesme direncinin çok daha zayıf olduğunu ortaya çıkarır. Özellikle, her iki bileşik için, C_{11} ve C_{33} diğer elastik sabitlerden nispeten daha büyüktür, bu da onların x veya z eksenini boyunca tek eksenli basınç altında çok sıkıştırılamaz olduklarını ortaya çıkarır. Cauchy basıncı, metallerdeki atomik bağın açılma karakterini işaret ettiğinden, bileşiklerin esnekliği ile ilişkilidir. Pozitif değeri kristalin esnekliğini, negatif değeri ise kırılabilirliği gösterir. Her iki NCS süperiletkeninin iki Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{66}$) ve ($C_{13}-C_{44}$), esnek doğalarını gösteren Tablo 4.2.'ye göre pozitiftir. Son olarak, bir hekzagonal sistem için mekanik kararlılık kriterleri şu şekilde verilmektedir:

$$C_{44} > 0; i = 1, 6. \quad C_{11} > C_{12} \quad \text{ve} \quad (C_{11} + 2C_{12})C_{23} > 2C_{13}^2. \quad (2.96)$$

Açıkça, Tablo 4.2.'de hesaplanan elastik sabit değerlerinden, yukarıdaki kriterlerin tümü, her iki NCS süperiletkeni için karşılanır ve sıfır basınçta mekanik kararlılıklarını gösterir.

Tablo 4.2. Merkezi-simetrik olmayan süperiletkenler T_7B_3 ($T = Ru$ ve Re) için ikinci dereceden elastik sabitlerin hesaplanan değerleri. Karşılaştırma için önceki teorik sonuçlar da dahil edilmiştir.

Metot	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{66} (GPa)
Ru_7B_3 (SOE'li)	485,97	252,78	241,48	493,76	90,91	116,59
Ru_7B_3 (SOE'siz)	485,39	251,05	240,99	493,26	91,25	117,17
Re_7B_3 (SOE'li)	614,24	299,56	280,91	594,68	128,56	157,34
Re_7B_3 (SOE'siz)	621,76	295,53	278,60	598,91	135,35	163,12
LDA [100]	620	297	301	601	134	162
GGA [101]	603	268	273	590	133	169

Tahmini tek-kristal elastik sabitler, polikristal malzeme için bulk modülü (B), shear modülü (G), Young modülü (E) ve Poisson oranı (σ) elde etmek için kullanılabilir. Egzotik olarak, polikristal modülün hesaplanması Voigt (V) ve Reuss (R) yöntemleri kullanılarak yapılır. Voigt yöntemi, bir polikristal boyunca tek tip bir gerinim olduğunu varsayar;

Reuss yöntemi, bir polikristal boyunca düzgün bir stresi dikkate alır ve (2.14-2.17) denklemleri ile bulk modülü ve shear modülünü sağlar.

Voigt ve Reuss sınırlarının aritmetik ortalaması Hill yaklaşımı olarak bilinmektedir (B_H ve G_H). Ardından, Young modülünün (E) değerleri ve Poisson oranı (σ), Hill değerlerinden (2.33-2.36) denklemlerine göre hesaplanabilir:

Her iki NCS süperiletkeninin hesaplanan elastik modülü Tablo 4.3.'te sunulmuştur. Karşılaştırma için her iki NCS süperiletkeninin elastik modülüne ilişkin mevcut deneysel veri olmamasına rağmen, Re_7B_3 için mevcut LDA sonuçları, mevcut GGA [95,97,99,101] sonuçlarının yanı sıra önceki LDA [100] sonuçlarıyla da çok iyi uyum içindedir. Ayrıca, her iki NCS süperiletkeninin hesaplanan B_H değerleri, toplam enerji hesaplamalarından belirlenen karşılık gelen değerleriyle çok iyi uyum sağlar (ayrıca bkz. Tablo 4.1.). Bu uyum, zor-zorlanma hesaplamalarının güvenilirliğini gösterir. T_7B_3 'te Ru, Re ile değiştirildiğinde, SOE'nin elastik modül üzerindeki etkisi, Ru'ya kıyasla oldukça büyük atom numarası nedeniyle biraz artar. Bir bileşiğin hacim ve şekil değişikliğine karşı direnci, sırasıyla bulk modülü (B) ve shear modülü (G) ile tanımlanır. Ayrıca, Young modülü bir bileşiğin sertlik (güçlük) ölçümü olarak kullanılabilir ve Young modülü ne kadar büyükse, o kadar sert bileşiktir. Ru_7B_3 ile karşılaştırıldığında, Re_7B_3 'ün daha büyük bulk modülü, basınç altında hacim değişikliğine karşı daha güçlü bir direnç gösterir. Re_7B_3 'ün hesaplanan shear modülü de Ru_7B_3 'ünkinden daha büyüktür, bu da Re_7B_3 'te daha yüksek shear direnci ve daha güçlü kovalent bağ olduğunu gösterir, çünkü shear modülün daha büyük değeri atomlar arasındaki daha güçlü bağlarla bağlantılıdır. Ayrıca, Tablo 4.3.'ten görülebileceği gibi, T_7B_3 'te Ru, Re ile değiştirildiğinde, bileşiğin sertliği (güçlülüğü) artar. Pugh kriterine göre, bulk modülünün shear modülüne oranı 1,75 sınır değerinden yüksek ise, bileşik esnektir. Esnek ve kırılğan arasındaki diğer koşul ayrımı şu kriterdir: Poisson oranı (σ) 0,26 sınır değerinden yüksek olduğunda, bileşik esnektir, aksi takdirde kırılğandır. Tablo 4.3.'te gösterildiği gibi, incelenen her iki bileşik için değerleri kritik değerden yüksektir, bu da her iki NCS süperiletkeninin esnek bir şekilde davrandığını, ancak Ru_7B_3 'ün Re_7B_3 'ten biraz daha iyi bir esnekliğe sahip olduğunu gösterir. Cauchy baskılarının incelenmesinden de benzer bir gözlemin yapıldığını belirtmekte fayda vardır.

Malzemelerde mikro çatlaklara neden olma olasılığı ile ilişkili olduğu için kristallerin elastik anizotropisi önemlidir. Elastik anizotropiyi karakterize etmek için çeşitli anizotropik indeksler kullanılabilir. Bu çalışmada, evrensel indeks (A_U) ve yüzde anizotropi (A_B ve A_G) (2.37-2.39) denklemlerinden elde edilir:

Anizotropik indekslerin değerleri sıfıra eşitse, izotropik bir yapı olabilir, ancak sıfırdan büyük farklılıklar yüksek derecede mekanik anizotropi özellikleri gösterir. Tablo 4.3.'ten tahmin edilebileceği gibi, bulk modülü için Voigt ve Reuss yaklaşımları arasındaki fark küçüktür, bu da her iki NCS süperiletkeninin bulk modülünde zayıf anizotropik karakter gösterdiğini öne sürer. Sonuç olarak, shear modülü için Voigt ve Reuss yaklaşımları arasındaki fark, mekanik anizotropik özellikler için daha iyi bir belirleyici olan evrensel anizotropik indeksin değerini etkileyebilir. Bu nedenle, Ru_7B_3 'ün mekanik anizotropisi, Re_7B_3 'ünkinden daha güçlüdür.

Debye sıcaklığı (θ_D), bileşiğin özgül ısı, elastik modül ve erime noktası gibi birçok fiziksel özelliği ile ilgilidir. Bu sıcaklık, Denklem (2.40)'daki ortalama ses hızından (V_M) değerlendirilebilir.

Her iki NCS süperiletkeni için hesaplanan ses hızları ve Debye sıcaklığı değerleri Tablo 4.4.'te verilmiştir. Ru_7B_3 için hesaplanan Debye sıcaklığı değeri, özgül ısı ölçümlerinden elde edilen 470 K deneysel değerine eşittir [93]. Bu mükemmel uyum beklenir çünkü düşük sıcaklıklarda titreşimsel uyarılar yalnızca akustik titreşimlerden kaynaklanır ve bu nedenle elastik sabitlerden elde edilen θ_D sıcaklığı, özgül ısı ölçümlerinden elde edilenle uyumlu hale gelir. Debye sıcaklığı, kristaldeki kimyasal bağın gücünü ifade eder. Tablo 4.4.'te görüldüğü gibi, Re_7B_3 malzemesinin Debye sıcaklığı Ru_7B_3 malzemesininkinden daha büyüktür, bu da Re_7B_3 malzemesindeki kovalent bağın Ru_7B_3 malzemesindekinden biraz daha güçlü olduğunu gösterir. Bu gözlem, Tablo 4.3.'te sunulan daha büyük elastik modülü ile uyumludur. Ayrıca, ses hızında bir artışa yol açan ve dolayısıyla termal iletkenliği artıran daha büyük kütle ve kesme modülü nedeniyle Re_7B_3 için biraz daha iyi termal iletkenlik de beklenmektedir. Son olarak, Tablo 4.4.'ten görülebileceği gibi, SOE, Ru_7B_3 'ün Debye sıcaklığı üzerinde ihmal edilebilir bir etki yaratırken, bu bağlantı Re_7B_3 'ün karşılık gelen sıcaklığını 561 K'dan 551 K'ya yaklaşık %2,0 oranında azaltır. Bu da, SOE etkisi, Ru atomuna kıyasla Re atomunun daha büyük çekirdek yükü ile ilgili olabilir.

Tablo 4.3. T_7B_3 için izotropik bulk modülü B_{VRH} , shear modülü G_{VRH} , Young modülü E (tümü GPa cinsinden), B_H/G_H oranı, Poisson oranı (σ), evrensel anizotropik indeks (A^U) ve yüzde anizotropi (A_B , A_G) hesaplanan değerleri.

Metot	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	$\frac{B_H}{G_H}$	σ	A^U	A_B	A_G
Ru_7B_3 (SOE'li)	326,3	326,3	326,3	108,3	106,3	107,3	290,15	3,041	0,352	0,0098	0,00002	0,00959
Ru_7B_3 (SOE'siz)	325,17	325,16	325,17	108,79	106,71	107,75	291,09	3,018	0,351	0,0969	0,00002	0,00975
Re_7B_3 (SOE'li)	393,99	393,66	393,83	147,01	145,35	146,18	390,25	2,694	0,335	0,0579	0,00042	0,00567
Re_7B_3 (SOE'siz)	394,31	393,86	393,04	152,74	151,34	152,04	404,14	2,592	0,329	0,0471	0,00044	0,0046
GGA [99]			378			160	420	2,363	0,315			
LDA [100]			405			148	395	2,74	0,34			
GGA [95]			385			159	466	2,421				
GGA [101]			405			148	395	2,736	0,34			
GGA [97]			381			148	393	2,574	0,33	0,05		

Tablo 4.4. Merkezi-simetrik olmayan T_7B_3 ($T = Ru$ ve Re) süperiletkenler için enine akustik (V_T), boyuna akustik (V_L), ortalama ses elastik dalga (V_M) hızları ve Debye sıcaklığının (Θ_D) hesaplanan değerleri.

Metot	V_T	V_L	V_M	Θ_D (K)
Ru_7B_3 (SOE'li)	3189	6669	3581	470
Ru_7B_3 (SOE'siz)	3195	6664	3587	471
Deneyisel [93]				470
Re_7B_3 (SOE'li)	3788	7603	4246	551
Ru_7B_3 (SOE'siz)	3863	7654	4328	561

4.6. Titreşim Özellikleri

Örgü dinamik sonuçları tartışılmadan önce, SOE'nin araştırılan her iki bileşiğin fonon özellikleri üzerindeki etkisinin ihmal edilebilir olduğundan bahsedilmesi gerekir, çünkü bu etkileşiminin Fermi seviyesi civarında her iki borürün elektronik bant yapıları üzerindeki etkisi oldukça küçüktür. Bu nedenle, bu kısımda sadece SOE ile fonon sonuçları sunulacaktır.

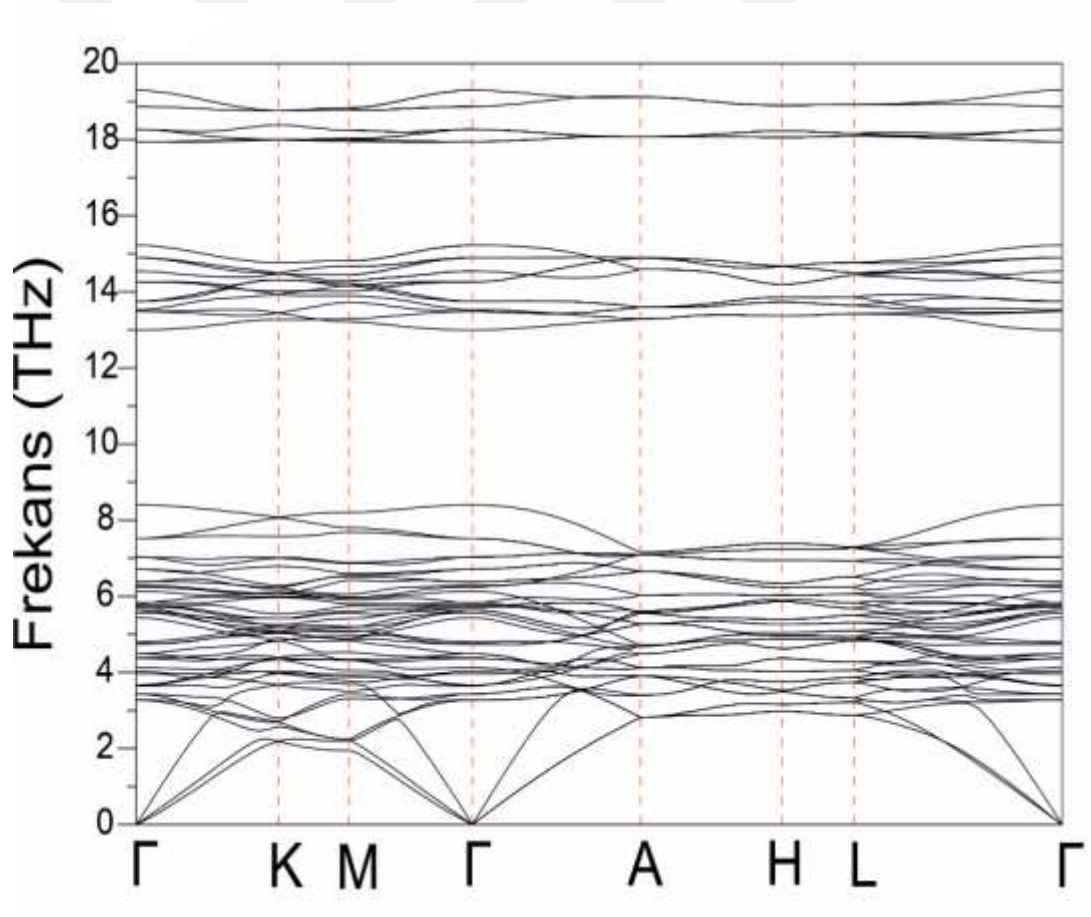
Hekzagonal Brillouin bölgesindeki yüksek simetri çizgileri boyunca Ru_7B_3 'ün hesaplanan fonon spektrumu Şekil 4.6.'da gösterilmektedir. Ru_7B_3 'ün ilkel birim hücresi iki formül biriminden (toplam yirmi atom) oluştuğundan, her dalga vektörü için üç akustik dal ve elli yedi optik dal dahil olmak üzere altmış fonon dalı vardır. Ru_7B_3 'ün fonon spektrumundaki tüm fonon modları gerçektir ve bu NCS süperiletkeninin NCS Th_7Fe_3 -tipi kristal yapısında dinamik olarak kararlı olduğu anlamına gelir. Ru_7B_3 'ün stabilize fonon modları dört ayrı bölgeye ayrılır: birinci bölge 0,0 ila 8,4 THz, ikinci bölge 13,0 ila 15,2 THz, üçüncü bölge 17,9 ila 1,84 THz ve dördüncü bölge 18,7 ila 19,3 THz'dir.

Ru_7B_3 için bu dört bölgedeki fonon dallarının doğası, Şekil 4.7.'de sunulan durumların toplam ve kısmi fonon yoğunluğunu analiz ederek çok daha iyi anlaşılabilir. Ru_7B_3 'ün fonon DOS'undaki en önemli özellik, 8,4-13,0 THz civarında büyük bir boşluktur. Bu büyük boşluk, rutenyum ve boron titreşimlerinin ayrışmasına yol açan, rutenyum ve bor atomları arasındaki büyük kütle farkının bir sonucudur. Bu nedenle, fonon spektrumunun birinci bölgesi, rutenyum atomlarının üç akustik ve otuz dokuz optik titreşiminden oluşurken, ikinci, üçüncü ve dördüncü bölgeleri sırasıyla bor atomlarının on iki, dört ve iki optik titreşiminden oluşur.

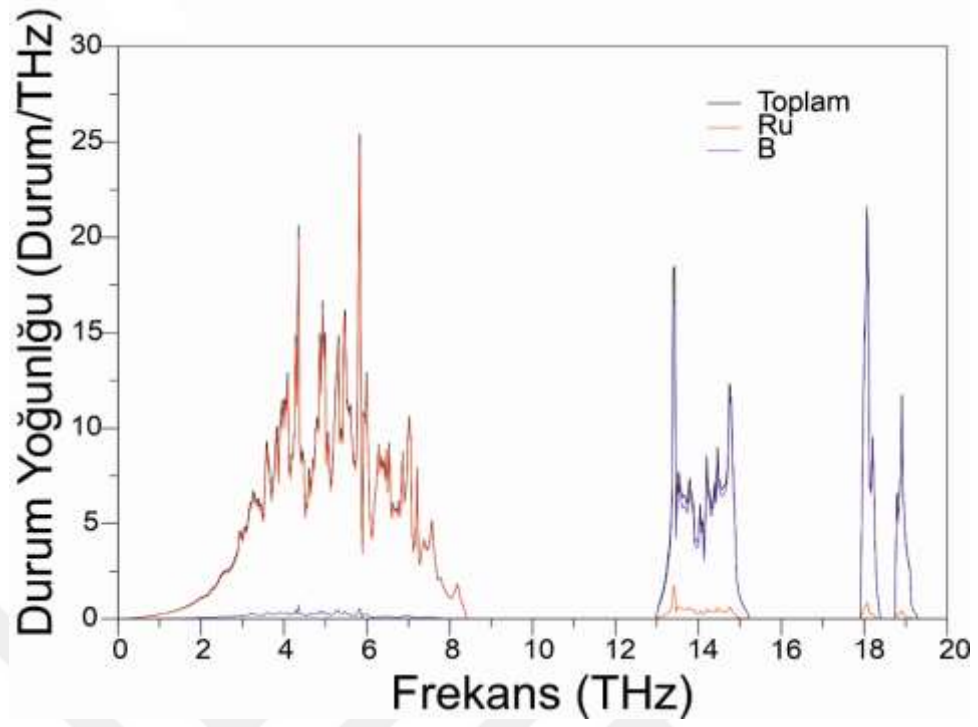
Hekzagonal Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları boyunca Re_7B_3 'ün hesaplanan fonon spektrumu Şekil 4.8.'da sunulmaktadır. NCS Th_7Fe_3 -tipi kristal yapısında Re_7B_3 'ün dinamik kararlılığını ifade eden hiçbir sanal frekans gözlemlenmemiştir. Ru_7B_3 'ten farklı olarak, bu NCS süperiletkeninin fonon modları, sırasıyla 6,6, 1,8, 1,5 ve 0,4 THz'lik dört fonon bant aralığı ile beş bölgeye ayrılmıştır.

Bu bölgeler sırasıyla 42, 6, 6, 4 ve 2 fonon dalı içerir. Birinci bölgenin frekans aralığının Ru_7B_3 'ünün yaklaşık 2 THz daha küçük olan yaklaşık 6,6 THz olduğunu belirtmekte fayda vardır. Bu muhtemelen, Ru'ya kıyasla daha ağır olan Re atomunun kütesinden kaynaklanmaktadır.

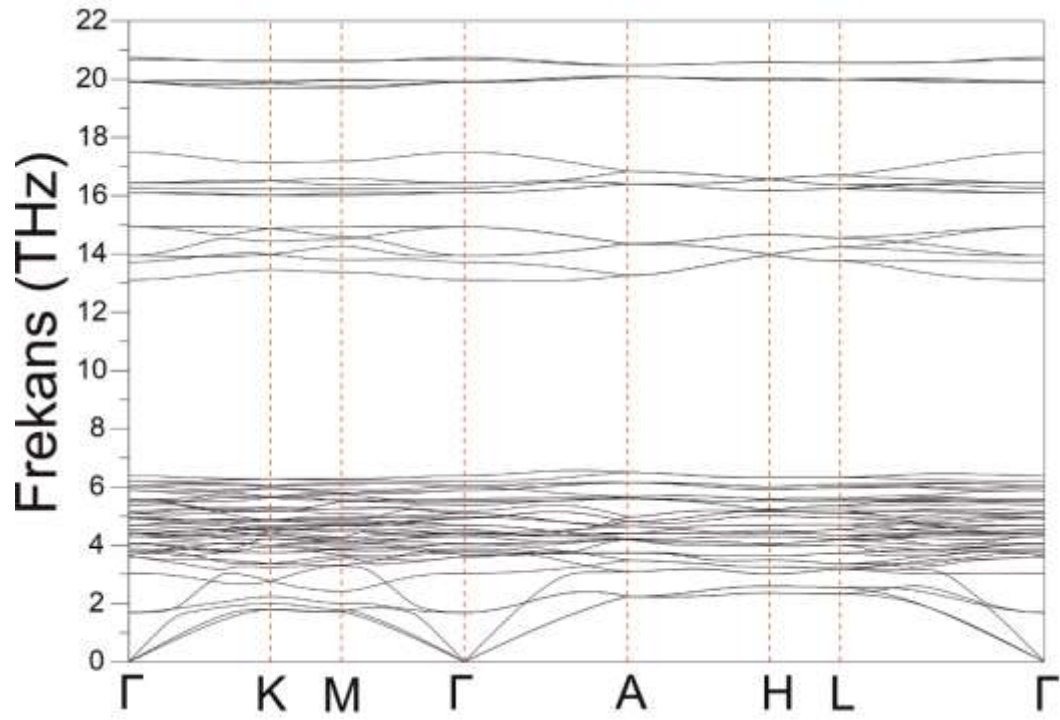
Re_7B_3 için durumların toplam ve kısmi fonon yoğunluğu Şekil 4.9.'da gösterilmiştir. Ru_7B_3 ile uyumlu olarak, kısmi DOS'undan çıkarılabileceği gibi, 3 akustik ve 39 düşük frekanslı optik fonon dalı, daha ağır geçiş metal atomlarının titreşimlerinden kaynaklanırken, kalan optik dallar esas olarak çok daha hafif olan bor atomların hareketinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, beklendiği gibi her bir atom için her iki bileşimin fonon modlarının dağılımı, atom kütleleriyle tutarlıdır.



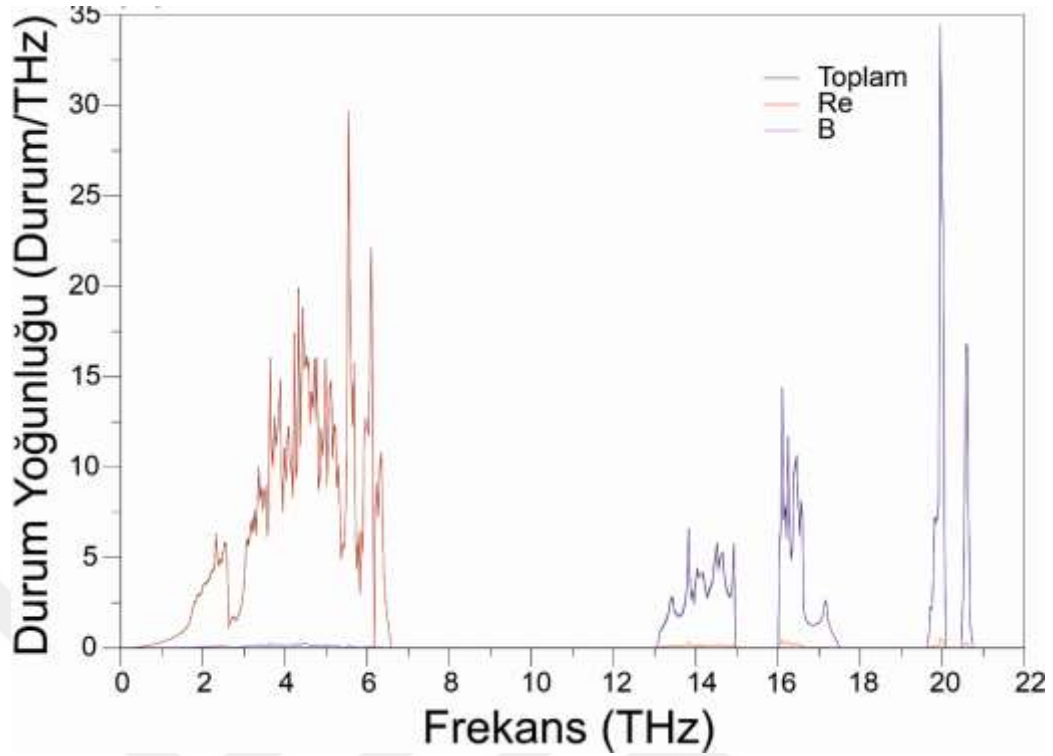
Şekil 4.6. Ru_7B_3 için fonon dağılım eğrileri



Şekil 4.7. Ru_7B_3 için hesaplanmış fonon DOS grafiği.



Şekil 4.8. Re_7B_3 için fonon dağılım eğrileri.

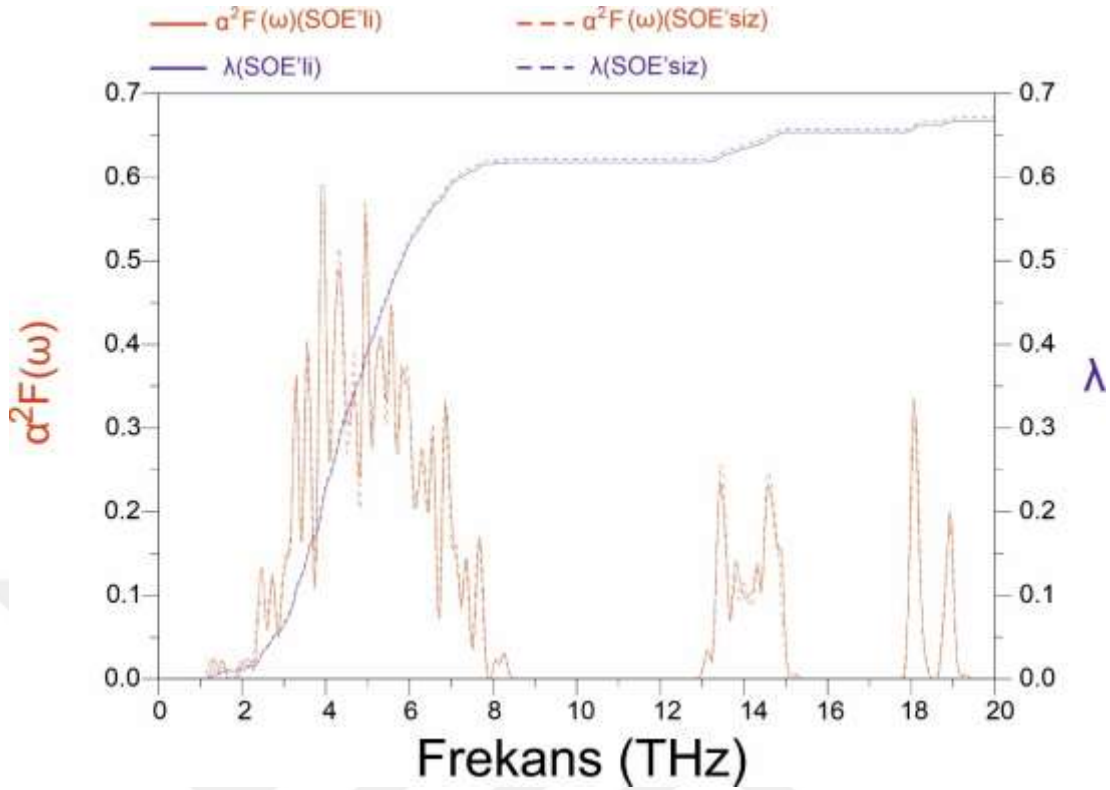


Şekil 4.9. Re_7B_3 için hesaplanmış fonon DOS grafiği.

4.7. Süperiletkenlik Özellikleri

4.7.1. T_7B_3 bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri

Ru_7B_3 'te süperiletkenlik geliştirmede en etkili elektronik orbitalleri ve fonon modlarını tanımlamak için, Şekil 4.8.'de bu NCS süperiletkeni için Eliashberg spektral fonksiyonunu ve ortalama elektron-fonon etkileşim parametresinin frekans bağımlılığı sunulmaktadır. SOE, Ru_7B_3 'ün Eliashberg spektral fonksiyonu üzerinde marjinal bir etki yapar. Sonuç olarak, λ değeri 0,6711'den 0,6673'e %1,0'dan daha az düşer. Bu çok küçük düşüş beklenir çünkü SOE, daha önce tartışıldığı gibi Ru_7B_3 'ün elektronik ve fonon özellikleri üzerinde marjinal bir etki yapar. Fonon DOS ve Eliashberg spektral fonksiyonunun bir karşılaştırması, Ru ile ilgili modların Ru_7B_3 'teki elektron fonon etkileşimine çok önemli bir katkı sağladığını ortaya koymaktadır. Özellikle, bu fonon modları λ 'nın neredeyse %92'sini oluştururken, kalan yüzdesi B ile ilgili fonon modları tarafından oluşturulmaktadır.

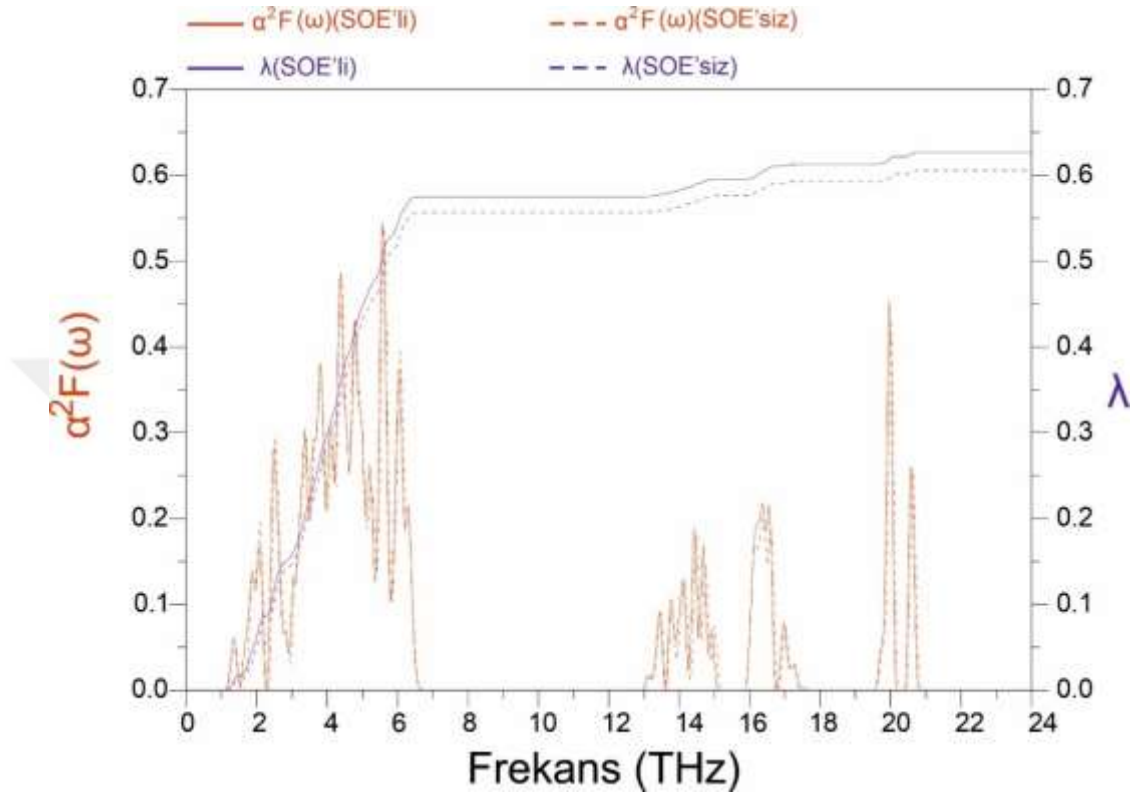


Şekil 4.10. Ru₇B₃ malzemesi için hesaplanmış $\alpha^2F(\omega)$ - λ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi. SOE'siz sonuçlar kesikli çizgilerle gösterilir.

Re₇B₃ için Eliashberg spektral fonksiyonu ve ortalama elektron-fonon etkileşim parametresinin frekans bağımlılığı Şekil 4.9.'da gösterilmektedir. Şekil 4.9., SOE'nin Re₇B₃'ün Eliashberg spektral fonksiyonu üzerinde Ru₇B₃'ünkinden biraz daha fazla etki yaptığını ortaya koymaktadır. Bu nedenle, SOE λ değerini 0,6058'den 0,6265'e yaklaşık %3,0 oranında artırır. Bu da, Ru atomuna kıyasla Re atomunun daha ağır kütlesi ile ilişkilendirilebilir.

Re₇B₃ için fonon DOS ve Eliashberg spektral fonksiyonunun karşılaştırılması, Re ile ilgili modların λ 'ya yaklaşık %92 katkıda bulunduğunu, B ile ilgili fonon modlarının ise λ 'nın %8'ini sunduğunu gösterir. Her iki NCS süperiletkeni için, B ile ilgili fonon modlarından çok küçük katkı, integral formülünde $1/\omega$ faktörü ile açıklanabilir (bkz. Denklem 2.94). Öte yandan, her iki NCS süperiletkeni için, Ru(Re)'nin güçlü titreşimlerinin, Ru(Re) d elektronlarının Fermi seviyesinde önemli ölçüde mevcudiyeti nedeniyle güçlü elektron-fonon etkileşimi meydana getirmesi beklenebilir. Yukarıdaki tartışmadan, her iki NCS'de elektronların fonon saçılmasının, normal durumdan

süperiletken duruma geçişte ana rolü oynadığı vurgulanabilir. Sonuç olarak, hem Ru_7B_3 hem de Re_7B_3 'ün fonon aracılı süper iletkenler olarak zayıf bir elektron-fonon etkileşme kuvveti olarak sınıflandırılabilceği sonucuna varabilir.



Şekil 4.11. Re_7B_3 malzemesi için hesaplanmış $\alpha^2 F(\omega)$ - λ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi. SOE'siz sonuçlar kesikli çizgilerle gösterilir.

Her iki NCS süperiletkeninde süperiletkenlik ile ilişkili fiziksel niceliklerin [$N(E_F)$, ω_{ln} , λ ve T_c] hesaplanan değerleri Tablo 4.5.'te sunulmuştur. Ru_7B_3 'ün hesaplanan $N(E_F)$ değeri, özgül ısı ölçüm sonuçlarından elde edilen 17 Durum/eV deneysel değeri ile mükemmel uyum sağlarken [93], λ değeri 0,48'lik deneysel değer [93] ile karşılaştırılabilir. Ayrıca, her iki NCS süperiletkeninin T_c değerleri, deneysel hata sınırındaki deneysel değerleriyle karşılaştırılabilir [89-94,96]. Son olarak, Ru_7B_3 ve Re_7B_3 arasında süperiletkenlik açısından bir karşılaştırma yapılabilir. Bu bileşikler için T_c 'yi belirleyen üç fiziksel nicelik olduğu iyi bilinmektedir: Fermi seviyesindeki elektronik DOS $N(E_F)$, logaritmik ortalama frekans ω ve λ 'nın gücü. Elektronik yapı ile ilgili olarak, Fermi seviyesindeki yüksek elektronik DOS süperiletkenliğe uygundur. Ancak, Ru_7B_3 'ün $N(E_F)$ değeri Re_7B_3 'ün değerinden %63 daha yüksek

olmasına rağmen, λ değerleri birbirinden sadece %7 farklıdır. $N(E_F)$ değerlerindeki ile karşılaştırıldığında λ değerlerindeki bu çok küçük fark, yumuşak fonon modu süperiletkenlik için de avantajlı olduğundan, ω değerlerinde yaklaşık %17'lik önemli bir farklılığa bağlanabilir. Yumuşak bir fonon modu, Re_7B_3 için daha küçük bir ω_{ln} değerine yol açarken, λ değerinde bir artışa neden olur. Bu nedenle, Re_7B_3 'ün λ değeri Re_7B_3 'ünkine daha yakın hale gelir. Sonuçta, Ru_7B_3 için biraz daha büyük bir λ değeri, T_c değerini Re_7B_3 'ünkünden 1,3 K daha yüksek yapar.

Tablo 4.5. T_7B_3 (T = Ru and Re) malzemesi için hesaplanmış süperiletkenlik değerleri ve daha önceki sonuçlarla kıyaslanması

Metot	$N(E_F)$ (Durum/eV)	ω_{ln} (K)	λ	T_c (K)
Ru_7B_3 (SOE'li)	17,778	231,65	0,6673	3,79
Ru_7B_3 (SOE'siz)	17,781	230,60	0,6711	4,34
Deneyisel [89]				3,38
Deneyisel [92]				2,8
Deneyisel [93]	17,0		0,48	3,3
Deneyisel [96]				3,2
FP-LMTO [93]	20,988			
Re_7B_3 (SOE'li)	10,885	197,32	0,6265	2,51
Re_7B_3 (SOE'siz)	10,727	199,95	0,6058	2,2
Deneyisel [89]				3,08
Deneyisel [91]				3,1
Deneyisel [90]				3,3
Deneyisel [94]				3,3

BÖLÜM 5. Mo₃P MALZEMESİNİN HESAPLANMA SONUÇLARI

5.1. Giriş

Kristalli molibden fosfitleri (Mo₃P), birim hücre başına $I\bar{4}2m$ (No. 121) uzay grubu ve $Z = 8$ formül birimi ile tetragonal α -V₃S-tipi yapıda kristalleşir. Geçiş metali açısından zengin fosfitler, aşınmaya dayanıklı oldukları ve yüksek sıcaklıklarda kararlı oldukları için teknolojiye kullanılmaktadır. Teorik olarak, 1954'te Mo₃P ilk olarak Matthias ve arkadaşları tarafından değerlik elektron sayılarına dayalı olarak ikili metal fosfitler arasında en üst T_c değeri 7 K olan bir süperiletken olarak rapor edildi [102,103]. 1965 yılında Blaugher ve arkadaşları Mo₃P'nin süperiletkenliğini deneysel olarak $T_c = 5,1$ K ile bildirdiler. 2019'da, Shang ve çalışma arkadaşları, merkezi simetrik olmayan hafif korelasyonlu elektron bileşiği Mo₃P'nin süperiletken durum özelliklerini araştırdı [102,103]. Bulk ve yerel prob ölçümlerine dayanarak, bunun $T_c = 5,5$ K ve düğümsüz tam boşluklu süperiletken durumlara sahip bir tip-II süperiletken olduğu sonucuna vardılar. Bu, Mo₃P'deki dalga eşleştirme durumunun spin-tekli s-dalga eşleştirmesi olduğunu gösterir. Ayrıca, müon-spin gevşeme ölçümlerine (μ RS) dayalı olarak, Mo₃P, zaman-ters simetrinin (TRS) korunduğunu gösterir. Bu, spin-tekli cooper dalga çiftleşme durumunu onaylar. Ayrıca teorik yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı olarak bant yapısı onlar tarafından hesaplanmış ve ASOE'nin neden olduğu bölünmenin küçük olduğunu göstermiştir. Aynı yıl ve bu deneysel çalışmayı takiben, Yang ve çalışma arkadaşları Mo₃P'nin süperiletkenlik özelliklerini de deneysel olarak araştırdılar ve bunun $T_c = 5,6$ K ile düğümsüz, tamamen boşluklu bir çok bantlı tip-II süperiletken olduğunu ve süperiletkenliğinin tanımlanabileceğini zayıf bağlantı sınırında BCS teorisi ile gösterdiler [102,103].

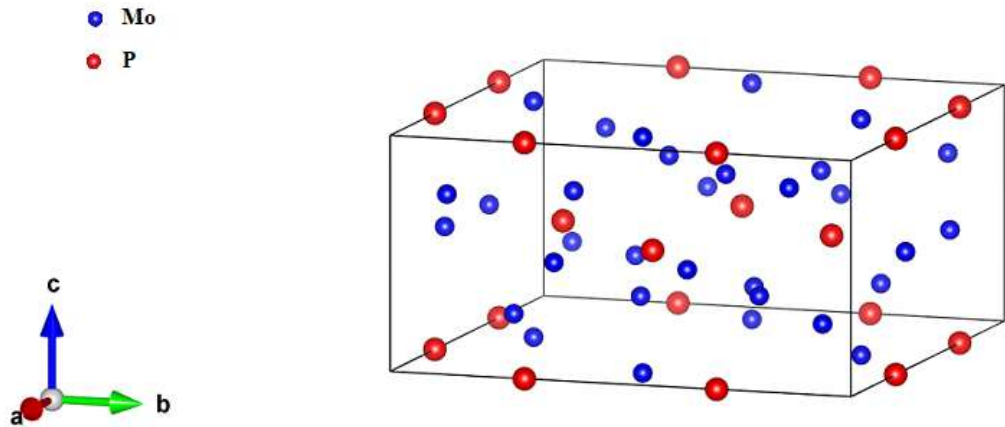
5.2. Yöntem

Hesaplama yöntemi, Bölüm 3.2.'de ayrıntılı olarak tartışılmaktadır. Mo_3P için, hesaplanan sonuçlar için kullanılan k-noktaları ve q-noktaları aşağıdaki gibidir: İncelenen bileşik için toplam enerji hesaplamaları ($6 \times 6 \times 6$) bir k-noktası kafesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elektronik ve Fermi yüzey hesaplamaları için daha yoğun ($24 \times 24 \times 24$) bir k-noktası kafesi benimsenmiştir.

Fonon hesaplamaları için, Brillouin bölgesinin indirgenemez segmentinde ($3 \times 3 \times 3$) q-nokta ağı karşılık gelen altı dinamik matris hesaplandı. Ayrıca, T_c 'nin hesaplanması için ortalama 0,13 değeri kullanılır.

5.3. Yapısal Hesaplamalar

Mo_3P bileşiği $I\bar{4}2m$ (No. 121) uzay grubu ile Cisim Merkezli Tetragonal-BCT merkezi-simetrik olmayan $\alpha\text{-V}_3\text{S}$ -tipi kristal yapıda kristalleşir. Şekil 5.1., Mo_3P bileşiğinin $\alpha\text{-V}_3\text{S}$ -tipi kristal yapısını göstermektedir. İlkel birim hücrede sekiz birim formül içerir. Atomların Wyckoff pozisyonları $\text{Mo1}(8i)(x_{\text{Mo1}}, x_{\text{Mo1}}, z_{\text{Mo1}})$, $\text{Mo2}(8i)(x_{\text{Mo2}}, x_{\text{Mo2}}, z_{\text{Mo2}})$, $\text{Mo3}(8g)(x_{\text{Mo3}}, 0, 0,5)$ ve $\text{P}(8f)(x_p, 0, 0)$ olarak belirlenmiştir. Böylece bu yapı iki kristal parametresi (a ve c) ve altı parametreden ($x_{\text{Mo1}}, z_{\text{Mo1}}, x_{\text{Mo2}}, z_{\text{Mo2}}, x_{\text{Mo3}}, z_p$) oluşur. Başlangıç olarak, toplam enerjinin ve atomlara etki eden kuvvetlerin minimum koşulları altında bu NCS süperiletkeni için yapısal optimizasyon hesaplamalarını gerçekleştirdik. Daha sonra Murnaghan durum denklemi ile kristal hacminin farklı değerleri için kristal toplam enerjisi minimize edilerek bulk modülü (B) ve basınç türevi B' değerleri elde edilmiştir. Tablo 5.1., Mo_3P için hesaplanan teorik yapısal parametre değerlerini ve eşdeğer önceki deneysel [1,2] değerleri göstermektedir. Tahmini yapısal sonuçlar, önceki deneysel hesaplamaların sonuçlarıyla uyumludur[1,2]. Elektron-fonon etkileşimini çeşitli şekillerde etkileyebilecek bazı mesafeler de tahmin edildi. Fosfor ve molibden atomları arasındaki mesafe $d_{\text{Mo-P}}$; molibden atomları arasındaki mesafe $d_{\text{Mo-Mo}}$ değerleride hesaplandı.



Şekil 5.1. Mo_3P bileşiğinin merkezi-simetrik olmayan $\alpha\text{-V}_3\text{S}$ -tipi kristal yapısı. Bu kristal yapıda tersinir merkezi, atomların x, y ve z eksenleri boyunca düzenlenmesiyle yok edilir. kırmızı topu :P, mavi topu: Mo)

Tablo 5.1. Merkezi simetrik olmayan süperiletkenler Mo_3P için örgü sabitlerinin (a, c), iç koordinatların ($x_{\text{Mo}1}$, $z_{\text{Mo}1}$, $x_{\text{Mo}2}$, $z_{\text{Mo}2}$, $x_{\text{Mo}3}$ ve z_{P}), bulk modülü (B) ve basınç türevinin (B') hesaplanan değerleri. Mevcut deneysel ve teorik sonuçlar da karşılaştırma için

	a (Å)	c (Å)	($x_{\text{Mo}1}$, $z_{\text{Mo}1}$)	($x_{\text{Mo}2}$, $z_{\text{Mo}2}$)	$x_{\text{Mo}3}$	x_{P}	B(GPa)	B'
Mo_3P	9,8479	4,8531	(0,0924;0,2686)	(0,2987;0,2987)	0,3553	0,2914	282.6	4,48
Deneysel [102]	9,7909	4,8261	(0,0929;0,2657)	(0,1219;0,2657)	0,3554	0,2924		
Deneysel [103]	9,8084	4,714						

5.3.1. Bağ hesaplamaları

Tahmin edilen a ve c değerleri, Tablo 5.1.'de gösterildiği gibi önceki deneysel sonuçlarla uyumludur. Ayrıca Tablo 5.1.'de gösterildiği gibi iç parametrenin (z) değeri deneysel sonuçlara karşılık gelir. Özellikle yapısal özellikler açısından en büyük yanlışlık yüzde 0,6 civarındadır. İç parametrenin yaklaşık yüzde 1,2'lik bir hata payı vardır. Deneysel veriler ve hesap sonuçlar arasındaki bu uyum, yapısal hesaplamalarımızın doğruluğunu göstermektedir. Fosfor atomlarının en yakın sekiz Mo komşusu vardır. Tüm Mo–P bağ mesafeleri 2,43 ila 2,5 Å arasında değişir. En yakın Mo-P atomları arası mesafe Tablo 5.2.'den görüldüğü gibi 2,43 Å olarak bulundu. Bu mesafe Mo ($R^{\text{Mo}} = 1,45 \text{ Å}$) ve P ($R^{\text{P}} = 1,06 \text{ Å}$) atomlarının toplam kovalent yarıçapından daha küçüktür. Mo_3P malzemesi için en yakın Mo-Mo atomları arasındaki mesafe 2,58 Å ve en uzak Mo-Mo atomları arasındaki mesafe 2,78 Å olarak

bulundu. Bu değer cisim merkezli kübik (bcc) yapıdaki Mo metalinin değerinden 2,9 Å daha küçüktür. Bu sebepten dolayı Mo₃P malzemesinde güçlü Mo-Mo metalik bağ vardır.

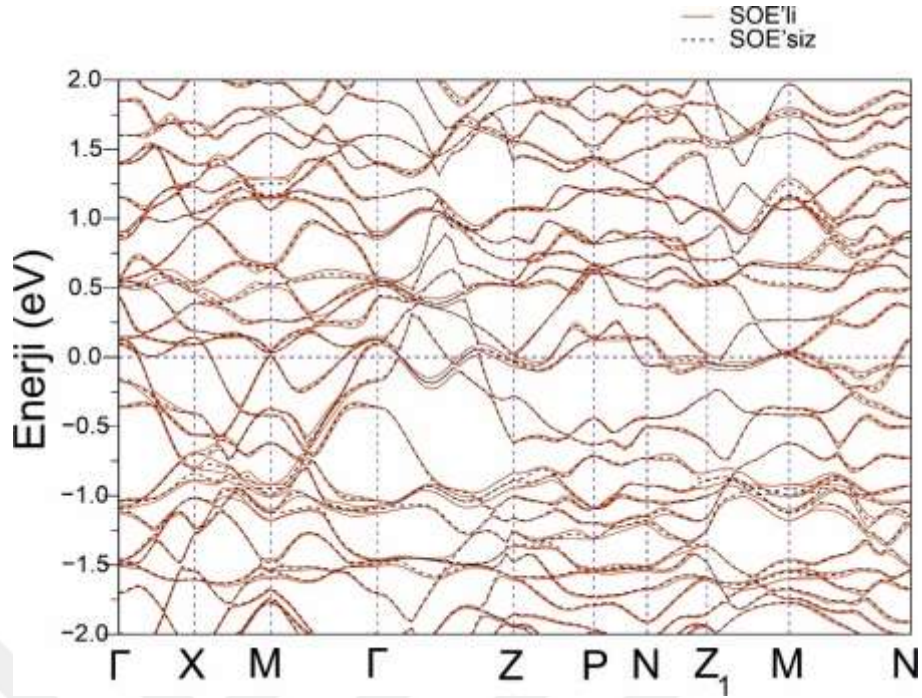
Tablo 5.2. Mo-P ve Mo-Mo bağ mesafeleri

d (Å)	Mo1-Mo1	Mo1-Mo2	Mo2-Mo2	Mo2-Mo3	Mo3-Mo3	Mo1-P	Mo2-P	Mo3-P
Bu alıřma	2,58	2,86	2,78	2,76	2,84	2,413	2,447	2,508

5.4. Elektronik Yapı

5.4.1. Elektronik bant yapısı

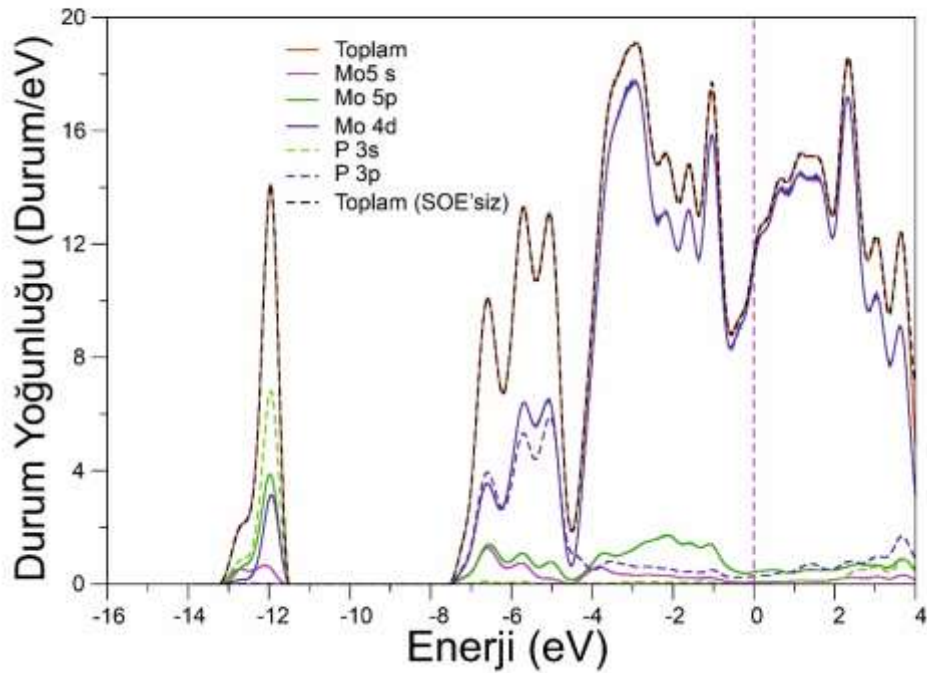
SOE'nin varlığında ve yokluğunda, şekil 5.2., yüksek simetri yönü boyunca Mo₃P bileşiği için tahmini elektronik bant yapısını gösterir. Sıfıra ayarlanmış Fermi enerji seviyesi yatay kesikli çizgi ile gösterilir. Fermi seviyesindeki bant yapısının incelenmesi çok önemlidir, çünkü Fermi seviyesine yakın elektronlar süperiletkenlik için gereklidir. şekil 5.2.'ye göre, Mo₃P malzemesi  boyutlu metaldir; en az bir bant Fermi seviyesi kesmektedir. Elektronik bant yapısından da görülebileceği gibi, SOE'li ve SOE'siz hesaplamalararasındaki fark küçüktür.



Şekil 5.2. Tetragonal örgünün birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca spin-orbit etkileşim (SOE) olan ve olmayan Mo₃P malzemesinin hesaplanan elektronik bant yapısı. Enerji ölçeği, Fermi düzeyi $E_F = 0$ 'a göre tanımlanır.

5.4.2. Elektronik DOS

Mo₃P bileşiği için tahmin edilen elektronik DOS, Şekil 5.3.'te gösterilmektedir. Değerlik bandı yaklaşık -16 eV değerine kadar uzanmaktadır. DOS -13,2 eV'den -11,5 eV'e kadar bir bölgeye, -7,6 eV'den -4,5 eV'e kadar ikinci bir bölgeye, -4,5 eV'den Fermi seviyesine kadar üçüncü bir başka bölgeye ayrılmaktadır. İlk bölgeye P 3s orbitalinden büyük katkı gelirken Mo 5s, Mo 5p, Mo 4d ve P 3p durumlarının katkıları küçüktür. -7,6 eV ile -4,5 eV arasında, enerji bantları çoğunlukla Mo 4d ve P 3p orbitallerinin hibridizasyonu ile oluşturulur. Böylece Mo ve P atomları arasında kovalent bir etkileşim vardır. Üçüncü kısma ise Mo 4d orbitalinden çok büyük bir katkı gelmektedir. $N(E_F)$ değerleri SOE ile 11,7118 Durum/eV olarak hesaplanmaktadır. SOE'siz hesaplanan değer 11,6934 Durum/eV'dir, bu da SOE'li değere çok yakındır. $N(E_F)$ 'ye gelen katkıların oranı P atomları için %3 iken Mo atomları için %97 olarak hesaplanmıştır. Özel olarak %93 Mo 4d kabuğu katkıda bulunmaktadır.



Şekil 5.3. Mo₃P için elektronik DOS

5.5. Elastik ve Mekanik Özellikleri

Süperiletkenlerin ikinci dereceden elastik sabitleri, süperiletkenlerin teorik olarak incelenmesi için önemlidir ve pratik uygulamalarının temelini oluşturur. BCS teorisinde, süperiletken bir durumun oluşumu elektron-fonon etkileşimi tarafından yönetilir. Uzun dalga boyu fonon spektrumu, malzemenin elastik sabitleri ile hemen hemen ilişkili olduğundan, süperiletkenlik özelliklerinin elastik özelliklerine bağlı olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak süperiletken malzemelerin elastik özelliklerinin araştırılması ve tartışılması zorunludur. Bu çalışmada, termo_{pw} kodunda uygulanan zor-zorlanma metodu kullanılarak elastik sabit hesaplamalar yapılmıştır: kristal örgü üzerine bir dizi küçük gerinim uygulanır ve ardından atomları içeren örgü, karşılık gelen değeri elde etmek için tamamen gevşetilir. İkinci-derece elastik sabitler, elde edilen zor-zorlanma ilişkilerinden türetilir. Tetragonal örgü simetrisi elastik sabitini altı bağımsız elastik sabite düşürür. Mo₃P bileşiği için hesaplanan tam elastik sabitler seti Tablo 5.3.'te verilmiştir. Bu bileşikler için herhangi bir deneysel veri

olmadığından Tablo 5.3.'e göre pozitifdir. Son olarak, bir tetragonal sistem için mekanik kararlılık kriterleri Tablo 2.2.'de verilmektedir:

Açıkça, Tablo 5.3.'te hesaplanan elastik sabit değerlerinden, Tablo 2.2.'deki kriterlerin tümü, Mo₃P süperiletkeni için karşılanır ve sıfır basınçta mekanik kararlılıklarını gösterir.

Tahmini tek-kristal elastik sabitler, polikristal malzeme için bulk modülü (B), shear modülü (G), Young modülü (E) ve Poisson oranı (σ) elde etmek için kullanılabilir. Egzotik olarak, polikristal modülün hesaplanması Voigt (V) ve Reuss (R) yöntemleri kullanılarak yapılır. Voigt yöntemi, bir polikristal boyunca tek tip bir gerinim olduğunu varsayar;

Reuss yöntemi, bir polikristal boyunca düzgün bir stresi dikkate alır ve (2.18-2.23) denklemleri ile bulk modülü ve shear modülü sağlar. Young modülünün (E) değerleri ve Poisson oranı (σ), Hill değerlerinden Denklemler (2.33-2.36)'ya göre hesaplanabilir: SOE içeren elastik modüllerin hesaplanan değerleri Tablo 5.4.'te listelenmiştir. Çalıştığımız bileşik iki sebepten dolayı esnektir: Birincisi; $\frac{B_H}{G_H}$ oranı, Pugh kriterleri (1,75) tarafından belirlenen kritik değerden daha büyüktür. İkincisi; hesaplanan Poisson oranı kritik değerden (0,26) daha büyüktür.

Tablo 5.3. Merkezi-simetrik olmayan süperiletkenler Mo₃P için ikinci dereceden elastik sabitlerin hesaplanan değerleri.

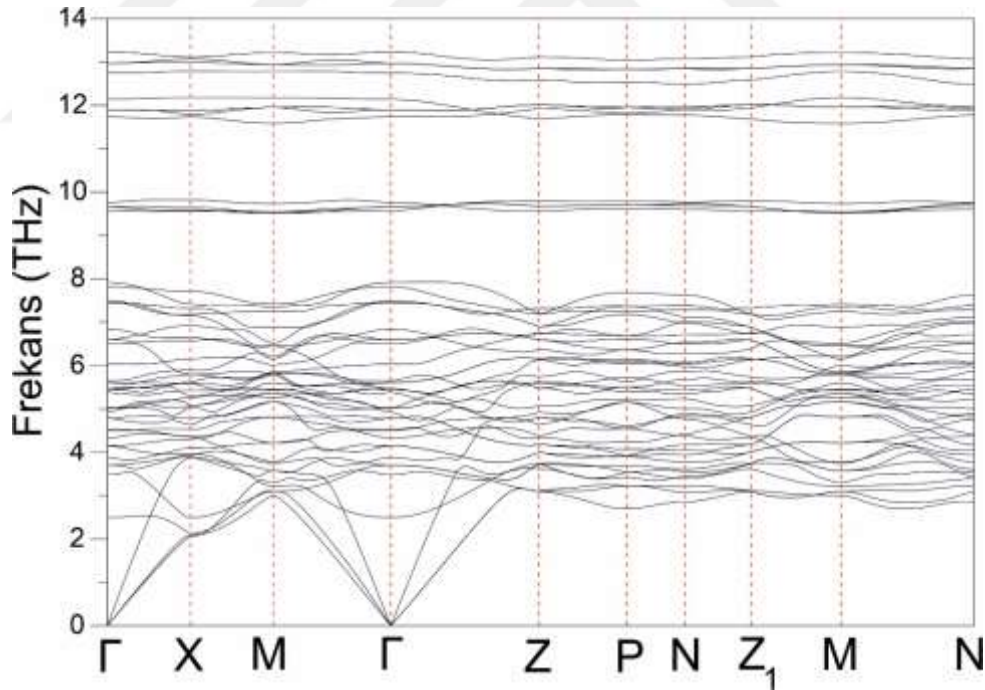
Metot	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₃₃ (GPa)	C ₄₄ (GPa)	C ₆₆ (GPa)
SOE'li	407,63	231,14	203,03	441,80	138,38

Tablo 5.4. Mo₃P malzemesi için hesaplanmış elastik modüller.

Metot	B _V	B _R	B _H	G _V	G _R	G _H	E	$\frac{B_H}{G_H}$	σ
SOE'li	281,27	281,26	281,27	111,37	108,96	110,17	292,33	2,553	0,327

5.6. Fonon ve Elektron-Fonon Etkileşim Özellikleri

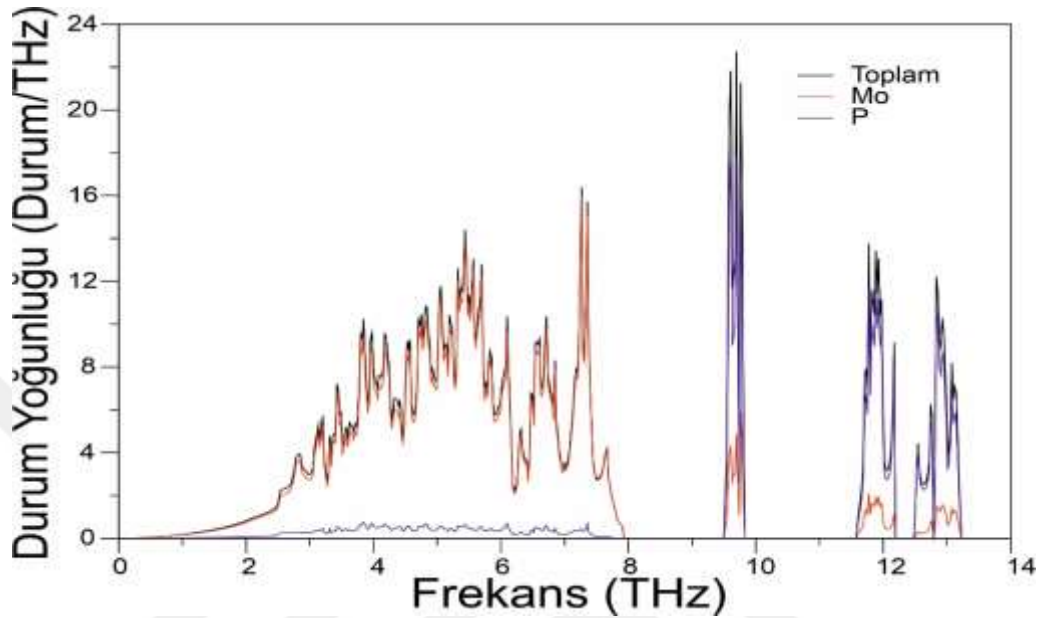
Bu malzemenin süperiletkenlik özelliklerini BCS teorisine göre incelemek için bu malzemenin fonon özellikleri araştırılmalıdır. Kapsamlı bir elektron-fonon etkileşim parametresini hesaplamak için değerlendirilmesi gereken en önemli özelliklerden biri titreşim özellikleridir. Bu nedenle bu malzemenin fonon spektrumu, fonon durum yoğunluğu, Eliashberg spektrum fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresi incelenmiştir. Şekil 5.4., Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönü boyunca hesaplanan fonon dağılım eğrilerini göstermektedir. Bu malzeme, Cisim Merkezli Tetragonal yapıda dinamik olarak kararlıdır çünkü tüm fonon modları pozitif frekanslara sahiptir. Mo_3P malzemesi her bir birim hücresinde otuz iki atom içerdiğinden toplamda doksan altı fonon modu varmış. Doksan ikisi optik modlar ve üçü akustik modlardır. Fonon dağılım diyagramı 1,6; 1,9 ve 0,2'lik üç fonon band boşlukları ile dört bölgeye ayrılmıştır. Bu boşluklara iki atom türünün farklı kütleleri neden olur.



Şekil 5.4. Mo_3P için fonon dağılım eğrileri.

Şekil 5.5., fonon durum yoğunluk eğrisini göstermektedir. Mo atomları, akustik ve optik fonon modlarının 0 ila 8 THz alanındaki fonon durum yoğunluğuna katkısından sorumludur. P atomunun bu bölgedeki katkısı o kadar küçüktür ki gözden kaçabilir. P

atomu, 8,0 ila 13,3 THz aralığında fonon durum yoğunluğuna en fazla katkıyı sağlar. Mo atomu P atomlarından daha ağır olduğu için durum budur.

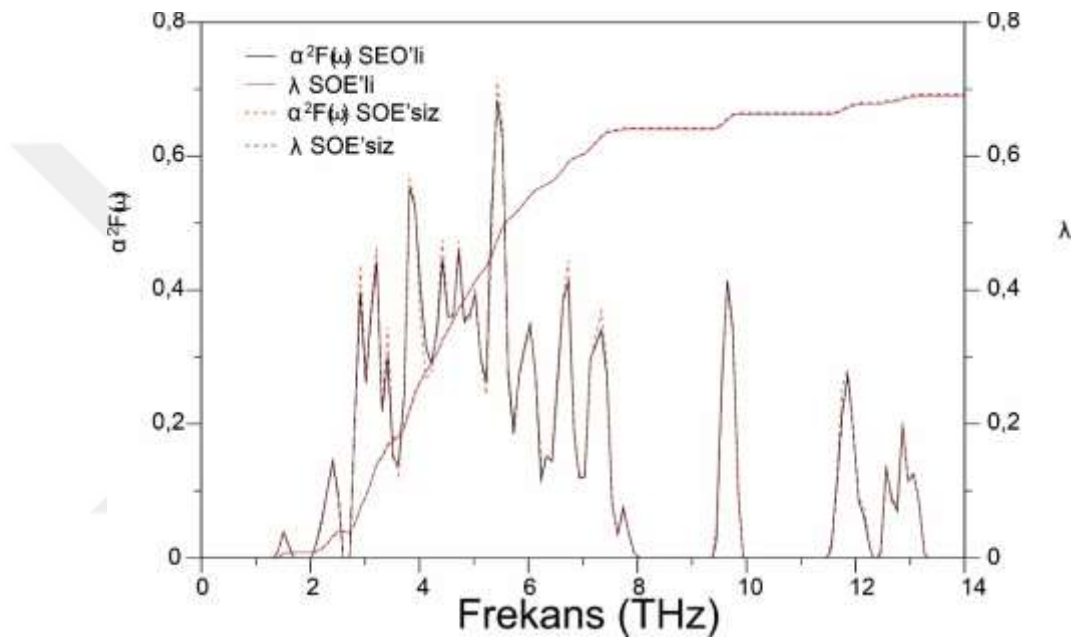


Şekil 5.5. Mo₃P için hesaplanmış fonon DOS grafiği.

Şekil 5.6., frekansa göre Mo₃P için Eliashberg Spektral fonksiyon grafiğini ve ayrıca elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansa göre değişimini gösterir. SOE, Mo₃P malzemesinin Eliashberg spektral fonksiyonu üzerinde küçük bir etki yapar. Sonuç olarak, λ değeri 0,6901'den 0,6928'e %1,0'dan daha az artırır. Bu çok küçük artış beklenir, çünkü SOE, daha önce tartışıldığı gibi Mo₃P malzemesinin elektronik ve fonon özellikleri üzerinde küçük bir etki yapıyor. Fonon DOS ve Eliashberg spektral fonksiyonunun bir karşılaştırması, Mo ile ilgili modların Mo₃P malzemesindeki elektron fonon etkileşimine çok önemli bir katkı sağladığını ortaya koymaktadır. Özellikle, bu fonon modları λ 'nın neredeyse %91'ini oluştururken, kalan yüzdesi P ile ilgili fonon modları tarafından oluşturulmaktadır.

Mo₃P malzemesi için hesaplanan teorik süperiletkenlik özellikleri Tablo 5.5.'te görülmektedir. Bu tablodan da görülebileceği gibi, SOE'nin dahil edilmesi ω_{ln} değerini yaklaşık % 0,2 azaltır (223,68'den 223,25 K'ye kadar). λ değeri 0,6928'den 0,6901'e düşürür, ve buna karşılık T_c 'nin değerini 5,785'den 5,707 K'ye değiştirir.

SOE'li olarak hesaplanan T_c değeri 5,707 K olup deneysel sonuç olan 5,5 K [67] ile mükemmel bir uyum içindedir. SOE ile, $N(E_F)$ ve λ değerleri sırasıyla artırılır ve azaltılır, ve bu nedenle γ değeri neredeyse değişmeden kalır. Son olarak, SOE dahil edildiğinde, T_c 'deki normalize edilmiş özgül ısı atlamasının değeri neredeyse değişmez. Her iki değer de BCS teorisi tarafından tahmin edilen zayıf birleştirme süperiletkenlik değerini aşmaktadır (1,43). Bu, Mo_3P 'de orta veya güçlü-birleştirme süperiletkenliğini göstermektedir.



Şekil 5.6. Mo_3P malzemesi için hesaplanmış $\alpha^2F(\omega)$ - λ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi

Tablo 5.5. Mo_3P 'de süperiletkenlikle ilgili fiziksel büyüklüklerin hesaplanan değerleri ve bunların mevcut deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.

Metot	$N(E_F)$ (Durum/eV)	ω_{ln} (K)	λ	T_c (K)	γ ($\frac{mJ}{mol.K^2}$)	$\frac{\Delta C}{\gamma T_c}$
SOE'li	11,7118	223,25	0,6901	5,707	11,6288	1,557
SOE'siz	11,6934	223,68	0,6928	5,785	11,6293	1,559
Deneysel [102]	8,8			5,5	10,3	1,44
Deneysel [103]				5,6		

BÖLÜM 6. Al₆Re MALZEMESİNİN HESAPLANMA SONUÇLARI

6.1. Giriş

Birçok tungsten alüminid ve molibden alüminid, merkezi simetrik olmayan bileşiklerdir, ancak fiziksel özellikleri bir şekilde oldukça benzer olmasına rağmen, 100-300 mK sıcaklığa kadar süperiletkenlik göstermezler. Matthias, alaşımlarda süperiletkenlik geçişlerinin uyarılması ile atom başına değerlik elektronlarının sayısı arasındaki ilişkiyi inceledi [104]. Onun kuralına göre, tek değerlik elektronlu bileşikler süperiletkenliğe daha elverişlidir. Spin-yörünge etkileşmesinin yüksek atom numarası ($\propto Z^2$) ile güçlü bir şekilde ilişkili olduğunu bilen Peets ve arkadaşları, süperiletkenlik özelliklerini ve bunların ters çevirme simetrisi ve elektron sayısı ile ilişkisini araştırmak için Re-Al sistemini seçtiler [104]. Bununla birlikte, sentezlenen Al-Re sistemi sentrosimetrikti. Neredeyse tip I süperiletken olan element süperiletkenlerinin aksine, çoğu bileşik süperiletken birkaç istisna dışında tip-II'dir. Peets ve iş arkadaşları Al₆Re'nin fiziksel özelliklerini araştırdılar ve manyetizasyon, ac-duyarlılık ve özgül ısının deneysel ölçümlerine dayanarak, bunun $T_c = 0.74K$ geçiş sıcaklığına sahip bir tip-I süperiletken olduğu sonucuna vardılar [104]. Al₆Re, keşfedilen en yeni tip-I bileşik süperiletkeni birleştirebilir.

Pek çok NCS'nin önemli bir özelliği, elektronik yapıda bant ters çevrilmesini indükleyen büyük ASOE etkisinin bir sonucu olarak süperiletkenin topolojik olduğunu gösteren topolojik olarak önemsiz olmayan yüzey durumlarının varlığıdır ve bu da önemsiz olmayan topolojik sistem için bir ipucu olarak kabul edilebilir. $T_c = 0,77$ 'de süperiletken hale gelen YbTPi yarı Heusler bileşiğine örnek verilebilir. Topolojik süperiletkenlerde (TSC), parçacıkları kendi antiparçacıkları olan Majorana fermiyonları, yığılma tam bir boşluk varken yüzeye sınırlıdır. Bu onları kuantum hesaplama için harika adaylar yapar. Birkaç topolojik malzeme tanımlandığından ve

hepsi tip-II süperiletken olduğundan, Al_6Re tip-I süperiletkendeki topolojik özellikleri araştırmak ilginç olurdu. Bu nedenle, Peets ve çalışma arkadaşları Al_6Re 'nin süperiletken durumu üzerinde topolojik olarak önemsiz olmayan bant özellikleri bulmaya çalıştılar [104]. Al_6Re 'nin tek kristalleri üzerindeki manyetotransport ölçümleri, önemsiz olmayan bant topolojisinin kanıtı olan topolojik olarak önemsiz anizotropik 3D (üç boyutlu) Fermi yüzeyini gösterir. Ancak Al_6Re 'nin topolojik olduğunu doğrulamak için daha fazla topolojik özellik çalışması yapılmalıdır.

6.2. Yöntem

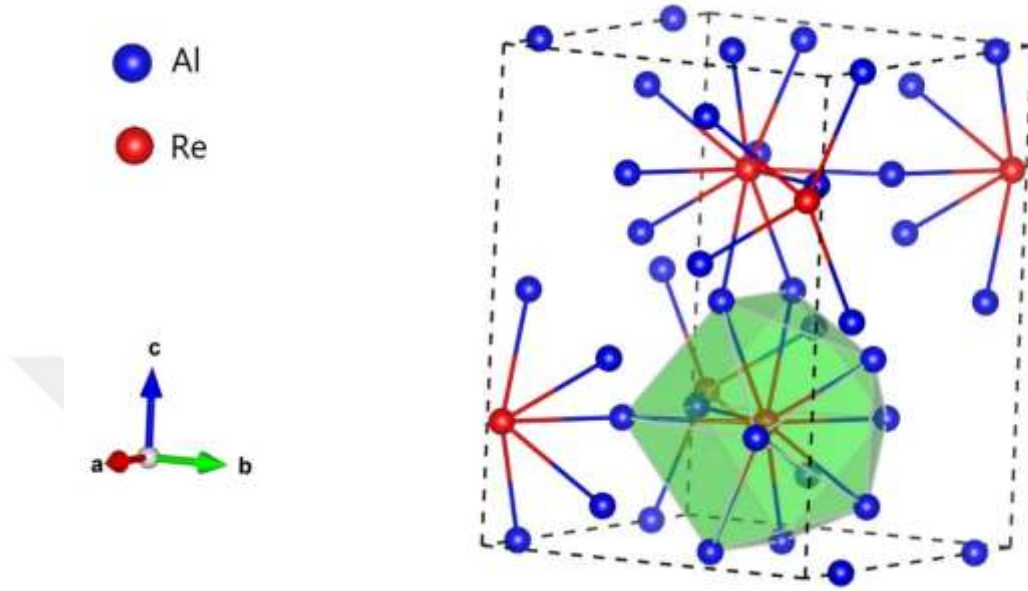
Hesaplama yöntemi, bölüm 3.2.'de ayrıntılı olarak tartışılmaktadır. Al_6Re için, hesaplanan sonuçlar için kullanılan k-noktaları ve q-noktaları aşağıdaki gibidir: İncelenen bileşik için toplam enerji hesaplamaları ($6 \times 6 \times 6$) bir k noktası kafesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elektronik ve Fermi yüzey hesaplamaları için daha yoğun ($24 \times 24 \times 24$) bir k-noktası kafesi benimsenmiştir.

Fonon hesaplamaları için, Brillouin bölgesinin indirgenemez segmentinde ($2 \times 2 \times 2$) q-nokta ağı karşılık gelen sekiz dinamik matris hesaplandı. Ayrıca, T_c 'nin hesaplanması için ortalama 0,13 değeri kullanılır.

6.3. Yapısal Hesaplamalar

Al_6Re 'nin cisim merkezli ortorombik fazı, uzay grubu C_{mcm} (No. 63) ile MnAl_6 -tipi kristal yapıyı benimser. Şekil 6.1. bu yapıyı göstermektedir. Atomlar, Al için Al1 (8e)(x, 0, 0), Al2 (4d)(0, y, z), Al3 (8g)(x, y, 0,25) ve Re (4c)(0, y, 0,25) Wyckoff konumlarını işgal eder, burada (x_{Al1} , y_{Al2} , z_{Al3} , y_{Al3} , ve y_{Re}) iç koordinatları gösterir. Böylece, bu yapı üç örgü parametresi, a, b ve c ve altı dahili yapısal parametre, (x_{Al1} , y_{Al2} , z_{Al3} , y_{Al3} , ve y_{Re}) tarafından oluşturulur. Her renyum atomunun on alüminyum komşusu vardır. Re atomları Al kafeslerinin merkezinde bulunur. Örgü parametrelerinin hesaplanan değerleri (a, b ve c), dahili serbest koordinatlar (x_{Al1} , y_{Al2} , z_{Al3} , y_{Al3} , ve y_{Re}), Bulk modülü (B) ve basınç türevi (B') ve bunların mevcut deneysel [104,105] sonuçlarla karşılaştırılması Tablo 6.1.'de sunulmaktadır. Genel olarak,

hesaplanan yapısal parametreler deneysel [104] değerleriyle uyumludur. Özellikle, her örgü parametresi deneysel değerinden %2'den daha az farklıdır.



Şekil 6.1. Al₆Re süperiletkeninin kristal yapısı.

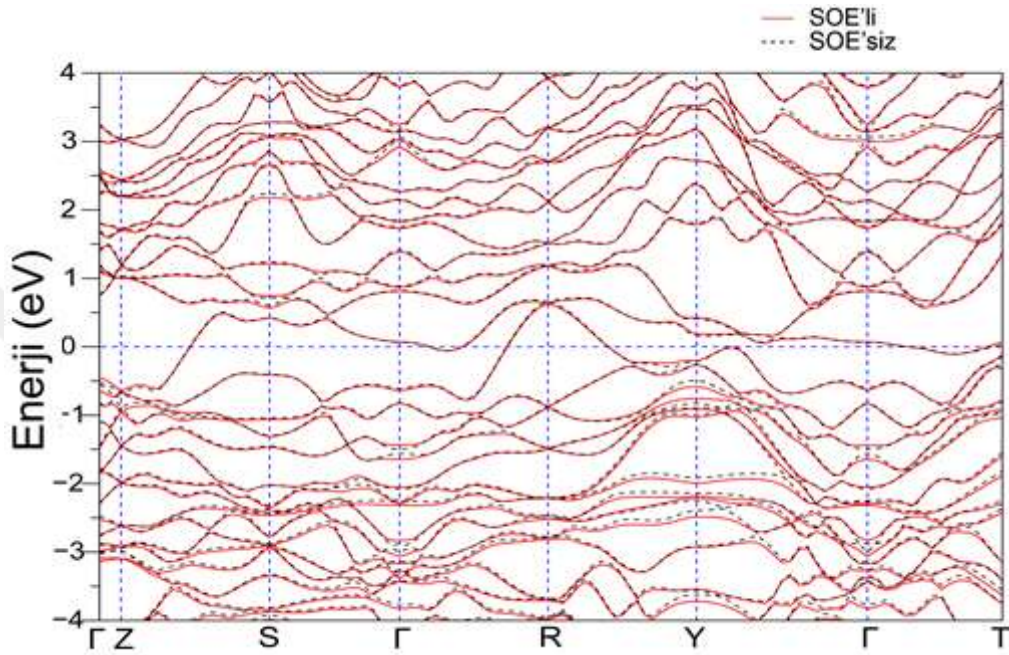
Tablo 6.1. Al₆Re süperiletken için örgü parametrelerinin (a, b ve c), bulk modülün (B), basınç türevinin (B') ve iç koordinatların hesaplanan değerleri, ve bunların önceki deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.

Al ₆ Re	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	x_{Al1}	y_{Al2}	z_{Al2}	x_{Al3}	y_{Al3}	y_{Re}	B(GPa)	B'
SOE'li	7,508	6,525	8,944	0,1759	0,321	0,120	0,320	0,180	0,044	120,8	3,82
SOE'siz	7,507	6,602	9,040								
Deneysel [104]	7,599	6,602	9,040								

6.4. Elektronik Yapı

Şekil 6.2., cisim merkezli ortonormal örgünün Brillouin bölgesindeki yüksek simetri yönleri boyunca SOE'li ve SOE'siz Al₆Re'nin hesaplanan elektronik bant yapısını gösterir. Hesaplanan bant yapısı, cisim merkezli ortonormal Al₆Re'nin üç boyutlu bir metal olduğunu ortaya koymaktadır, çünkü geniş dağılıma sahip birkaç bant, birkaç

simetri yönü boyunca Fermi seviyesini geçmektedir. Bu malzemedeki bağ, kovalent, metalik ve iyonik karakterler arasındaki etkileşim olarak kategorize edilebilir. Şekil 6.2.'ye göre, SOE, Al₆Re bileşiğinin elektronik bant yapısı üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahiptir

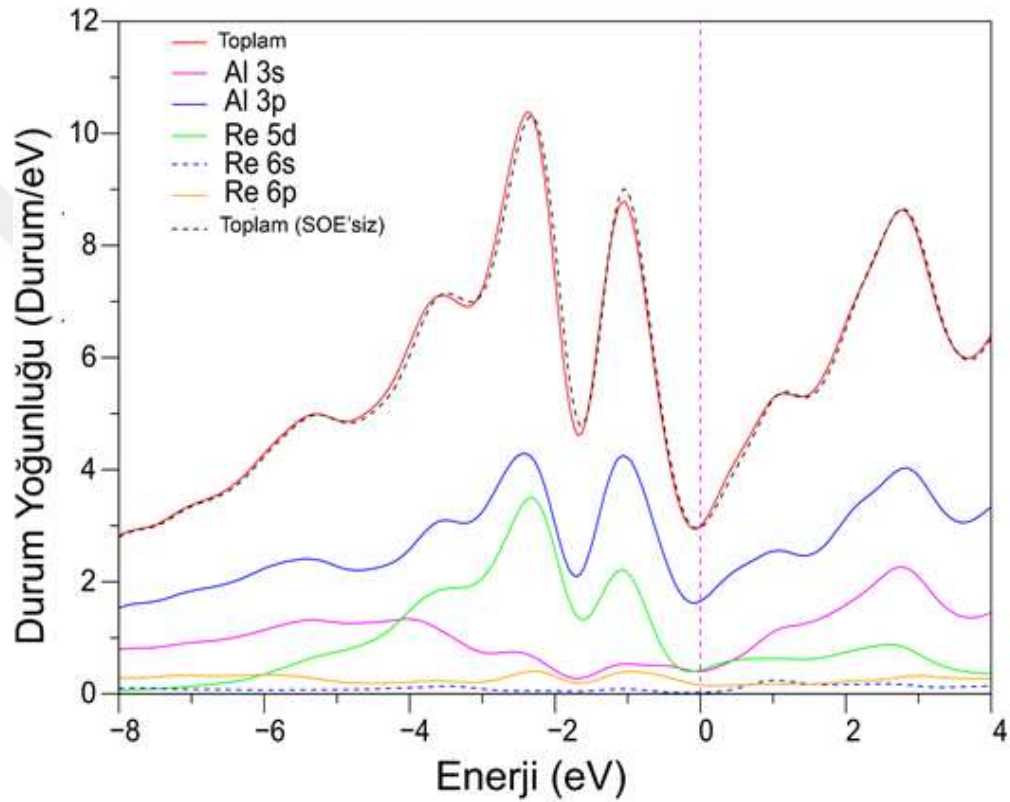


Şekil 6.2. Al₆Re süperiletkeninin Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı. Fermi enerjisi 0 eV'ye karşılık gelir.

Elektronik bantların karakterini anlamak için SOE olan ve olmayan durumların (DOS) toplam ve kısmi yoğunluğu Şekil 6.4.'te gösterilmektedir. Fermi enerji bölgesi, diğer elektronik durumlardan çok daha az katkı ile Al 3p durumlarının baskınlığını ortaya koymaktadır. Bu resim, cisim merkezli ortorombik Al₆Re'nin metalik doğasının esas olarak Al atomlarından kaynaklandığını gösterir. BCS teorisindeki Cooper çiftleri, Fermi düzeyine yakın enerjilere sahip elektronlar tarafından oluşturulduğundan, Fermi düzeyi civarındaki DOS ayrıntılı olarak incelenmelidir.

Fermi düzeyinde ($N(E_F)$) DOS, 2,99 Durum/eV değerine sahiptir. Al ve Re atomlarının $N(E_F)$ değerine katkıları sırasıyla 2 Durum/eV (%70) ve 0,9 Durum/eV'dir (%30). Özellikle, Al 3p durumları tek başına $N(E_F)$ değerine yaklaşık %57'ye kadar katkıda

bulunur. Bu büyük katkı, Al_6Re bileşiği için süperiletken durumun oluşumunda Al 3p elektronlarının ana rol oynadığını göstermektedir, çünkü $N(E_F)$ 'nin büyük değeri, daha önce bahsedilen McMillan-Hopfield ifadesine göre λ değerinde bir artışa yol açar. Bu ifade, $N(E_F)$ 'nin artan değeri ile λ 'nin değerinin lineer olarak arttığını açıkça ortaya koymaktadır. Böylece, Al atomlarının p elektronlarının Al_6Re 'nin süperiletken özellikleri için gerekli olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 6.3. Al_6Re için elektronik DOS

6.5 Elastik ve Mekanik Özellikleri

Cisim merkezli ortorombik Al_6Re malzemesinin mekanik performansı, aşınma direnci malzemesi olarak uygulama için önemli bir rol oynar. Bu nedenle, mekanik özelliklerini yorumlamak için elastik özelliklerini analiz etmek zorunludur. Bir ortorombik sistem için, C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} ve C_{66} olmak üzere dokuz bağımsız elastik sabit vardır. Genelleştirilmiş Hooke yasasına dayanan efektif zor-zorlanma yaklaşımı [60], bu dokuz bağımsız elastik sabiti hesaplamak için

kullanılmıştır. Hesaplanan değerleri Tablo 6.2.'de sunulmuştur. Maalesef elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilecek daha önceki deneysel değerler yoktur.

Tablo 6.2. Cisim merkezli ortorombik Al₆Re için dokuz bağımsız elastik sabitin hesaplanan değerleri. Tüm parametreler GPa birimlerindedir.

Metot	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₂	C ₂₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆
SOE'li	277,71	51,78	70,94	82,94	216,02	222,01	81,87	86,34	82,30

Hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitler değerleri Tablo 2.2.'de belirtilen kriterleri karşılamaktadır. Bu, Al₆Re bileşiğinin cisim merkezli ortorombik MnAl₆-tipi kristal yapısındaki mekanik kararlılığını ortaya koymaktadır.

Ayrıca, Bölüm 2.4'te bahsedilen yöntem ve Denklemler (2.60, 2.61) kullanılarak cisim merkezli ortorombik Al₆Re bileşiği için izotropik Bulk modülü B_{VRH} , shear modülü G_{VRH} , Young modülü E , B_H/G_H oranı ve Poisson oranının tahmini değerleri Tablo 6.3.'te sunulmuştur (SOE'li).

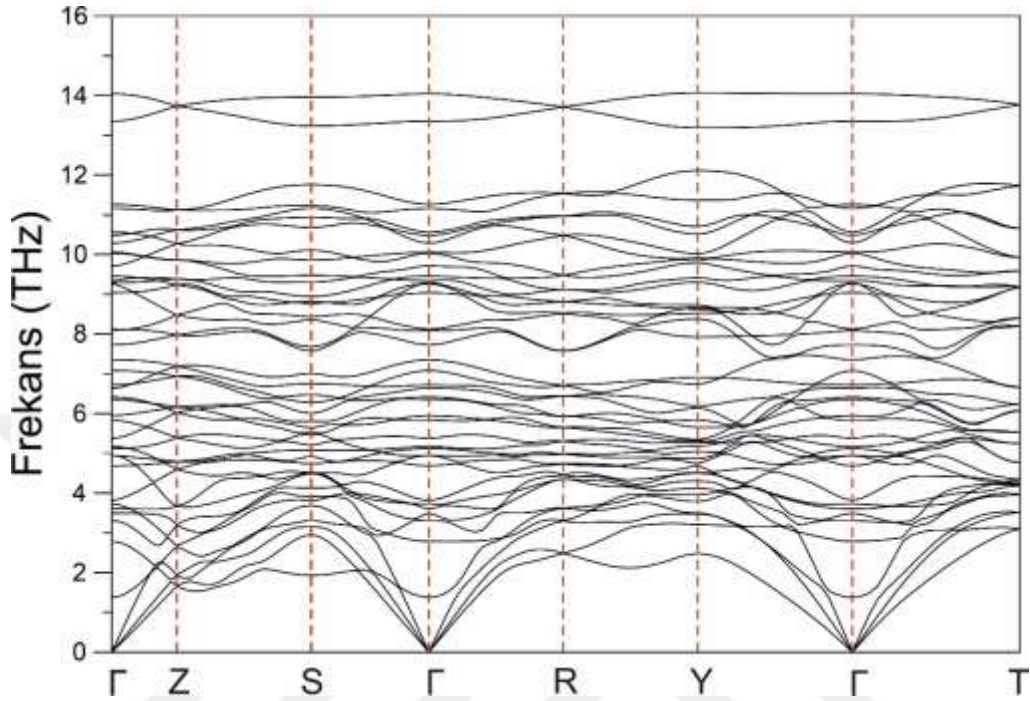
Tablo 6.3. Cisim merkezli ortorombik Al₆Re için Young modülü (E), sheare modülü (G_{VRH}), Bulk Modülü (B_{VRH}), B_H/G_H ve Poisson oranının hesaplanan değerleri

Metot	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	$\frac{B_H}{G_H}$	σ
SOE'li	129,15	128,95	129,05	86,36	84,96	85,66	210,42	2,553	0.228

6.6. Fonon ve Elektron-Fonon Etkileşim Özellikleri

Elektron-fonon etkileşimesinin tam olarak anlaşılması ve güvenilir bir şekilde hesaplanması, Brillouin bölgesi boyunca eksiksiz fonon spektrumunun bilgisini gerektirir. Böylece, örgümüzün ilk Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca Al₆Re bileşiğinin hesaplanan fonon spektrumu Şekil 6.4.'te gösterilmiştir. Cisim ortorombik Al₆Re'nin fonon spektrumunda hiçbir hayali fonon modu

bulunmamakta olup, bu bileşiğin MnAl_6 -tipi kristal yapısındaki dinamik kararlılığını ortaya koymaktadır.

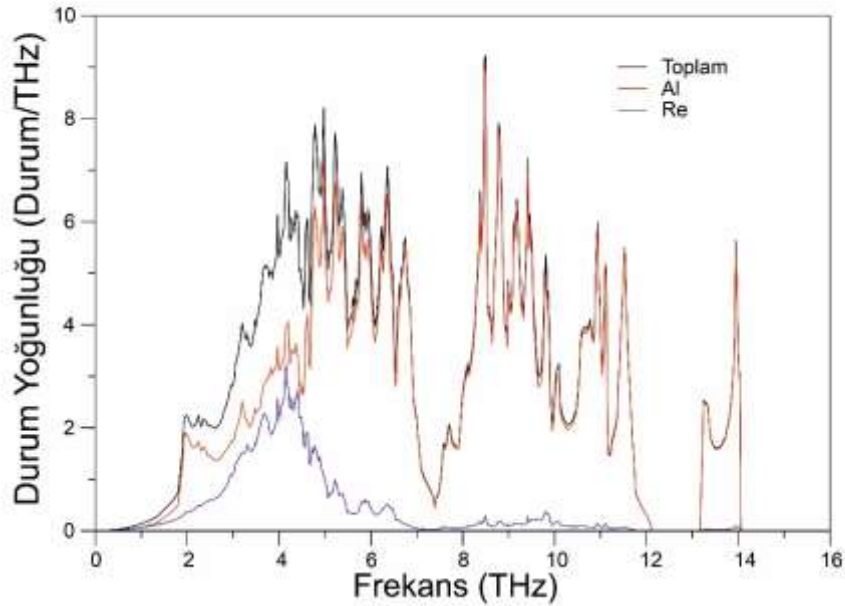


Şekil 6.4. Al_6Re için fonon dağılım eğrileri

Tüm fonon dallarının doğası, Şekil 6.5.'teki durumların toplam ve kısmi yoğunluğunun sunulmasıyla daha açık bir şekilde anlaşılabilir. Düşük frekans aralığında (0-4,5THz), DOS özelliklerine ana katkı çoğunlukla Al ve Re atomlarından gelir ve bu frekans aralığında bu atomlar arasında güçlü bir hibridizasyon gösterir. Al atom kütlesi Re atom kütlesinden daha hafif olmasına rağmen, ancak miktarı daha fazla olduğu için düşük frekans aralığına hakimdir. Frekans aralığında (4,5-7,4THz), Al atomlarının titreşimleri hakimdir. Alüminyum titreşimlerinin bu kadar düşük frekansları, bu hafif kütle atomu ile Re atomları arasında oldukça zayıf bağlanma kuvvetlerine işaret eder. Benzer şekilde (7,4-12,1 THz) yüksek frekans aralığı ve son iki optik fonon dalı için Al atomlarının titreşimleri çoğunlukla baskındır.

Düşük frekanslı fonon modları esas olarak Al atomlarının titreşimleri ile karakterize edildiğinden ve bunların p durumları Fermi seviyesindeki durumların yoğunluğuna hakim olduğundan, McMillan-Hopfield ifadesine göre (bkz. Denklem 3.1)), Al

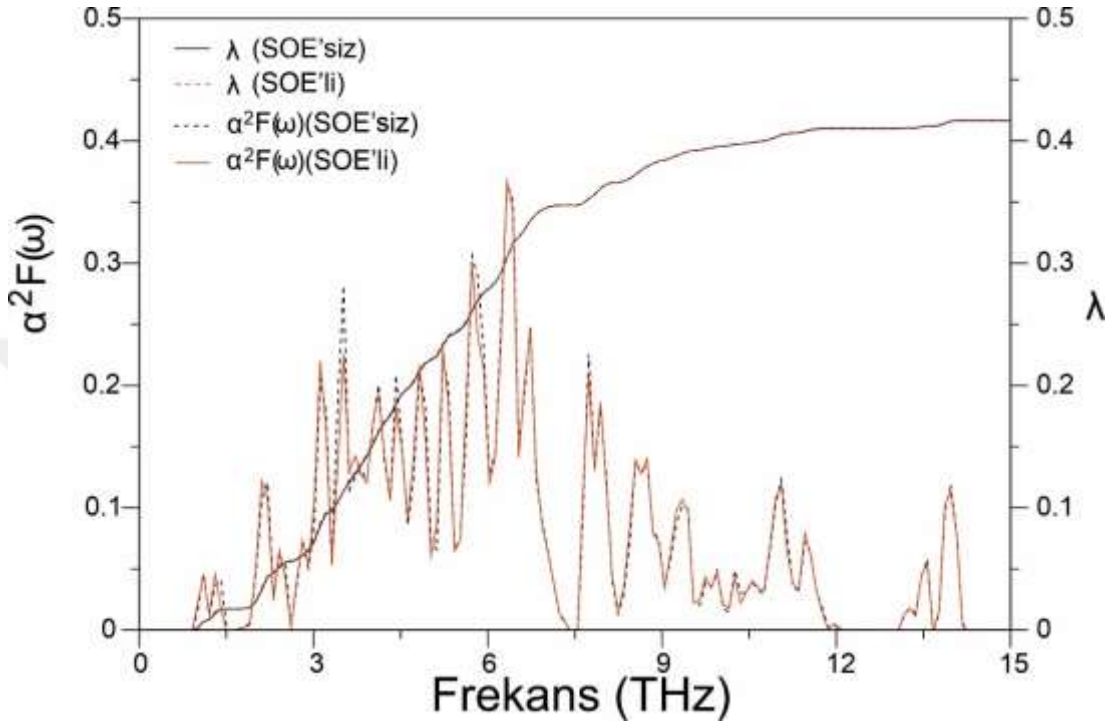
atomları ve onların d durumları Al_6Re malzemesi için normal durumdan süperiletken duruma geçişte önemli bir rol oynama potansiyeline sahiptir.



Şekil 6.5. Al_6Re için hesaplanmış fonon DOS grafiği.

Farklı iyonik hareket modlarının Fermi enerjisindeki elektronlarla etkileşime girdiği güçlerini incelemek için ve dolayısıyla Al_6Re 'nin süperiletken özelliklerini güçlü bir şekilde etkileme yeteneğine sahip olduklarından, Şekil 6.6.'da Eliashberg spektral fonksiyonu $\alpha^2F(\omega)$ 'yi ve ortalama elektron-fonon etkileşme parametresinin frekans değişimini sunuldu. Ortalama elektron-fonon etkileşme parametresinin değerine spektral katkıyı inceleyeceğiz. 0,8 ila 7,5 THz arasındaki frekans bölgesinde, λ değeri fonon frekansındaki artışla hızla artar. Bu nedenle, λ 'ya en büyük abonelik, yaklaşık %85 ile bu bölgedeki üç akustik fonon modundan ve alçakta yatan optik fonon modlarından gelmektedir. Bu sonuç, Al ile ilgili fonon modlarının, Fermi seviyesindeki Al p elektronlarının dikkate değer varlığından dolayı elektronlarla güçlü bir şekilde çiftleştiğini doğrular.

Son olarak, Al_6Re süperiletkenlikteki süperiletkenlikle ilgili fiziksel niceliklerin ($N(E_F)$, ω_{In} , λ ve T_c) hesaplanan değerleri (SOE'li ve SOE'siz), mevcut deneysel sonuçlarla birlikte Tablo 6.4.'te sunulmaktadır [104,105].



Şekil 6.6. Al_6Re malzemesi için hesaplanmış $\alpha^2F(\omega)$ - λ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi.

Tablo 6.4. Cisim merkezli ortorombik Al_6Re 'de süperiletkenlikle ilgili fiziksel büyüklüklerin hesaplanan değerleri ve bunların mevcut deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.

Metot	$N(E_F)$ (Durum/eV)	ω_{In} (K)	λ	T_c (K)
SOE'li	2,99	221,867	0,4169	0,550
SOE'siz	2,96	222,738	0,4166	0,549
Deneysel [104,105]				0,740

BÖLÜM 7. SONUÇ

Bu çalışmada, spin-orbit etkisi (SOE) üçlü Laves merkezi simetrik Ir bakımından zengin Mg_2Ir_3Si bileşiğinin ve T_7B_3 , Mo_3P ve Al_6Re merkezi simetrik olmayan bileşiklerin fiziksel özellikleri ve süperiletkenliği üzerindeki etkisini tam göreceli ve skaler göreceli ab initio sanal potansiyel hesaplamaları gerçekleştirerek açıklanmıştır.

Bu malzemelerden SOE'nin Mg_2Ir_3Si , T_7B_3 ve Mo_3P malzemeleri için önemli olduğu tespit edilmiştir. T_7B_3 ve Mo_3P NC malzemeleri için, gradyan elektrik alanı kristalin içindeki simetrinin kırılma eksenine dik doğrultuda meydana gelir ve SOE'ye neden olur. Bu SOE, Rashba tipi ASOE'ye yol açar ve çift dejenere bantları ayırır. Ayrıca, Fermi düzeyinde, spin-tekli parite ve spin-üçlü paritenin bir karışımı ortaya çıkar. Ayrıca, diğer bir sonuç, geçiş metallerinin d-kabuğunun Fermi seviyesine hakim olduğu bileşiklerde SOE'nin oldukça etkili olduğu ve bu etkinin atom numarası (Z) ile doğru orantılı olduğudur. Dolayısıyla, Al_6Re bileşiğindeki p-kabukları SOE'den fazla etkilenmez; Mg_2Ir_3Si , T_7B_3 ve Mo_3P 'deki d-kabukları çok fazla SOE'den etkilenir. BCS teorisine göre, Fermi seviyesine yakın elektronlar süperiletkenliğin ortaya çıkmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle, d-kabukları Fermi düzeyinde durum yoğunluğuna hakim olduğunda SOE etkisi oldukça önemlidir ve süperiletkenliğin geçiş sıcaklığını değiştirir.

Bu çalışmada incelenen bileşikler arasından, Ir 5d kabuklarının Fermi seviyesine hakim olduğu ve yüksek atom numarasına ($Z = 77$) sahip olmasından dolayı, SOE etkisinin üçlü Laves Mg_2Ir_3Si için en etkili olduğu bulunmuştur. Ayrıca, incelenen bileşiklerin spin-tekli paritenin etkisi altında geleneksel süperiletkenlik (GS) gösterdiği sonucuna varılmıştır. Bu, elektronik bant yapılarındaki yatay ayrımların elektron-fonon etkileşimi olmadan bir Cooper çifti oluşturacak kadar büyük olmamasına bağlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Mann, A., High-temperature superconductivity at 25: Still in suspense. *Nature*, 475(7356), 280-282, 2011.
- [2] Onnes, H.K., Further experiments with liquid helium. *Proceedings of the KNAW*, 13, 1910-1911, 1911.
- [3] London, H., London, F., The Electromagnetic Equations of the Supraconductor. *Proceedings of the Royal Society A*, 149, 71-88, 1935.
- [4] Bardeen, J., Cooper, L.N., Schrieffer, J.R., *Physical Review*, 108, 1175, 1957.
- [5] Bednorz, J.G., Muller, K.A., Possible high T_c superconductivity in the BaLaCuO system. *Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter*, 64(2), 189-193, 1986.
- [6] Smidman, M., Salamon, M.B., Yuan H.Q., and Agterberg D.F., Superconductivity and spin-orbit coupling in non-centrosymmetric materials: a review, 2016.
- [7] 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.
- [8] Giannozzi, P., O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, MB Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, AD Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, RAD Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, NL Nguyen, H.-V. Nguyen, AO de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, AP Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni, *J. Phys.: Condens. Matter* 29, 465901 (2017). *J. Phys.: Condens. Matter*, 29, 465901, 2017.
- [9] Jones, R.O., Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future, *Rev. Mod. Phys.*, 87, 897–923, 2015.

- [10] Martin, R.M., Electronic structure: basic theory and practical methods. Cambridge University Press, 2004.
- [11] Sholl, D.S., Steckel, J.A., Density functional theory: a practical introduction. Wiley, 2009.
- [12] Callister, W.D., Rethwisch, D.G., Materials science and engineering. John Wiley High Education.
- [13] Zangwill, A., A half century of density functional theory, Phys. Today, 68, 7, 34–39, 2015.
- [14] Capelle, K., A bird's-eye view of density-functional theory, Brazilian J. Phys., 36, 4a, 1318–1343, 2006.
- [15] Kaxiras, E., Atomic and electronic structure of solids, 1st edition. Cambridge University Press, 2007.
- [16] Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev B., 136, 864-871, 1964.
- [17] Kohn, W., Sham, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140, A1133, 1965.
- [18] Perdew J. P., Wang Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Physical Review B, 45, 13244–13249, 1992.
- [19] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 77, 3865, 1996.
- [20] Hamann, D.R. , Schlüter, M. ,Chiang ,C., Norm-conserving pseudopotentials, Phys. Rev. Lett., 43(20), 1494–1497, 1979.
- [21] Vanderbilt, D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, Phys. Rev. B, 41(11), 7892–7895, 1990.
- [22] Blöchl, P. E., Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B, 50, 24, 17953–17979, 1994.
- [23] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D., Solid state physics. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [24] Caro, M. A., Schulz, S., O'Reilly E.P., Comparison of stress and total energy methods for calculation of elastic properties of semiconductors, J. Phys. Condens. Matter, 25(2), 025803, 2013.

- [25] Page, Y.Le, Saxe, P., Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations, *Phys. Rev. B*, 63(17), 174103, 2001.
- [26] Wu, Z., Zhao, E., Xiang, H., Hao, X., Liu, X., Meng, J., Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles, *Phys. Rev. B*, 76(5), 54115, 2007.
- [27] Born, M., On the stability of crystal lattices. I. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36(02), 160, 1940.
- [28] Mouhat, F., Coudert, F.-X., Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Phys. Rev. B*, 90(22), 224104, 2014.
- [29] Voigt, W., *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig, Taubner, 1928.
- [30] Reuss, A., Berechnung der Fliegrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Z. Angew. Math. Mech.* 9, 49, 1929.
- [31] Hill, R., The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society Section A* 65, 349, 1952.
- [32] Haines, J., Leger, J.M., Bocquillon, G., Synthesis and design of superhard materials. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 31, 2001.
- [33] Pugh, S.F., XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philos. Mag. A* 45, 1954.
- [34] Surucu, G., Investigation of structural, electronic, anisotropic elastic, and lattice dynamical properties of MAX phases borides: An Ab-initio study on hypothetical M₂AB (M = Ti, Zr, Hf; A = Al, Ga, In) compounds. *Mater. Chem. Phys.*, 203, 106–117, 2018.
- [35] Erkisi, A., Surucu, G., Ellialtioglu, R., The investigation of electronic, mechanical and lattice dynamical properties of PdCoX (X = Si and Ge) half-Heusler metallics in α , β and γ structural phases: an ab initio study. *Philos. Mag.*, 97(26), 2237–2254, 2017.
- [36] Uzunok, H.Y., YPd₂B₂C ve YPt₂B₂C malzemelerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [37] Kaplan, S., ZrX (X = Zn, Os, Ru, Pt) bileşiklerinin sezyum klorür yapıda yapısal, elektronik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.

- [38] Nay, B., SrX (X=Se, Te) yarıiletken bileşiklerinin sezyum klorür yapıda yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [39] Dove, M.T., Introduction Lattice Dynamics. Cambridge University Press, 1993.
- [40] Stokes, H., Solid State Physics. Massachusetts, Allyn & Bacon, 1987.
- [41] Tütüncü, H.M., Lattice Dynamics of Semiconductors And Their Surfaces. University of Exeter, Physics, Ph.D. Thesis, 1998.
- [42] Gonze, X., Allan, D. C., Teter, M. P., Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α -quartz by variational density-functional perturbation theory. Phys. Rev. Lett. 68, 3603, 1992.
- [43] Srivastava, G.P., The Physics of Phonons. Adam Hilger, Bristol, 1990.
- [44] Sigrist, M., Introduction to unconventional superconductivity. AIP Conf. Proc., 789, 165, 2005.
- [45] Uzunok, H.Y., Spin-orbit etkileşiminin süperiletkenliğe etkisinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora Tezi, 2019.
- [46] Migdal, A.B., Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. Sov. Phys. JETP, 7, 996-1001, 1958.
- [47] Eliashberg, G.M., Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. Sov. Phys.-JETP, 11, 696, 1960.
- [48] McMillan, W., Transition temperature of strong-coupled superconductors. Physical Review, 167, 331, 1968.
- [49] Allen, P.B., Dynes, R.C., Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed, Phys. Rev. B, 12, 905, 1975.
- [50] Allen, P.B., Dynes, R.C., Superconductivity at very strong coupling. Journal of Physics C: Solid State Physics, 8, 158 -163, 1975.
- [51] Marsiglio, F., Carbotte, J.P., Strong-coupling corrections to Bardeen-Cooper-Schrieffer ratios. Phys. Rev. B 33, 6141, 1986.
- [52] T.H. Fischer, J. Almlof, General methods for geometry and wave function optimization, J. Phys. Chem. 96 (1992) 9768.

- [53] Monkhurst, H.J., Pack, J.D., Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13, 5188, 1976.
- [54] Tianyu Ma, Xiaolian Liu, Junming Gou, Yue Wang, Chen Wu, Chao Zhou, Yu Wang, Sen Yang, and Xiaobing Ren, Sign-changed-magnetostriction effect of morphotropic phase boundary in pseudobinary $\text{DyCo}_2\text{-DyFe}_2$ Laves compounds. *Phys. Rev. Materials* 3, 034411, 2019.
- [55] Chzhan, V.B., Tereshina, I.S., Karpenkov, A. Yu., Tereshina-Chitrova, E. A., Persistent values of magnetocaloric effect in the multicomponent Laves phase compounds with varied composition. *Acta Materialia*, 154, 303, 2018.
- [56] Singh, Niraj K., Agarwal, S., Suresh, K.G., Nirmala, R., Nigam, A.K., Malik, S.K., Anomalous magnetocaloric effect and magnetoresistance in $\text{Ho}(\text{Ni,Fe})_2$ compounds. *Physical Review B*, 72, 014452, 2005.
- [57] Murtaza, A., Yang, S., Chang, T.Y., Ghani, A., Khan, M.T., Zhang, R., Zhou, C., Song, X.P., Suchomel, M., Ren, Y., Spin reorientation and magnetoelastic properties of ferromagnetic $\text{Tb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Co}_2$ systems with a morphotropic phase boundary. *Physical Review B*, 97, 104410, 2018.
- [58] Buschow, K.H.J., Intermetallic compounds of rare-earth and 3D transition-metals. *Reports on Progress in Physics*, 40, 1179 , 1977.
- [59] Singh, N.K. , Suresh, K.G., Nigam, A.K., Malik, S.K., Coelho, A.A., Gama, S., Itinerant electron metamagnetism and magnetocaloric effect in RCO_2 -based Laves phase compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 317, 68 , 2007.
- [60] Gratz, E., Resel, R., Burkov, A.T., Bauer, E., Markosyan A.S. , Galatanu, A., The transport properties of RCO_2 compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7, 6687, 1995.
- [61] Murtaza, A., Zuo, W., Yaseen, M., Ghani, A., Saeed, A., Hao, C., Mi, J., Li, Y., Chang, T., Wang, L., Zhou, C., Wang, Y., Zhang, Y., Yang, S. and Ren, Y., Magnetocaloric effect in the vicinity of the magnetic phase transition in $\text{NdCo}_{2x}\text{Fe}_x$ compounds. *Physical Review B*, 101, 214427, 2020.
- [62] Gratz E., Markosyan, A.S., Physical properties of RCO_2 Laves phases. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, 385-413, 2001.
- [63] Gschneidner, K.A., Mudryk, Y., Pecharsky, V.K., Pecharsky, On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition. *Scripta Materiala*, 67, 572, 2012.

- [64] Duc, N.H., Kim Anh, D.T., Brommer, P.E., Metamagnetism, giant magnetoresistance and magnetocaloric effects in RCo_2 -based compounds in the vicinity of the Curie temperature, *Physica B: Condensed Matter*, 319, 1-8, 2002.
- [65] Taskaev, S., Khovaylo, V., Skokov, K., Liu, W., Bykov, E., Ulyanov, M., Bataev, D., Basharova, A., sKononova, M., Plakhotskiy, D., Bogush, M., Gottschall, T., Gutfleisch, O., Magnetocaloric effect in GdNi_2 for cryogenic gas liquefaction studied in magnetic fields up to 50 T. *Journal of Applied Physics*, 127, 233906, 2020.
- [66] Yang, S., Bao, H., Zhou, C., Wang, Y., Ren, X., Matsushita, Y., Katsuya, Y., Tanaka, M., Kobayashi, K., Song, X., Gao, J., Large magnetostriction from morphotropic phase boundary in ferromagnets. *Physical Review Letter*, 104, 197201, 2010.
- [67] Ouyang, Z.W., Wang, F.W., Huang, Q., Liu, W.F., Xiao, Y.G., Lynn, J.W., Liang, J.K. Rao, G.H., Magnetic structure, magnetostriction, and magnetic transitions of the Laves-phase compound NdCo_2 . *Physical Review B*, 71, 064405, 2005.
- [68] Morrison, K., Dupas, A., Mudryk, Y., Pecharsky, V.K., Gschneidner, K.A., Caplin, A.D., Cohen, L.F., Identifying the critical point of the weakly first-order itinerant magnet DyCo_2 with complementary magnetization and calorimetric measurements. *Physical Review B*, 87, 134421, 2013.
- [69] Ravichandran, K.S., Miracle, D.B., Mendiratta, M., Microstructure and mechanical behavior of $\text{Cr-Cr}_2\text{Hf}$ in situ intermetallic composites, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27, 2583, 1996.
- [70] Takasugi, T., Kumar, K.S., Liu, C.T, Lee, E.H., Microstructure and mechanical properties of two-phase $\text{Cr-Cr}_2\text{Nb}$, $\text{Cr-Cr}_2\text{Zr}$ and $\text{Cr-Cr}_2(\text{Nb,Zr})$ alloys. *Journal of Materials Science and Engineering: A*, 260, 108, 1999.
- [71] Liu, C.T., Zhu, J.H., Brady, M.P., Mckamey, C.G., Pike, L.M., Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys. *Intermetallics*, 8, 1119, 2000.
- [72] Kumar, K.S., Pang, L., Liu, C.T., Horton, J.A., Kenik, E.A., Structural stability of the Laves phase Cr_2Ta in a two-phase CrCr_2Ta alloy. *Acta Materialia*, 48, 911-923, 2000.
- [73] Keitz, A.V., Sauthoff, G., Laves phases for high temperatures Part II: stability and mechanical properties. *Intermetallics*, 10, 497, 2002.

- [74] Thoma, D.J., Nibur, K.A., Chen, K.C., Cooley, J.C., Dauelsberg, L.B., Hults, W.L., Kotula, P.G., The effect of alloying on the properties of (Nb,Ti)Cr₂ C15 Laves phases. *Journal of Materials Science and Engineering: A*, 329, 408-415, 2002.
- [75] Zhang, C., Zhang, Z., Wang, S., Li, H., Dong, J., Xing, N., Guo, Y., Li, W., First-principles study of electronic structure for the Laves-phase compounds HfFe₂ and HfV₂, *Journal of Alloys and Compounds*, 448, 53-58, 2008.
- [76] Nie, X.W., Lu, S.Q., Wang, K.L., Effect of mechanical alloying on the structure and properties of NbCr₂ Laves phase fabricated by hot pressing. *Powder Technology*, 184, 333-336, 2008.
- [77] Turba, K., Málek, P., Cieslar, M., Superplasticity in an Al-Mg-Zr-Sc alloy produced by equal-channel angular pressing. *Materials Science and Engineering: A*, 462, 91-94, 2007.
- [78] Kumar, A., Mukhopadhyay, A.K., Prasad, K.S., Superplastic behaviour of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy AA7010 containing Sc. *Materials Science and Engineering: A*, 527, 854, 2010.
- [79] Kudo, K., Hiiragi, H., Honda, T., Fujimura, K., Idei, H., Nohara, M., Superconductivity in Mg₂Ir₃Si: A Fully Ordered Laves Phase. *Journal of the Physical Society of Japan*, 89, 013701, 2020.
- [80] Pyon, S., Kudo, K., Matsumura, J., Ishii, H., Matsuo, G., Nohara, M., Hojo, H., Oka, K., Azuma, M., Garlea, V.O., Kodama, K., Shamoto, S., Superconductivity in noncentrosymmetric iridium silicide Li₂IrSi₃. *Journal of the Physical Society of Japan*, 83, 093706, 2014.
- [81] Hirai, D., Kawakami, R., Magdysyuk, O.V., Dinnebier, R.E., Yaresko, A., Takagi, H., Superconductivity at 3.7 K in ternary silicide Li₂IrSi₃. *Journal of the Physical Society of Japan*, 83, 103703, 2014.
- [82] Murnaghan, F.D., The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 50, 697, 1944.
- [83] Kokalj, A., XCrySDen-a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17 (3-4), 176-179, 1999.
- [84] Anderson, O.L., A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24, 909, 1963.

- [85] Lu, H.Y., Wang, N., Geng, L., Chen, S., Yang, Y., Lu, W.J., Wang, W.S., Sun, J., Novel electronic and phonon-related properties of the newly discovered silicide superconductor Li_2IrSi_3 . *Europhysics Letters*, 110, 17003, 2015.
- [86] Aronsson, B., The crystal structure of Ru_7B_3 . *Acta Chemica Scandinavica*, 13, 109-114, 1959.
- [87] Aronson, B., Stenberg, E., Aselius, J., Borides or Rhenium, and the Platinum Metals. *Acta Chemica Scandinavica*, 14, 733, 1960.
- [88] Matthias B.T., Compton, V.B., Corenzwit, E., Some new superconducting compounds. *Journey of Physics and Chemistry of Solids*, 19, 130-133, 1961.
- [89] Vandenberg, J.M., Matthias, B.T., Corenzwit, E., Barz, H., Superconductivity of some binary and ternary transition metal borides, *Materials Research Bulletin*, 10, 889-894, 1975.
- [90] Kawano, A., Mizutai, Y., Takagiwa, H., Muranaka, T., Akimitsu, J., The Superconductivity in ReB System. *Journal of the Physical Society of Japan*, 72, 1724, 2003.
- [91] Lue, C.S., Tao, Y.F., Su, T.H., Comparative NMR investigation of the Re-based borides. *Physical Review B*, 78, 033107, 2008.
- [92] Kase, N., Akimitsu, J., Superconducting State of the Binary Boride Ru_7B_3 with the Noncentrosymmetric Crystal Structure. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78, 044710, 2009.
- [93] Fang, L., Yang, H., Zhu, X., Mu, G., Wang, Z.S., Shan, L., Ren, C., Wen, H., Physical properties of the noncentrosymmetric superconductor Ru_7B_3 . *Physical Review B*, 79, 144509, 2009.
- [94] Matano, K., Maeda, S., Sawaoka, H., Muro, Y., Takabatake, T., Joshi, B., Ramakrishnan, S., Kawashima, K., Akimitsu, J., Zheng, G., NMR and NQR Studies on Non-centrosymmetric Superconductors Re_7B_3 , LaBiPt , and BiPd . *Journal of the Physical Society of Japan*. 82, 084711, 2013.
- [95] Juarez-Arellano, E.A., Winkler, B., Friedrich, A., Bayarjargal, L., Morgenroth, W., Kunz, M., Milman, V., In situ study of the formation of rhenium borides from the elements at high-(p, T) conditions: Extreme incompressibility of Re_7B_3 and formation of new phases. *Solid State Sciences*, 25, 85, 2013.
- [96] Singh, R.P., Parzyk, N.A., Lee, M.R., Paul, D., Balakrishnan, G., Crystal growth and properties of the non-centrosymmetric superconductor Ru_7B_3 . *Journal of Crystal Growth*, 395, 22, 2014.

- [97] Neun, C., Petermuller, B., Bayarjargal, L., Morgenroth W., Avalos-Borja, M., Silva-Pereyra, H.G., Spahr, D., Schmuck, F., Milman, V., Huppertz, H., and B. Winkler, Compressibility, microcalorimetry, elastic properties and EELS of rhenium borides. *Solid State Sciences*, 81, 71, 2018.
- [98] Cameron, A.S., Yerin, Y.S., Tymoshenko, Y.V., Portnichenko, P.Y. Sukhanov, A.S., Ciomaga Hatnean, M., Mc K. Paul, D., Balakrishnan, G., Cubitt, R., Heinemann, A., Inosov, D.S., Rotation of the magnetic vortex lattice in Ru_7B_3 driven by the effects of broken time-reversal and inversion symmetry. *Physical Review B*, 100, 024518, 2019.
- [99] Gou, H., Wang, Z., Zhang, J., Yan, S., Gao, F., Structural Stability and Elastic and Electronic Properties of Rhenium Borides: First Principle Investigations. *Inorganic Chemistry*, 48, 581, 2009.
- [100] Zhao, E., Wang, J., Meng, J., Wu, Z., Phase stability and mechanical properties of rhenium borides by firstprinciples calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 31, 1904, 2010.
- [101] Zhao, X., Nguyen, M.C., Wang, C.Z., Ho, K.M., New stable ReB phases for ultra-hard materials. *Journal of Physics: Condens. Matter*, 26, 455401, 2014.
- [102] Shang, T., Philippe, J., Verezhak, J.A.T., Guguchia, Z., Zhao, J.Z., Chang, L.-J., Lee, M.K., Gawryluk, D.J., Pomjakushina, E., Shi, M., Medarde, M., Ott, H.-R., Shiroka, T., Nodeless superconductivity and preserved time-reversal symmetry in the noncentrosymmetric Mo_3P superconductor. *Physical Review B*, 99, 184513, 2019.
- [103] Yang, W., Lou, Z., Zhu, Q., Chen, B., Wang, H., Mao, Q., Du, J., Yang, J., Fang, M., Superconductivity in noncentrosymmetric Mo_3P single crystal. *Superconductor Science and Technology*, 32, 115014, 2019.
- [104] Peets, D., Cheng, E., Ying, T., Kriener, M., Shen, X., Li, S., Feng, D., Type-I superconductivity in Al_6Re . *Physical Review B*, 99, 144519 , 2019.
- [105] Cheng, E., Peets, D., Xi, C., Huang, Y., Pi, L., Li, S., Magnetotransport in Al_6Re . *Physical Review B*, 100, 054509, 2019.

EKLER

EK A: Tezden üretilen yayınlar.

1. Uzunok, H.Y., El-Hajj, A., Tutuncu, H.M., Karaca, E.; Srivastava, G.P., Impact of spin-orbit coupling on the physical properties and superconductivity of Ir-rich superconductor $\text{Mg}_2\text{Ir}_3\text{Si}$: A first-principles investigation. Journal of Physics and Chemistry of Solids. Vol.153, 2021.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Arwa ElHajj

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Doktora	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Fizik	2022
Yüksek Lisans	Lübnan Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Fizik	2016
Lisans	Lübnan Uluslararası Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Fizik	2014
Lise	AlBait AlMaamour Lisesi	2010

YABANCI DİL

Türkçe, İngilizce.

ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)

1. Uzunok, H.Y., El-Hajj, A., Tutuncu, H.M., Karaca, E.; Srivastava, G.P., Impact of spin-orbit coupling on the physical properties and superconductivity of Ir-rich superconductor Mg_2Ir_3Si : A first-principles investigation. Journal of Physics and Chemistry of Solids. Vol.153, 2021.