

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İLK-PRENSİPLER METODU İLE HEKZAGONAL
ZrRuAs BİLEŞİĞİNİN FİZİKSEL VE
SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Başak Nur TAŞLIPINAR

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ

Haziran 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İLK-PRENSİPLER METODU İLE HEKZAGONAL
ZrRuAs BİLEŞİĞİNİN FİZİKSEL VE
SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Başak Nur TAŞLIPINAR

Enstitü Anabilim Dalı

:

FİZİK

Bu tez 08.06.2022 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.

Başak Nur TAŞLIPINAR

08.06.2022

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans yaptığım süre boyunca yol gösterici olan ve bilgilerini benden esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Hüseyin Murat Tütüncü, Doç. Dr. Sadık Bağcı ve Doç.Dr. Hüseyin Yasin Uzunok’a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez yazımı boyunca bana destek olan arkadaşım Manolya Cin’e teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca yanımda olan, aldığım kararlara her zaman destek olan, haklarını asla ödeyemeyeceğim sevgili ailem ve beni her zaman cesaretlendiren eşime teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ÖZET.....	vii
SUMMARY	viii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
TEORİ.....	5
2.1. Süperiletkenlik	5
2.1.1. Süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanması	6
2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	9
2.2.1. Çok-cisim problemi	10
2.2.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	11
2.2.3 Thomas-Fermi yaklaşımı.....	11
2.2.4 Hohenberg-Kohn teoremleri	12
2.2.5. Kohn-Sham teoremi	13
2.3. Değiş-tokuş-korelasyon Fonksiyonelleri.....	15
2.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA).....	16
2.3.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)	16
2.3.3. Sözde-potansiyel (pseudopotansiyel) metodu	17

2.4. Örgü Sabitleri ve Hacim Modülünün Belirlenmesi	18
2.5. Elastik ve Mekanik Hesaplamalar.....	19
2.6. <i>Ab initio</i> Örgü Dinamiği Teorisi.....	22

BÖLÜM 3.

HESAPLAMA VE SONUÇLAR	24
3.1. Yapısal ve Elektronik Özellikler	25
3.2. Elastik ve Mekanik Özellikler.....	30
3.3. Fononlar ve Elektron-fonon Etkileşim Özellikleri	32

BÖLÜM 4.

TARTIŞMA VE SONUÇ	40
KAYNAKLAR	42
EKLER	50
ÖZGEÇMİŞ.....	58

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angström
ASOE	: Antisimetrik Spin-orbit Etkisi
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)
LA	: Boyuna Akustik
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
NC	: Merkezi Simetrik Olmayan
$N(E_F)$	: Fermi Seviyesi Elektronik Durum Yoğunluğu
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
$\vec{q}$	: Dalga Vektörü
Ry	: Rydberg
SOE	: Spin-Orbit Etkisi
T_c	: Süperiletkenliğe Geçiş Sıcaklığı (Kritik Sıcaklık)
THz	: TeraHertz
TA	: Enine Akustik

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	(a) ZrRuAs bileşiğinin hekzagonal ZrNiAl tipi tabaka kristal yapısı ve (b) önemli yüksek-simetri noktalarını da gösteren Brillouin bölgesi	26
Şekil 3.2.	Hekzagonal Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca hekzagonal ZrRuAs bileşiğinin elektronik bant yapısı	28
Şekil 3.3.	Hekzagonal ZrRuAs için durumların toplam ve kısmi yoğunluğu...	29
Şekil 3.4.	Brillouin bölgesi boyunca hekzagonal ZrRuAs için hesaplanan Fermi yüzey tabakaları	30
Şekil 3.5.	En düşük E" modunun atomik yer değiştirme modeli	34
Şekil 3.6.	Hekzagonal Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca hekzagonal ZrRuAs bileşiğinin fonon spektrumları	35
Şekil 3.7.	Hekzagonal ZrRuAs bileşiği için durumların toplam ve kısmi fonon yoğunluğu	35
Şekil 3.8.	Birinci enine akustik dalın (TA_1) ve ikinci enine optik dalın (TO_2) Γ -K yönü boyunca karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametreleriyle dağılımı	37
Şekil 3.9.	Γ -M-K yönü boyunca karşılık gelen elektron fonon etkileşim parametreleri ile birinci enine akustik dalın (TA_1) ve birinci enine optik dalın (TO_1) dağılımı	37
Tablo 3.10.	ZrRuAs için Eliashberg spektral fonksiyonu $\alpha^2F(\omega)$ ' nın (kırmızı çizgi) ve ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi λ' nın (mavi çizgi) frekans değişimleri	39

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. (ZrRuAs bileşigi için hesaplanan kafes sabitleri (a ve c) ve iç parametreler (x_{Zr} ve x_{Ru}) değerlerinin önceki deneysel değerlerle kıyaslanması	26
Tablo 3.2. Hekzagonal ZrRuAs bileşigi için hesaplanan tek kristal elastik sabitleri (GPa cinsinden C_{ij})	30
Tablo 3.3. Hekzagonal ZrRuAs için izotropik bulk modülü B_{VHR} , kesme modülü G_{VRH} , Young modülü E (tümü GPa cinsinden), B_H/G_H oranı ve Poissons oranının hesaplanan değerleri	31
Tablo 3.4. Hekzagonal ZrRuAs bileşigi için enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama ses hızları (V_M) ve Debye sıcaklığının (Θ_D) hesaplanan değerleri ..	31
Tablo 3.5. Hesaplanan serbest bölge-merkezli fonon frekansları ile bunların elektron-fonon etkileşim parametreleri (λ) ile hekzagonal ZrNiAl yapıya sahip ZrRuAs için özkarakterleri	33

ÖZET

Anahtar kelimeler: Süperiletkenlik, elektron-fonon etkileşimi, fononlar, elektronik yapı

Bu tez çalışmasında hekzagonal ZrNiAl-yapıda kristalleşen ZrRuAs bileşiğinin süperiletkenlik özelliğinin altında yatan mekanizmanın incelenmesi hedeflenmiştir. Bu nedenle ZrRuAs bileşiğinin yapısal, elektronik, elastik, mekanik, titreşim ve elektron-fonon etkileşimi özellikleri ilk-prensipier sözdepotansiyel metodu ile incelenmiştir. Fermi seviyesinde durum yoğunluğuna bakıldığında Ru 4d ve Zr 4d orbitallerinin ZrRuAs bileşiğinin iletkenlik özelliklerine ana katkıyı yaptığı görülmektedir. Dikkatli bir şekilde incelenmiş olan elastik ve mekanik özellikler metalik bağlar nedeniyle ZrRuAs bileşiğinin yumuşak (esnek) bir karaktere sahip olduğunu göstermektedir. $\Gamma - K$ ve $\Gamma - M - K$ simetri yönleri boyunca en düşük enine akustik dal ve düşük enine optik dallarda ZrRuAs bileşiğinin fonon spektrumundaki anomaliler gözlemlenmiştir. Bu da bu fonon dallarının anomalilerinin elektron-fonon etkileşimini önemli miktarda arttıracığından ZrRuAs bileşiğinin süperiletkenlik özelliği göstermesi açısından çok önemlidir.

Yapılmış olan elektron-fonon etkileşimi hesaplamaları Rutenyum atomunun süperiletkenliğin oluşmasında önemli bir rol oynadığını ortaya koymakta ve ZrRuAs'in 1,32 değerinde güçlü elektron fonon etkileşimi ile geleneksel fonon kaynaklı süperiletkenlik gösterdiğini ispatlamıştır. Bu güçlü elektron-fonon etkileşimi sonucunda ZrRuAs için hesaplanan süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı 11,12 K olup deneysel sonuç olan 12 K ile iyi bir uyum içerisinde.

PROBING THE PHYSICAL AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF HEXAGONAL ZrRuAs: A FIRST-PRINCIPLES CALCULATION

SUMMARY

Keywords: Superconductivity, electron-phonon interaction, phonons, electronic building

In this thesis, in order to find out the underlying mechanism of superconductivity in ZrRuAs with the hexagonal ZrNiAl-type layer crystal structure, *ab initio* pseudopotential calculations have been realized on its structural, electronic, elastic, mechanical, phonon and electron-phonon interaction properties. In the vicinity of the Fermi level, Ru 4d and Zr 4d states dominate and mainly contribute to the conduction properties of ZrRuAs. A critical assessment of elastic and mechanical properties for ZrRuAs reveals that this superconductor is soft (ductile) due to remarkable metallic bonding. Phonon anomalies have been observed in the phonon spectrum of ZrRuAs for the lowest transverse acoustic branch and low-frequency transverse optical branches along the $\Gamma - K$ and $\Gamma - M - K$ symmetry directions. Therefore, these phonon branches play an important role in the formation of superconducting state for ZrRuAs since their phonon anomalies considerably increase their electron-phonon coupling parameters. Our electron-phonon interaction calculations reveal that ZrRuAs is a conventional phonon-mediated superconductor with strong electron-phonon coupling parameter of 1.32 in which Ruthenium is considered to be more dominant element in determining the development of superconducting. The strong electron-phonon coupling parameter of ZrRuAs produces its superconducting transition temperature to be 11.12 K which accord well with its experimental values of 12 K.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bir iletkendeki yük taşıyıcıları serbest elektronlardır. Elektrik akımı, örgü içindeki elektronların hareketleriyle oluşmaktadır. Elektronlar bu hareketleri süresince çarpışmalardan ve pozitif yüklü iyonların taşıdıkları enerjinin bir kısmını absorbe etmesinden dolayı enerji kaybı yaşarlar ve bu kayıp, ısı enerjisine dönüşür. Elektronların hareketine karşı koyan bu etkiye direnç adı verilmektedir. Sıcaklık düştükçe elektronların hareketini etkileyen direncin de azaldığı bilinmektedir. Bu konuda ilk keşif 1911 yılında, Heike Kamerlingh Onnes tarafından yapılmıştır. Onnes 4,19 K'de cıvanın elektriksel direncinin neredeyse sıfır olduğunu gözlemlemiştir. Böylelikle belirli bir kritik sıcaklık altında sıfır direnç gösteren iletkenlere "süperiletken" [1] adı verilmiştir.

1957 yılında John Bardeen, Leon N. Cooper ve Robert Schrieffer [1, 2] tarafından, soyisimlerinin baş harflerinden oluşan BCS teorisi ortaya atılmıştır. Bu teoriye göre süperiletkenlik "Cooper Çifti" adı verilmiş olan Fermi seviyesi civarında çiftlenmiş elektronlar tarafından oluşmaktadır. Element ve alaşımlarının süperiletkenlik özellikleri Matthias deneysel kuralları [3] ile açıklayabilmek mümkündür. Süperiletkenliğe genelde kübik ve hekzagonal yapılarda rastlanmaktadır. 30 K'e kadar kritik sıcaklığa sahip süperiletkenlere ait bir çok kuralı BCS teorisi açıklamaktadır [4]. Bu teori ile açıklanan süperiletkenlik durumlarına "Geleneksel Süperiletkenlik (GS)" açıklanamayan durumlara ise "Geleneksel Olmayan Süperiletkenlik (GOS)" adı verilmektedir.

Altıgen ZrNiAl tipi katman kristal yapılı eş atomlu intermetalik MM'X bileşikleri, bilimsel yapıları ve manyetik özellikleri [5-16] nedeniyle büyük ilgi görmüştür. (M: zayıf elektron iletim metali, M': güçlü elektron iletim metali, X: P, As, Si ve Ge). Ayrıca süperiletkenliğin ortaya çıkması için uygun bir yapıdır çünkü hekzagonal

ZrNiAl tipi yapıya sahip üçlü intermetalik bileşiklerin, süperiletkenlik [17-28] gösterdiği rapor edilmiştir. Oksitlerde [29] beklenmeyen yüksek geçiş sıcaklıklarının keşfedilmesine rağmen, bu intermetalik süperiletkenler de son yıllarda [24-28] önemli bir ilgi uyandırmıştır. Bu önemli ilginin nedeni, yüksek sıcaklıktaki oksit bileşiklerinin, kablo veya mıknatıs [30-37] gibi esnek bileşikler şeklinde işlenmesinin kırılğan ve tuz benzeri yapıları nedeniyle zor olmasıdır.

İntermetalik MM'X süperiletkenlerin önemli bir üyesi, yaklaşık 12 K'lık bir kritik geçiş sıcaklığına ve 14,1 T'lık [17, 18, 21, 22, 24] büyük bir kritik manyetik alana sahip olan ZrRuAs bileşiğidir. ZrRuAs bileşiğinin araştırılmaya değer olmasının sebebi, metal arsenidler [24] arasında T_c değerinin en yüksek olmasıdır. Shirovani ve meslektaşları [21-24] tarafından ZrRuAs için süperiletken parametreler, ZrRuP, HfRuP ve ZrRuSi gibi eşyapısal bileşikler için karşılık gelen parametrelerle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma, bu süperiletkenler için normal durumdan süperiletken duruma geçişin, hücre hacmi birbirinden farklı olmasına rağmen 10 K'in üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu gözlem, bu altıgen ZrNiAl tipi bileşiklerde süperiletkenliğin, birim hücre hacmine bağlı olmadığını göstermektedir. Ayrıca ZrRuSi, HfRuP, ZrRuP ve ZrRuAs'ten bir değerlik elektronun daha azdır, ancak T_c kritik sıcaklık değeri HfRuP, ZrRuP ve ZrRuAs'in değerlerine hemen hemen eşittir. Bu bulgu, hekzagonal ZrNiAl tipi bileşiklerdeki süperiletkenliğin, değerlik elektronlarının sayısı için önemsiz olmasına rağmen, değerlik elektronlarının sayısı birçok malzemenin elektriksel özelliklerini etkilemektedir.

Teorik kısımda Hase [38], ZrRuAs, ZrRuP ve ZrRuSi'un elektronik özelliklerini, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) içerisinde Tam Potansiyel Çizgisel Genişletilmiş Düzlem Dalga Metodu (FPLAPW) ile sunmuştur. Bu teorik çalışma [38], bu bileşiğin Fermi seviyesi civarındaki elektronik bantlarının yoğunlukla atomik orbitallerden kaynaklandığını açıklamaktadır. ZrRuAs bileşiğinin elektronik özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamıza rağmen, elastik, mekanik, fonon ve elektron-fonon etkileşim özellikleri literatürden yoksundur. Bununla birlikte, süperiletken malzemelerin elastik özellikleri, süperiletken faz mekanizmasının teorik olarak anlaşılabilirliğinin yanı sıra işlenebilir özelliklerine çok önem verdiği için ayrıntılı olarak araştırılmalıdır. BCS

teorisine göre, süperiletken hallerin oluşumu elektron-fonon etkileşimi ile gerçekleştirilir. Uzun dalga boyu fonon spektrumları, malzemelerin elastik sabitlerine yakından bağlı olduğu için, malzemenin süperiletken özelliklerinin aynı zamanda elastik özellikleriyle ilişkilendirilmesi gerektiği sonucuna varabiliriz. Ayrıca, süperiletken malzemelerin dinamik özellikleri de incelenmelidir, çünkü elektriksel ve termal direnç, termal genleşme ve süperiletkenlik, bileşiklerin titreşimleri ve elektron-fonon etkileşimi tarafından yönetilir. Sonuç olarak, ZrRuAs bileşiklerinde süperiletkenlik oluşumunun sağlam bir açıklaması, kesinlikle bu teorik çalışmanın amacı olan elastik, dinamik ve elektron-fonon özellikleri hakkında ayrıntılı bilgiye ihtiyaç duymaktadır.

Bu tezde, ZrRuAs bileşiği için, hekzagonal ZrNiAl-tipi kristal yapılı süperiletkenlik mekanizmasını ortaya çıkarmak adına normal ve süperiletken hal özellikleri üzerinde teorik çalışmalar yapılmıştır. ZrRuAs bileşiğinin yapısal ve elektronik özelliklerinin analizi, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin (DFT) [39, 40] Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışılan bileşiğin elektronik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. ZrRuAs bileşiğinin ikinci dereceden elastik sabitlerini belirlemek için etkili gerilme-gerinim hesaplamaları [41] yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar bu süperiletkenin hekzagonal tabaka yapısında mekanik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Ardından, Voigt-Reuss-Hill Yaklaşımı [42-44] yardımıyla ZrRuAs bileşiğinin elastik modüllerinin belirlenmesinde elastik sabit kullanılabilir. Sonuçlarımız, ZrRuAs bileşiğinin esnek bir şekilde davrandığını göstermektedir. Kafes dinamik özelliklerinin araştırılması Doğrusal Tepki Teorisi [39, 40] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ZrRuAs bileşiğinin fonon spektrumunda herhangi bir hayali frekans modunun olmaması, dinamik kararlılığını gösterir. Son olarak, ZrRuAs için Eliashberg spektral fonksiyonunun hesaplanması, Doğrusal Tepki Teorisi [39, 40] ve Migdal-Eliashberg [45, 46] teorisinin birleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu spektral fonksiyonun integralinden elektron-fonon etkileşim parametresi ve fonon frekansının logaritmik ortalaması türetildikten sonra, 12 K [17, 18, 21, 22, 24] deneysel değeri ile uyumlu olarak ZrRuAs için T_c değeri 11,12 K olarak elde edilir.

Bu tezin giriş kısmında tez ve incelenen malzeme hakkında genel bir bilgi verilmiştir. Tezin ikinci bölümünde tez kapsamında kullanılan yöntemler ele alınmıştır. Üçüncü bölümde hesaplama değerleri ve sonuçlar sunulmuştur. Dördüncü bölümde ise elde edilmiş olan sonuçlar yorumlanarak tartışılmıştır.



BÖLÜM 2. TEORİ

2.1. Süperiletkenlik

Düşük sıcaklıklarda elektriksel direnç hakkında bilgiler 1908 yılında Onnes'in 4,2 K sıcaklığında sıvılaştırılmış helyumu üretmesi [47] sonrası başlamıştır. Onnes sıvılaştırılmış helyum ile civa üzerine yaptığı deneyler sonucu, civanın 4,19 K civarında elektriksel direncinin ölçülemeyecek kadar küçük ($<10^{-27} \Omega m$) olduğunu farketmiştir. Ardından tekrarladığı deneyler sonucu "süperiletkenlik" adını verdiği bu fenomene göre; belirli bir kritik sıcaklık (T_c) değeri altında bazı metallerin ve alaşımların dirençleri, keskin bir şekilde sıfıra düşmektedir. Yaptığı bu keşifle 1913 yılında Nobel Fizik Ödülü almıştır.

1933 yılında Meissner ve Ochsenfeld süperiletkenlerin kritik bir değerde manyetik alanı dışarladığı gözleminde bulunmuşlar ve bu olaya "Meissner Etkisi" adını vermişlerdir [48].

1935 yılına Fritz ve Heinz London kardeşler tarafından bulunmuş olan London Denklemleri [49-51], süperiletkenlerin elektrodinamik özelliklerini açıklayan ilk teoridir ve Meissner etkisiyle tutarlıdır. Süperiletken içindeki manyetik alanın üstel bozunmaya uğradığını önermektedir. Fakat London teorisi kuantum etkilerini içermemektedir.

1950 yılında Ginzburg ve Landau'nun geliştirmiş oldukları fenomenolojik Ginzburg-Landau teorileri [51, 52], süperiletkene katkıda bulunan elektronların birbirleri arasındaki uyumlu hareketlerini açıklayabilmiştir. Süperiletkenliğin makroskobik olaylarını kuantum tahminleriyle anlaşılmasına olanak sağlamıştır.

Süperiletkenliğin ilk mikroskobik açıklaması, Bardeen, Cooper ve Schrieffer tarafından 1957 yılında formüle edilmiş, 1972 yılında onlara Nobel Fizik Ödülü kazandırmış, soyisimlerinin baş harflerinden türetilen BCS teorisiyle ortaya atılmıştır [50, 51, 53, 54]. Bu teori süperiletkenliğin nedenini "elektron-fonon etkileşimi" ile açıklar. Fonon örgünün kolektif hareketinin oluşturduğu sanal bir nicedir. Normalde serbest parçacık gibi hareket eden elektronlar, yükleri negatif olduğu için diğer elektronlar tarafından itilmektedir. Aynı anda pozitif yüklü iyonları da kendine çekmektedir. Bu etkileşim sonrasında iyon örgü kafesi, elektrona doğru yöneleceğinden, o bölgede pozitif yük yoğunluğu artacak ve oluşan bu pozitif alan, etkileştiği elektronun peşinden gelen elektronu da çekecektir. Bu şekilde iki elektron arasında sanal bir çiftlenim oluşmuş olacaktır. Birbirine zayıf ve dolaylı olarak bağlanan bu elektronlara "Cooper Çifti" [50, 51, 53, 54] adı verilmektedir. Etkileşimin büyüklüğü birimsiz elektron-fonon etkileşim parametresiyle verilmektedir.

2.1.1. Süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanması

Fonon durum yoğunluğu;

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

şeklinde verilmektedir. Eşitliğin sağ tarafında verilmiş olan M atomik kütleyi, $\vec{\nabla} V^{\text{SCF}}(\vec{q})$ ifadesi ise q dalga vektörlü bir fonondan kaynaklanmış olan atomik yer değiştirmeye göre kararlı etkin potansiyelin türevini ifade eder.

Fonon çizgi genişliği γ_{qj} , elektron-fonon matris elemanları kullanılarak aşağıdaki şekilde bulunabilmektedir;

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

Elektron-fonon etkileşimi λ_{qj} ise;

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

formülü ile bulunmaktadır. Buradaki $N(E_F)$, Fermi seviyesindeki elektronik durum yoğunluğu anlamı taşımaktadır. Fonon çizgi genişliği ve elektron-fonon etkileşim parametresi hesaplamalarında, fonon spektrumlarında oluşan beklenmedik durumlar etkili olmaktadır. Elektron-fonon etkileşim parametresi, izotropik Eliashberg spektral fonksiyonu kullanılarak bulunmaktadır [55, 56]. Spin-tekli süperiletkenlik için bağlı Eliashberg eşitlikleri;

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

ve

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

olarak verilir. Burada Z_m kütle renormalizasyon fonksiyonu, Δ_m çift-frekanslı spin-tekli süperiletkenlik fonksiyonu, μ^* Morel-Anderson Coulomb itme potansiyelini ve λ ise elektron-fonon etkileşimini ifade etmektedir [57]. Verilmiş olan bu iki denklem yardımıyla momentuma bağlı izotropik Eliashberg spektral fonksiyonu;

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

eşitliği ile bulunmaktadır. $\omega_{\vec{q}j}$ fonon frekanslarını ifade etmektedir. Momentuma bağlı izotropik Eliashberg spektral fonksiyonu, elektron-fonon etkileşim parametresini elde edebilmek için kullanılır. Buradan momentuma bağlı ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi λ_{ep} [58, 59];

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

formülünden elde edilir. Elektron-fonon etkileşiminin gücünü tayin etmek, süperiletkenlik araştırmaları üstüne yapılan çalışmalarda oldukça önemlidir ve λ_{ep} parametresinin tayininin ardından, süperiletkenliğe geçiş kritik sıcaklığı;

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

denklemleri ile hesaplanabilmektedir. Bu ifadeye Migdal-Eliashberg yaklaşımı [60] adı verilmektedir. Burada ω_{ln} , logaritmik ortalama fonon frekansı anlamı taşır ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir;

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

μ^* ile sembolize edilen Coulomb itme sabiti ise, geçiş metalinin baskın olduğu malzemeler için aşağıdaki denklem ile hesaplanabilmektedir;

$$\mu^* = \frac{0.20 N(E_F)}{(1 + N(E_F))}. \quad (2.10)$$

μ^* parametresinin değeri 0,10 ile 0,16 arasında değişmektedir [54]. Ortalama fonon frekansları;

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int_0^\infty \omega^n \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega}{\int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega} \quad (2.11)$$

formülü ile hesaplanır. $\langle \omega^2 \rangle$ 'nin büyüklüğü önem arz etmektedir. Değeri ne kadar büyük olursa, elektron-fonon etkileşiminin gücü o kadar az olmaktadır. Aralarındaki bu ters orantı aşağıda verilen formülde;

$$\lambda = \frac{\eta}{M\langle\omega^2\rangle} \quad (2.12)$$

daha net anlaşılabilir. T_c değeri ile Cooper çiftlerinin birbirlerinden ayrılması için gerekli olan boşluk enerjisi $2\Delta_k$ arasında aşağıdaki gibi bir bağıntı mevcuttur;

$$2\Delta_k = 3.53 k_B T_c. \quad (2.13)$$

Burada k_B , Boltzmann sabitidir. λ_{ep} , elektronik özgül ısı sığası katsayısı γ 'nın tayininde de kullanılabilmektedir. γ , bileşikteki elektronlar arasındaki korelasyon büyüklüğünü tanımlayan bir parametre olup;

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) (1 + \lambda + \mu^*). \quad (2.14)$$

formülü ile hesaplanabilmektedir.

2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, birbirleriyle etkileşimde olan çok cisimli bir sistemin taban durum yoğunluğunu kullanarak, sistemin özelliklerini fonksiyonellerle tanımlamasını sağlayan bir kuantum mekaniksel modelleme yöntemidir. DFT, Thomas ve Fermi'nin 1927 yılında yaptığı çalışmalar üstüne Hohenberg-Kohn [61] teoremleri ve onun devamı olarak Kohn-Sham [62] teoremlerine dayanmaktadır. Temeli DFT olan, başlangıçtan beri anlamı taşıyan *ab initio* teorileri, kristallerin elektronik, dinamik ve yapısal özelliklerini, elektronların karmaşıklığını sınırlandırarak hesaplamak adına kullanılmaktadır. Bu yöntemlere karşı ilginin zamanla artmasının sebebi, hiçbir ampirik veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmeleri, karmaşık bir fonksiyonu basit bir fonksiyona dönüştürebilmeleridir. Ayrıca, teknolojinin gelişmesine paralel olarak, bilgisayarlar yardımı ile hesaplamalar çok daha pratik ve hızlı bir şekilde yapılabilmektedir. Şimdiye kadar bahsettiğimiz metotlar ile yapılmış olan araştırmalarda, deneysel sonuçlar ile kıyaslandığında çok iyi uyum içinde olduğu

görülmektedir. Bunlara ek olarak, yine bu metotlar yardımı ile deneysel olarak çalışılması zor olan bazı kristaller için taban durum özellikleri belirlenebilmektedir.

2.2.1. Çok-cisim problemi

Kuantum mekaniğinde katı bir sistemin tanımlanması için çok-cisim (elektronlar ve çekirdekler) dalga fonksiyonunun tanımlanması gerekir. Bir sistemi tanımlayabilmek için ilk önce zamandan bağımsız Schrödinger denklemi çözülmemektedir;

$$\hat{H}\psi = \hat{E}\psi. \quad (2.15)$$

Burada $\hat{H}$ Hamiltonyen operatörü olup, ψ dalga fonksiyonu, $\hat{E}$ ise enerji operatörünü temsil etmektedir. Çok-cisim için Hamiltonyen ifadesi [63] ;

$$\begin{aligned} E_{el}[n] = & - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \\ & + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J \neq I}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \end{aligned} \quad (2.16)$$

olarak yazılır. $R = \{R_I, I = 1, 2, \dots, N\}$ şeklinde çekirdek koordinatlarını temsil ederken $r = \{r_i, i = 1, 2, \dots, n\}$ ise elektron koordinatlarını temsil eder. Denklem 2.16'da verilen ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim elektron-elektron arası etkileşimi, üçüncü terim çekirdeğin kinetik enerjisini, dördüncü terim elektron-çekirdek arası potansiyel etkileşimi, beşinci terim ise çekirdek-çekirdek etkileşimini temsil etmektedir. Bu denklemin çözülebilmesi analitik olarak çok zordur ve bu sebeple bazı yaklaşımlar yapıp, denklemin çözülebilir ve daha kolay hale getirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

2.2.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı

1927 yılında Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiş olan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımla, atom çekirdeklerinin ve elektronlarının hareketleri birbirlerinden bağımsız olarak ele alınmaktadır. Bu yaklaşıma göre, çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük ve çekirdeğin hareketinin elektronun hareketine kıyasla çok az olduğu için, çekirdeklerin kinetik enerjileri ihmal edilebilir seviyededir. Bu dayanarak, elektronlar atom çekirdeklerinin meydana getirdiği sabit bir potansiyel altında hareket eden yüklü parçacıklar gibi düşünülebilmektedir. Böylelikle, Denklem 2.16'da çekirdeğin kinetik enerjisini temsil eden üçüncü terim ihmal edilmekte ve son terim sabit bir potansiyel halini almaktadır [63] ;

$$E_{el}[n] = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_l}{|r_i - R_l|} + E_{sabit} \quad (2.17)$$

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

2.2.3. Thomas-Fermi yaklaşımı

Yoğunluk fonksiyonel teorisi gereğince n elektronlu bir sistemdeki elektron yoğunluğunu [64, 65];

$$\rho(r) = n \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (2.18)$$

olarak tanımlayabiliriz. Toplam elektron sayısı ise;

$$n = \int d^3r \rho(r) \quad (2.19)$$

şeklinde tanımlanabilir. 1927 yılında Thomas ve Fermi [66, 67] birbirlerinden bağımsız olarak atomdaki elektron dağılımını tahmin ederek, kinetik enerjiyi elektronların yoğunluğu $\rho(r)$ cinsinden ifade ettiler. Bu yaklaşımı kullanarak her bir parçacığın kinetik enerjisi parçacık yoğunluğu ρ cinsinden;

$$\epsilon_{kin}(\rho) = C_F \rho^{\frac{2}{3}}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (2.20)$$

halini alır. Bu durumda birim hacim için kinetik enerji ifadesi;

$$E_{kin} \approx \int d^3r \rho(r) \epsilon_{kin}(\rho) = C_F \int d^3r \rho^{\frac{5}{3}}(r) \quad (2.21)$$

olur. Thomas-Fermi yaklaşımı enerjinin sadece elektron yoğunluğu kullanılarak ifade edilebileceğini gösterir.

2.2.4. Hohenberg-Kohn teoremleri

Hohenberg ve Kohn [61] 1964 yılında iki teorem ortaya attılar. İlk teoremde, elektron yoğunluğu dış potansiyeli belirlemekte ve taban durumu için parçacık yoğunluğu $\rho_o(r)$ ile tanımlanmaktadır. Bu bilgiye dayanarak, $\rho_o(r)$ 'nin verilmesiyle, $\rho_o(r)$ 'ya bağlı taban durum dalga fonksiyonu $\psi_o(r)$ bulunabilirdi. Bu durumun tam tersinin de geçerli olduğunu ve aynı sonuçların ortaya çıktığını göstermektedir.

İkinci teoremde, yoğunluğa bağlı genel bir $E(\rho)$ fonksiyoneli tanımlanmakta ve terimleri yine $\rho_o(r)$ 'ya bağlı olarak yazılabilmektedir. Kesin taban durumu bu tanımlanan fonksiyonelin minimuma indirgenmesiyle bulunabilmektedir. Bu durumda verilmiş $\rho_o(r)$ için enerji ifadesi;

$$E_o = \min_{\psi \rightarrow \rho_o} \langle \psi | T_e + V_{dış} + V_H | \psi \rangle \quad (2.22)$$

olmaktadır. T_e elektronların kinetik enerjisi, $V_{dış}$ elektronları etkileyen çekirdek kaynaklı dış potansiyel enerji ve V_H ise Hartree enerjisi olup elektronların Coulomb potansiyel enerji ifadesi olarak tanımlanmaktadır.

2.2.5. Kohn-Sham teoremi

Yukarıda bahsettiğimiz denklemler Kohn ve Sham'ın önerileriyle 1965 yılında çözüme ulaşmıştır [62]. Bu kısımda Denklem 2.21'de verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun $\rho_o(r)$ olduğunu kabul edeceğiz. Bu durumda Kohn ve Hohenberg tarafından bulunmuş olan enerji ifadesi;

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int \int dr' dr \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{XC}[n] \quad (2.23)$$

halini almaktadır. Şimdi, aşağıdaki gibi tanımlanan bir $\rho(r)$ elektron yoğunluğu tanımlayabiliriz;

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(r)|^2. \quad (2.24)$$

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

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{den}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r). \quad (2.25)$$

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

$$\sum_i \varepsilon_i = \sum_i \left[\Phi_i \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{den}(r) \right) \Phi_i \right] = T_0[\rho] + \int dr V_{den}(r) \rho(r). \quad (2.26)$$

Bu durumda Denklem 2.23 aşağıdaki şekile dönüşecektir;

$$E_{el}[\rho] = \sum_j \varepsilon_j + \int dr V_{den}(r) \rho(r) + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int \int dr' dr \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} + E_{XC}[\rho]. \quad (2.27)$$

Burada karşımıza çıkan iki ihtimal vardır. $\rho(r)$ 'yu, V_{den} 'nin bir fonksiyonu olarak kabul edip, V_{den} 'e bağlı olarak, veya V_{den} 'i, $\rho(r)$ 'nun bir fonksiyonu olarak kabul edip, $\rho(r)$ 'ya bağlı olarak minimizasyon uygulamak gerekmektedir. Biz burada, $\rho(r)$ 'ya bağlı olan bir döngü ele alıp, $E_{el}[\rho]$ 'yu minimum hale getirecek $V_{den}(r)$ 'yi aşağıdaki gibi yazacağız;

$$V_{den}(r) = V_{dış}(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} = V_{KS}(r) + E_{sabit}. \quad (2.28)$$

V_{KS} , Kohn-Sham potansiyeli olan etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilmektedir [62];

$$\begin{aligned} V_{KS}(r) &= V_{dış}(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \\ &= V_{dış}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Burada V_H , Hartree enerjisidir. Coulomb potansiyeline eşdeğerdir. Yukarıdaki eşitlikte karşılığı aşağıdaki şekildedir;

$$V_H(r) = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.30)$$

V_{XC} ifadesi ise etkin bir tek elektron değiş-tokuş potansiyelidir ve karşılığı aşağıdaki şekildedir;

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.31)$$

Şimdi Denklem 2.23 ve Denklem 2.24' ü sırası ile, temel hal durumunu temsil edecek şekilde aşağıdaki gibi yazabiliriz;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \Phi_j(r) = \varepsilon_j \Phi_j(r) \quad (2.32)$$

$$\rho_o(r) = \sum_{j=1}^N |\Phi_j(r)|^2. \quad (2.33)$$

Denklem 2.32'de köşeli parantez içinde vermiş olduğumuz ifade Kohn-Sham hamiltoniyeni olarak isimlendirilir ve $\hat{H}_{KS}$ ile gösterilmektedir. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebilmeye özelliğine sahiptir. Bu nedenle bu denklemlere “kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri” adı verilmektedir [62]. Aradığımız olan doğru taban hali yoğunluk fonksiyonu, enerji değerini minimum yapan $\rho_o(r)$ fonksiyonudur.

2.3. Değiş-tokuş-korelasyon Fonksiyonelleri

Elektronların spinlerinin değişmesi halinde sistem üstünde oluşturacağı değişiklikler “değiş-tokuş”, elektronların birbirleriyle etkileşmesinden kaynaklanan enerji değişimleri ise “korelasyon” kısmında incelenmektedir. Yukarıda bahsettiğimiz eşitliklerin çözümlenebilmesi ve değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonellerinin tanımlanabilmesi için tekrardan yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bunların başında “Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)” ve “Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA)” gelmektedir.

2.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

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

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int dr \epsilon_{XC}^{homojen}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (2.34)$$

olarak yazılır [68]. $\epsilon_{XC}^{homojen}$ ifadesi $\rho(\vec{r})$ yoğunluğunda etkileşen homojen elektron gazındaki her bir parçacık için değiş-tokuş-korelasyon enerjisini temsil etmektedir. LDA özellikle zayıf şekilde pertürbe olan elektron gazı için ideal bir yaklaşım olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle metal karakteristik gösteren bileşikler için ideal bir yaklaşım olsa da bütünleşik enerjiyi ve bulk modülünü daha büyük hesaplarken örgü parametrelerini daha küçük hesaplama eğilimi vardır.

2.3.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)

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

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int f^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})]dr \quad (2.35)$$

sayısal olarak ifade edilmiştir [69, 70].

2.3.3. Sözde-potansiyel (pseudopotansiyel) metodu

Çoğu malzemenin tüm fiziksel ve kimyasal özelliklerini sahip oldukları değerlik elektronları ile ifade edebileceğimiz için malzemelerdeki elektronik özellikleri çekirdek (core) ve değerlik elektronları olarak ayırıp sözde-potansiyel metodunu uygulayabiliriz. Bu tip sistemlerde çekirdek elektronlarının birebir etkileşimi yerine sözde-potansiyel ifadesi yazılarak hesaplamalar yapılacaktır. Çekirdek ile kor elektronlarının oluşturduğu sisteme “iyon çekirdeği” adı verilmektedir. Sözde-potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronlarının tamamen etkisi olurken, iyon çekirdeğinin ise hiçbir rolü yoktur. Denklem 2.36.’da verilen Schrödinger dalga fonksiyonu ψ ise, değerlik elektronlarından gelen etkisi az olan bir ϕ fonksiyonu ile, iyon çekirdeklerinden kaynaklanan ϕ_c fonksiyonlarının toplamı şeklindeki aşağıdaki gibi yazılabilir [71];

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c. \quad (2.36)$$

Eşitlikteki b_c katsayıları, ψ ile ϕ_c ’nin aşağıdaki şekilde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir;

$$\langle \psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (2.37)$$

Sistemin elektronik enerji ifadesini yeniden düzenlersek;

$$H\phi + \sum_c (\epsilon - E_c | \phi_c \rangle \langle \phi_c | \phi) = \epsilon \phi \quad (2.38)$$

şeklinde olmaktadır. E_c ifadesi, kordaki öz değerlerden biridir. Bulmuş olduğumuz son eşitlik yardımıyla aşağıdaki gibi iki denklem yazabiliriz [39];

$$(H + V_R)\phi = \varepsilon\phi, \quad (2.39)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon\phi. \quad (2.40)$$

İlk denklemde tanımlanmış olan V_R , itici bir potansiyel operatörüdür. İkinci denklemde verilen V_{ps} potansiyeli ise, Phillips ve Kleinman'ın 1959 senesinde yapmış oldukları çalışmalar ve onlardan bağımsız bir şekilde Artencik'in yapmış olduğu çalışmalar sonucunda, aşağıda verilen şekilde tanımlanmış olan sözde-potansiyel operatörüdür [71];

$$V_{ps} = V_A + V_R. \quad (2.41)$$

Bu potansiyel etkin bir potansiyel olan V_A ile itici bir potansiyel olan V_R 'nin birbirleri ile yaptıkları etkileşimlerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan V_{ps} potansiyeline pseudopotansiyel ve ϕ 'ye de pseudo dalga fonksiyonu denir.

2.4. Örgü Sabitlerinin ve Bulk Modülünün Belirlenmesi

İncelenecek olan kristalin fiziksel özellikleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için, öncelikle toplam enerjinin biliniyor olması gerekmektedir. Toplam enerjiyi hesaplayabilmek için denge durumundaki örgü sabitlerinin bulunması gerekmektedir. Denge durumu örgü sabitlerinin tayin edilebilmesi için ise öncelikle kristalin yapısı bilinmelidir. Bu kristal yapıda denge durumu örgü sabitlerini belirlemek için aşağıda verilen enerji ifadesi kullanılarak

$$E_{l,j,m,m'}^{I,\sigma,\sigma'} = E_{l,j}^I \sum_{m_j=-j}^j \alpha_{m_j}^{\sigma,l,j} U_{m_j,m}^{\sigma,l,j} \alpha_{m_j}^{\sigma',l,j} U_{m_j,m'}^{*,\sigma,l,j}. \quad (2.42)$$

farklı hacim değerlerine karşılık gelen enerjiler hesaplanır. Elde edilmiş olan sonuçlardan yararlanılarak, enerjiye karşı hacim grafiği çizilir. Bu grafikte enerjinin

minimum değerde olduğu yerde hacmin değeri belirlenir. Toplam enerji ve denge durumundaki örgü sabiti bulunduktan sonra aşağıda verilen Murnaghan eşitliklerinden [72];

$$P = \frac{B_0}{B_0'} \left[\left(\frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (2.43)$$

$$E = \frac{\Omega_0 B_0}{B_0'} \left[\frac{1}{B_0' - 1} \left(\frac{\Omega}{\Omega_0} \right)^{B_0' - 1} + \frac{\Omega}{\Omega_0} \right] - \frac{\Omega_0 B_0}{B_0' - 1} + E(\Omega_0) \quad (2.44)$$

bulk modülü (B_0) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') hesaplanır.

2.5. Elastik ve Mekanik Hesaplamalar

Tek kristalin elastik hesaplamalarını yapmak malzemenin işlenebilirliği hakkında bize önemli fikirler verecektir. Hekzagonal bir sistem için birbirinden bağımsız C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} ve C_{44} şeklinde bağımsız beş elastik sabit vardır. Altıncı sabit $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ ile bulunabilir. Bu elastik sabitlerin üretilmesinde iyi bilinen gerilme-gerinim metodu [41, 73] kullanılmıştır ve burada bir kez daha belirtilmesine ihtiyaç duyulmamaktadır. Mekanik kararlılık şartı [74] hekzagonal faz için;

$$C_{44} > 0; C_{11} > |C_{12}|; \text{ ve } (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13} \quad (2.45)$$

şeklinde ifade edilir. Çok kristal bulk modülü (B_{VRH}) ve çoklu-kristal shear modülü (G_{VRH}) direk olarak Voigt-Reuss-Hill (VRH) [75, 76] yaklaşımı ile hesaplanabilir. Voigt yaklaşımı [42] mekanik modüllerinin sabit zorlama altında üst sınırını belirlerken Reuss yaklaşımı sabit zorlama altında alt limiti belirler ve şu şekilde verilirler:

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad (2.46)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (2.47)$$

$$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (2.48)$$

$$G_R = \frac{1}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (2.49)$$

S_{ij} , C_{ij} matrisinin tersidir. Hill yaklaşımı [77] ise Voigt ve Reuss yaklaşımlarının ortalama mekanik modüllerinin değerini gösterir ve şu şekilde gösterilir:

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (2.50)$$

$$G_H = \frac{G_V - G_R}{2} \quad (2.51)$$

B_H ve G_H değerleri Young modülü (E) ve Poisson oranı (ν) değerlerinin bulunması için aşağıdaki ifadelerde kullanılırlar;

$$E = \frac{9G_H B_H}{(3B_H + G_H)} \text{ ve } \nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (2.52)$$

Bulk modülü bir malzemenin sertliği ile ilgili ön bilgi verse de diğer mekanik özelliklerin de incelenmesi gerekir. Shear modülü sertlik konusunda daha fazla bilgi içerdiğinden yüksek bulk modülü her zaman sert malzeme anlamına gelmemektedir. Young modülü ise bir malzemenin esnekliği hakkında bilgi verir. Young modülünün değeri büyüdükçe malzeme esnekliğini kaybetmektedir. Pugh kriterlerine [78] göre B_H/G_H oranı 1,75'den büyükse malzeme esnek özellik göstermektedir, değil ise kırılıgandır. Ayrıca Poisson oranı 0,1 civarında olan malzemeler kovalent bağ hakimiyeti altındayken 0,33 civarlarında olan malzemeler de metalik bağ daha baskındır [79].

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

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0, \quad A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R}, \quad A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R}. \quad (2.53)$$

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

Debye sıcaklığı (Θ_D) bir malzemenin ısısal iletkenliği, özgül ısısı, elastik sabitleri ve süperiletkenliği ile doğrudan ilişkilidir. Düşük sıcaklıklarda titreşim uyarılmaları genelde akustik titreşimlerden kaynaklanır ve bu nedenle ortalama akustik dalga hızı (V_M) kullanılarak Θ_D değeri aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir [80].

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n N_A \rho}{4\pi M} \right)^{1/3} V_M \quad (2.54)$$

Burada h , k_B , N_A , M , n ve ρ parametreleri sırasıyla Planck sabiti, Boltzmann sabiti, avagadro sayısı, moleküler ağırlık, bir moleküldeki atom sayısı ve kütle yoğunluğunu ifade eder. Akustik dalga hızları [80];

$$V_T = \left(\frac{G_H}{\rho} \right)^{1/2}, \quad V_L = \left(\frac{3B_H + 4G_H}{3\rho} \right)^{1/2}, \quad V_M = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_T^3} + \frac{1}{V_L^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (2.55)$$

şeklinde verilir. Burada V_T ve V_L enine ve boyuna akustik dalga hızlarını temsil eder. Aynı zamanda bu hızlar kullanılarak fonon dağılım eğrilerinin eğimleri yardımıyla bazı elastik sabitler de hesaplanabilir. Hekzagonal yapı için akustik hızlar kullanılarak aşağıdaki hesaplamalar yardımıyla bazı elastik sabitler bulunabilir.

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

$$[001]V_{LA} = \sqrt{C_{33}/\rho}, \quad [100]V_{TA} = \sqrt{C_{44}/\rho}, \quad (2.56)$$

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

$$[100]V_{LA} = \sqrt{C_{11}/\rho}, \quad [010]V_{TA_1} = \sqrt{C_{66}/\rho}, \quad [001]V_{TA_2} = \sqrt{C_{44}/\rho}. \quad (2.57)$$

2.6. *Ab initio* Örgü Dinamiği Teorisi

Bu metot içinde kristaldeki elektron ve iyon potansiyeli, atomik yerdeğişirmelere bağlı olan bir $\lambda=(\lambda_i)$ parametresi cinsinden ifade edilebilir [71]. Böylelikle elektronların temel hal enerjisinin λ_i parametresine göre türevi;

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (2.58)$$

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

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} = \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{iyon}}(R - R') + \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{elektron}}(R - R'). \quad (2.59)$$

İyonik kuvvet sabitleri, aşağıda belirtilen iyonik enerjinin yerdeğişirmeye göre ikinci türevinden hesaplanabilmektedir;

$$E_{\text{iyon-iyon}} = \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|}. \quad (2.60)$$

Elektronik kuvvet sabitleri, iyon-elektron etkileşiminden oluşan potansiyellerle aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{elektron}}(R - R') \\ = \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)} \frac{\partial V_{\text{iyon}}(r)}{\partial u_{\beta j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{\text{iyon}}(r)}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \right) dr. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Toplam kuvvet sabiti ise aşağıdaki gibi bir hareket denkleminde yerine konulduktan sonra, sistemdeki iyonların titreşim enerjileri ve titreşim vektörleri hesaplanmaktadır;

$$M_i \ddot{u}_i(R) = - \sum_{R',j} \Phi_{\alpha\beta}^{\text{iyon+elektron}} u_\beta(R'). \quad (2.62)$$

BÖLÜM 3. HESAPLAMA VE SONUÇLAR

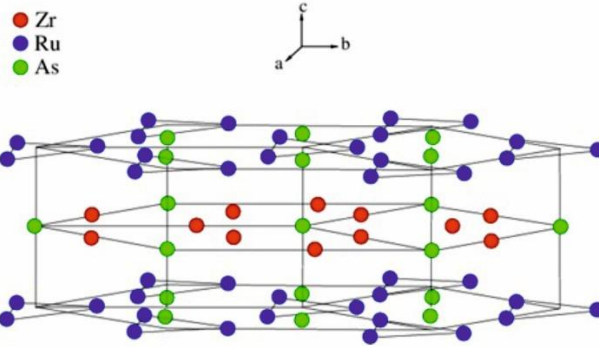
Bu tezde yürütülen ilk prensip hesaplamaları, Quantum Espresso [39, 40] paketinde uygulandığı gibi dalga fonksiyonunun bir düzlem-dalga genişlemesini kullanan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine dayanmaktadır. Elektronik değişim korelasyon enerjisi, Perdew-Burke-Ernzerhof Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı'na (GGA) [69] göre tahmin edilir. Değerlik elektronlarının elektronik dalga fonksiyonları, 60 Ry kinetik enerji kesmesi içinde ayarlanmış bir düzlem-dalga temeli ile genişletilir. Elektronların ve iyon çekirdeklerinin etkileşimi, norm koruyucu psödopotensiyellerle [81] temsil edilir. Kohn-Sham denklemlerinin [62] kendi kendine tutarlı çözümleri, Monkhorst-Pack özel $\vec{k}$ noktaları [82] kullanılarak elde edilir. Toplam enerji hesaplamaları için kendi kendine tutarlı prosedür, Brillouin bölgesinde düzgün dağılmış $\vec{k}$ noktalı ($8 \times 8 \times 8$) bir kafes üzerinde yürütülürken, elektronik özelliklerin araştırılması ($24 \times 24 \times 24$) $\vec{k}$ -nokta ağ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fonon özelliklerinin araştırılması, Doğrusal Tepki Teorisi [39, 40] yardımıyla gerçekleştirilmiştir. İlk önce, $4 \times 4 \times 4$ $\vec{q}$ noktalık bir ağ üzerinde on iki dinamik matris elde edilmiştir. Bundan sonra, Fourier dönüşümü kullanılarak gerçek uzaya dönüştürülmüş ve keyfi noktalarda fonon dallarını almak için kullanılan kuvvet sabitli matrisler oluşturulmuştur. Elektron-fonon etkileşimi özelliklerinin araştırılması, Doğrusal Tepki Teorisi [39, 40] ve Migdal-Eliashberg [45, 46] teorisi birleştirilerek gerçekleştirilmiştir. ZrRuAs bileşikleri için Eliashberg spektral fonksiyonunun hesaplanmasının daha yoğun olarak ($24 \times 24 \times 24$) $\vec{k}$ ağ kullanılarak yapıldığını belirtmekte fayda vardır.

3.1. Yapısal ve Elektronik Özellikler

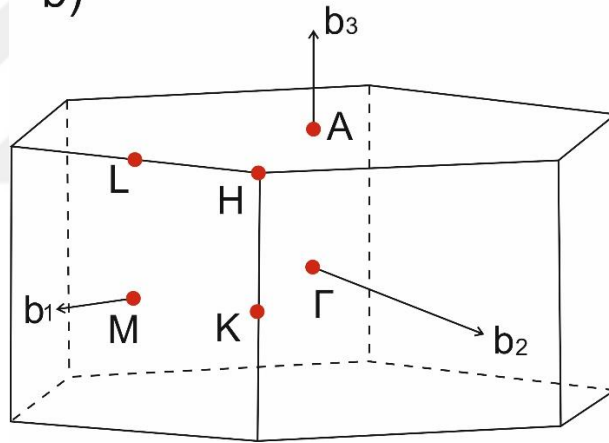
ZrRuAs bileşiği, hekzagonal ZrNiAl-tipi kristal yapıya sahip olup (bkz. Şekil.3.1. (a)) uzay grubu numarası $P\bar{6}2m$ (Wyckoff no: 189) olarak belirlenmiştir. Buna göre ZrRuAs bileşiğinin atomik konfigürasyonu, $(3f)(X_{Zr}, 0, 0)$ konumunda üç Zr atomu, $(3g)(X_{Ru}, 0, 1/2)$ konumunda üç Ru atomu, $(2d)(1/3, 2/3, 1/2)$ konumunda iki As(1) atomu ve $(1a)(0,0,0)$ konumunda ise bir As(2) atomu şeklindedir. Buradan da görülebileceği gibi hekzagonal ZrRuAs bileşiği a ve c gibi iki örgü sabitinin yanı sıra X_{Zr} ve X_{Ru} gibi iki adet iç koordinat değişkeni ile tanımlanmaktadır. Hesaplamamızın başında, atomik kuvvetleri ve toplam enerjiyi en aza indirerek denge hacmini ve iç parametreleri belirlemek için tam yapısal optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Ardından, minimum toplam enerji etrafındaki toplam enerji hesaplamaları, hacim verisine karşı enerji oluşturmak için gerçekleştirilmiştir. Bulk modülü (B) ve Bulk modülünü basınca göre birinci türevi (B') değerleri, Murnaghan durum denklemi kullanılarak elde edilmiştir. Tablo 3.1.'de hekzagonal ZrRuAs bileşiği için örgü parametrelerinin hesaplanan değerleri, hesaplanan iç parametreler ve B ile B' değerleri daha önceki deneysel verilerle [17, 18] kıyaslanarak sunulmuştur. Bu çalışmanın ZrRuAs bileşiğinin yapısal özellikleri üzerine yapılan ilk teorik hesaplamalar olduğunu, zira daha önceki teorik çalışmaların [38] deneysel kafes sabitleri ve iç koordinatlar kullanıldığından bahsetmeye değer. a ve c' nin sunulan değerleri sırasıyla deneysel değerlerinden [17, 18] yaklaşık % 0.5 ve % 2 daha yüksek çıkarken, iç koordinatların hesaplanan değerleri deneysel değerleriyle [17, 18] neredeyse aynıdır. Ne yazık ki deneysel sonuçlar B ve B' için mevcut değildir. ZrRuAs bileşiklerinin hekzagonal ZrRuAl tipi tabaka kristal yapısı Şekil 3.1. (a)'de gösterilmektedir. Her hekzagonal ZrRuAs tabakası, Zr ve As veya Ru ve As atomları ile doldurulur. Şekil 3.1. (a)'den görülebileceği gibi, Ru_3 kümesi hekzagonal ZrRuAs bileşiklerinde oluşturulmuştur. Kümedeki Ru-Ru atomlar arası mesafe, saf metal Ru' da karşılık gelen 2,68 Å mesafe değerinden daha uzun olan 2,80 Å 'dur. Bu sonuç, bu bileşikte zayıf Ru-Ru metalik bağını ortaya koymaktadır. Ru ve As atomları arasındaki ortalama bağ uzunlukları değeri 2,56 Å'dur; bu, Ru ve As'in atom yarıçaplarının toplamından önemli ölçüde daha kısadır ve yaklaşık 2,92 Å'dur. Bu sonuç, elektronegatifliklerinin benzerliğinden kaynaklanabilecek bu atomlar arasında güçlü

bir kovalent bağı işaret eder. Ayrıca, hekzagonal ZrRuAs bileşiklerinde, bazı atomların elektronegatiflik değerleri arasındaki fark nedeniyle bir miktar iyonik karakter vardır. Sonuç olarak, hekzagonal ZrRuAs bileşiklerinde bağlanma, metalik, kovalent ve iyonik karakterin bir karışımını içerebilir.

a)



b)



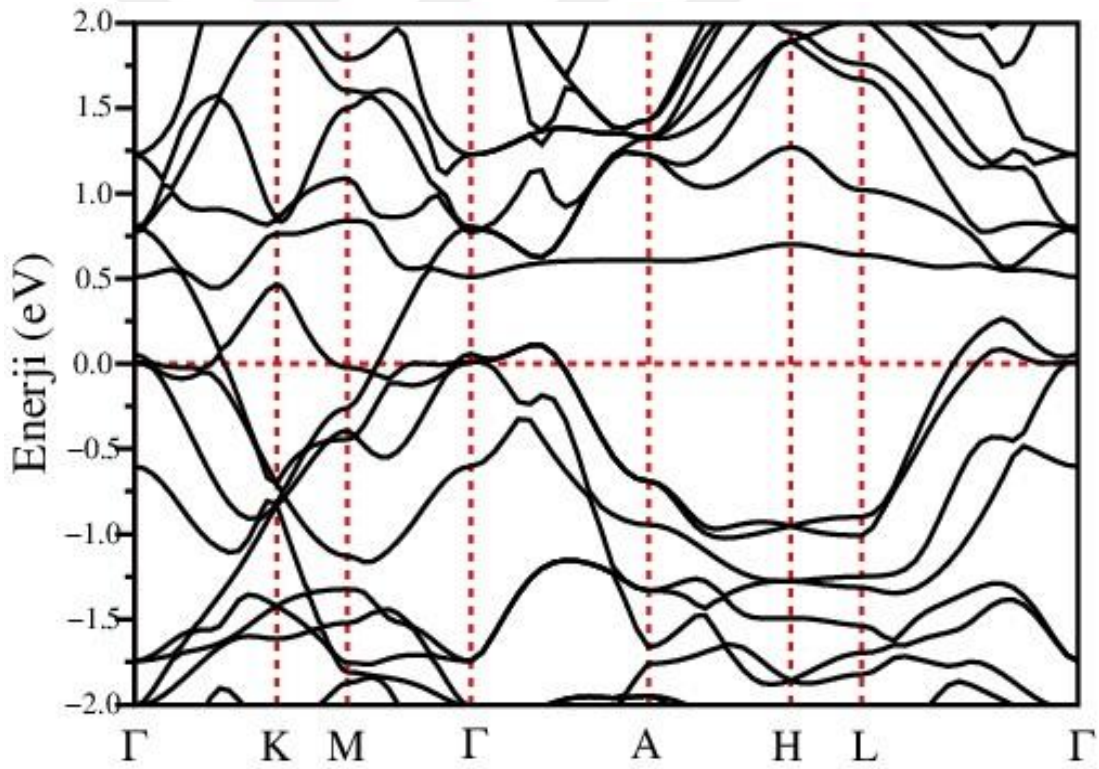
Şekil 3.1. (a) ZrRuAs bileşiğinin hekzagonal ZrNiAl tipi tabaka kristal yapısı ve (b) önemli yüksek-simetri noktalarını da gösteren Brillouin bölgesi. Katmanlar (Zr-As katmanı ve Ru-As katmanı olarak ikiye ayrılmıştır).

Tablo 3.1. ZrRuAs bileşiği için hesaplanan kafes sabitleri (a ve c) ve iç parametreler (x_{Zr} ve x_{Ru}) değerlerinin önceki deneysel değerlerle kıyaslanması.

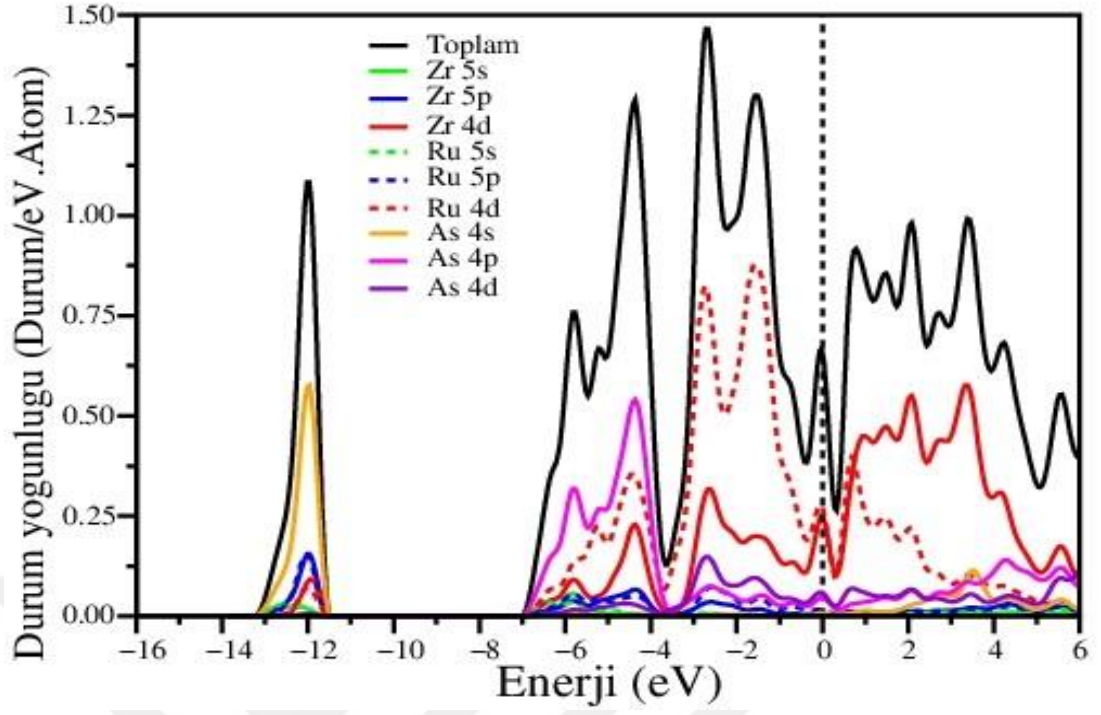
Kaynak	a (°Å)	c (°Å)	x_{Zr}	x_{Ru}	B (GPa)	B'
Bulduğumuz değerler	6.619	3.978	0.581	0.244	185.80	5.00
Deneysel [17, 18]	6.586	3.891	0.584	0.245		

Şekil 3.2., hekzagonal kafesin Brillouin bölgesi içindeki birkaç yüksek simetri yönü boyunca denge kafes sabitlerinde ZrRuAs bileşiğinin elektronik yapısını gösterir. Genel bant yapısı Hase [38] tarafından sunulana benzer. Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi, bazı bantların Fermi seviyesini geçtiğini gözlemledik, bu da incelenen bileşiğin metalik davranış gösterdiği anlamına gelir. Elektronik bant yapısının doğasını daha da aydınlatmak için, Şekil 3.3.'de gösterildiği gibi ZrRuAs bileşiğinin durumlarının (DOS) toplam ve kısmi yoğunluğunu hesapladık. -12.0 eV'deki zirve, esas olarak As 4s durumlarının baskın katkısından, Ru 5p, Zr 4d ve Ru 4d durumlarından daha az katkıdan kaynaklanır. Bu zirveden sonra 4,5 eV'luk büyük bir boşluk vardır. Ardından, ana değerlik bandı bölgesi -7,0 eV'tan -3,6 eV'ye uzar. Açıkça, As 4p ve Ru 4d, -7,0 ila -3,6 eV enerji aralığı altında birbirleriyle güçlü hibridizasyon sergilerler ve bu da güçlü Ru-As bağına ortaya çıkarır. Bu enerji aralığında, As 4p durumları da Zr 4d durumları ile hibritleşir ancak bu hibridizasyon, As 4p ve Ru 4d durumları arasındaki ilgili hibridizasyondan daha zayıftır. Bu gözlem, ortalama Zr-As mesafesinin (2,79 Å), Ru ve As atomları arasındaki karşılık gelen mesafeden (2,56 Å) neden daha uzun olduğunu açıklar. -3,6 ila -0,4 eV enerji aralığı için, DOS özellikleri esas olarak Ru atomlarının d durumlarından oluşur ve Zr 4d durumlarından daha küçük ama kayda değer katkı sağlar. Bu nedenle, Fermi seviyesi civarındaki durumlar, geçiş metal atomlarının d durumları tarafından büyük ölçüde doldurulur. Ayrıca, Fermi seviyesi tam olarak keskin tepe noktasına düşer ve bu da Fermi seviyesinde $N(E_F) = 0,625$ durum/eV.atom) yüksek bir durum yoğunluğu değerine yol açar. Bu özellik, diğer süperiletkenler [83-87] için benzer bir özellik olarak rapor edildiğinden, malzemelerde süperiletkenlik oluşumu için uygundur. Hesaplanan $N(E_F)$ değeri, karşılık gelen FLAPW (1.070 durum/eV.atom) [38] değerinden biraz daha düşüktür. Bu fark iki nedene bağlanabilir. İlk olarak, önceki teorik hesaplamalarda [38] GGA yaklaşımı yerine LDA yaklaşımı kullanılır. İkincisi, önceki teorik hesaplamalar [38], teorik değerleri yerine deneysel kafes parametreleri ve deneysel iç koordinatlar [17, 18] kullanılarak yapılmıştır. BCS teorisinde Cooper çiftlerinin oluşumu, Fermi seviyesine yakın enerjileri olan elektronlar tarafından gerçekleştirildiğinden, elektronik durumların $N(E_F)$ değerine katkıları belirlenmelidir. DOS'nun yörünge analizi, temel olarak Zr (%39), Ru (%44) ve As (%17) elektronik durumlarının $N(E_F)$ değerine katkıda bulunduğunu göstermektedir. En önemlisi, hesaplanan $N(E_F)$ değeri yaklaşık

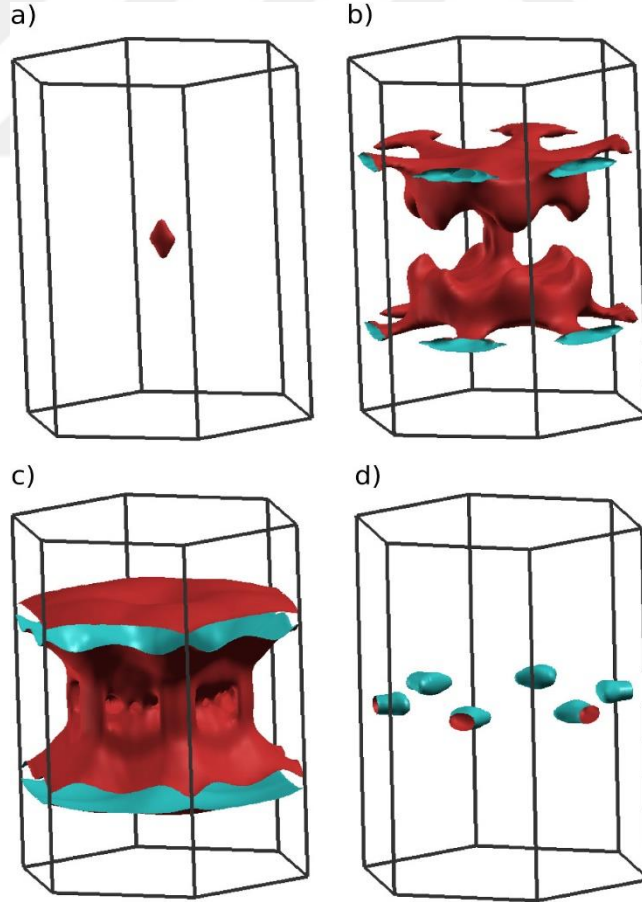
olarak %41 Ru 4d ve %38 Zr 4d durumlarından oluşur. Bu gözlem, geçiş metali atomlarının d durumunun ZrRuAs bileşiklerinde elektriksel iletkenliğe neden olduğunu önermektedir. Hekzagonal ZrRuAs bileşiklerinin Fermi seviyesi, dört dağıtıcı elektronik bant ile çaprazlanmıştır. Dolayısıyla, Şekil.3.4.' te görülebilen dört farklı Fermi yüzey tabakası meydana gelir. Şekil 3.4.(a)'daki delik özelliği gösteren küçük Fermi yüzeyi, Γ yüksek simetri noktasıyla çevrilidir. Şekil 3.4.(b) ve Şekil 3.4.(c)'de, her iki Fermi yüzey tabakası da Γ yüksek simetri noktasını saran içi boş bir tüpten meydana gelmiştir. Bu Fermi yüzeyleri esas olarak $\Gamma - K$, $M - \Gamma$, $\Gamma - A$ ve $L - \Gamma$ yönleri boyunca bulunan elektronik bantlardan kaynaklanmaktadır. Bu Fermi yüzeylerinin her ikisi de $\Gamma - A$ ve $L - \Gamma$ yönlerinin ortası dışında delik özelliği göstermektedir. Öte yandan, Şekil 3.4.(d)'deki elektron karakteristikli Fermi yüzeyi M simetri noktasının etrafında kapalı bir perde oluşturmaktadır.



Şekil 3.2. Hekzagonal Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca hekzagonal ZrRuAs bileşiğinin elektronik bant yapısı. Fermi seviyesi 0 eV'ye karşılık gelir.



Şekil 3.3. Hekzagonal ZrRuAs için durumların toplam ve kısmi yoğunluğu.



Şekil 3.4. h-ZrRuAs bileşiği için hesaplanmış Fermi yüzeylerinin gösterimi.

3.2. Elastik ve Mekanik Özellikler

Süperiletkenlerin ikinci dereceden elastik özellikleri, atomlar arası potansiyeller, durum denklemi ve fonon spektrumu gibi mekanik özellikler ve dinamik özellikler hakkında bize kayda değer bilgiler sağladığı için ayrıntılı olarak incelenmeli ve analiz edilmelidir. Bu tezde, tek kristal elastik sabitlerinin tahmini için genelleştirilmiş Hooke yasasına dayanan etkili gerilme-gerinim yöntemi [41] tercih edilmiştir. Hekzagonal kristaller için C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} ve C_{44} olmak üzere beş bağımsız elastik sabit mevcuttur. Bu elastik sabitlerin hesaplanan değerleri Tablo 3.2.'de verilmiştir. Bildiğimiz kadarıyla, ZrRuAs bileşiklerinin ikinci derece elastik sabitleri şuana kadar hesaplanmamış veya ölçülmemiştir. Tablo 3.2.'ye göre, C_{33} , C_{11} 'den daha büyük bir değere sahiptir, bu da incelenen bileşiğin x eksenini boyunca olana kıyasla, z eksenini boyunca daha fazla sıkıştırılamaz olduğunu gösterir. Born-Huang' ın kafes dinamik teorisine [74, 88] göre, hekzagonal kristaller için mekanik kararlılık kriterleri teori kısmında verilen Denklem 2.45 ile hesaplanabilmektedir. Tablo 3.2.'den çıkarılabileceği gibi, hesaplanan elastik sabit değerleri, hekzagonal ZrNiAl tipi kristal yapısında ZrRuAs bileşiklerinin mekanik kararlılık kriterlerini karşıladığını göstermektedir.

Tablo 3.2. Hekzagonal ZrRuAs bileşiği için hesaplanan tek kristal elastik sabitleri (GPa cinsinden C_{ij}). Hekzagonal bir faz için, lineer olarak bağımsız beş tek kristal elastik sabit vardır, yani C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} ve C_{44} . Altıncı C_{66} , $1/2(C_{11}-C_{12})$ 'ye eşittir.

Kaynak	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
ZrRuAs	308.79	124.20	133.54	323.73	85.21	92.29

Hekzagonal ZrRuAs bileşikleri için belirlenen B_{VRH} , G_{VRH} , E , B_H/G_H ve ν değerleri Tablo 3.3.'te listelenmiştir. Bildiğimiz kadarıyla ZrRuAs bileşiklerinin elastik modülleri daha önce deneysel veya teorik olarak çalışılmamıştır. Bununla birlikte, belirlenen B_H değeri, Murnaghan durum denklemi (ayrıca bkz. Tablo 3.1) yardımıyla toplam enerji hesaplamalarından elde edilmiş, buna karşılık gelen 185,80 GPa değeri ile karşılaştırılabilir, bu da GGA hesaplamalarımızın duyarlılığını gösterir. İncelenen malzemenin esnek/kırılgan yapısı iki fiziksel nicelik ile tanımlanabilir [78, 79]. Bunlar Pugh'un süneklik indeksi (B_H/G_H) ve ν 'dür. Pugh kriterlerine göre [78], B_H/G_H oranı

1,75 kritik değerinden daha büyük değerler alıyorsa, malzeme esnek bir karaktere sahiptir; aksi halde malzeme kırılğan bir karaktere sahiptir. ZrRuAs bileşiği için bu oran 2,15'e eşit olduğundan, bu süperiletken esnektir. Ayrıca, Poisson oranı ZrRuAs bileşiğinin esnek karakterini [79] desteklemektedir: çünkü değeri kritik değer olan 0.26'dan büyüktür. Ayrıca, Poisson oranı bize malzemelerdeki bağların doğası hakkında da bilgi verir. Bu oranın değeri kovalent malzemeler için 0,1 civarında iken, metalik malzemeler için 0,33 civarında olmaktadır. ZrRuAs bileşiği için ν değeri 0,33'e yakın olduğundan, bu süperiletken önemli ölçüde metalik bağ nedeniyle esnektir.

Tablo 3.3. Hekzagonal ZrRuAs için izotropik bulk modülü B_{VRH} , kesme modülü G_{VRH} , Young modülü E (tümü GPa cinsinden), B_H/G_H oranı ve Poissons oranının ν 'nin hesaplanan değerleri.

Kaynak	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	B_H/G_H	ν
ZrRuAs	191.54	191.30	191.42	89.21	89.06	89.14	231.48	2.15	0.298

Düşük sıcaklıklarda, titreşim uyarımları yalnızca akustik titreşimlerden türetilir. Bu nedenle, Debye sıcaklığı (Θ_D), elastik sabitlerden elde edilebilir çünkü uzun dalga boyu sınırında, akustik fonon dalları, bunlara yakından bağlıdır. Anderson [80] , Θ_D 'yi Denklem 2.54'de verildiği şekilde ifade edilebileceğini göstermiştir. Ortalama ses hızı (V_M) ise Denklem 2.55'de verilmiştir. Hekzagonal ZrRuAs bileşiğinin V_M ve Θ_D değerleri Tablo 3.4.'te gösterilmektedir. Ne yazık ki, ZrRuAs bileşiklerinin Θ_D değerleri için herhangi bir deneysel veriye rastlamadık, ancak hesaplamalarımızın ZrRuAs bileşiğinin termal özellikleri üzerine gelecekteki teorik ve deneysel çalışmaları teşvik edeceğini umuyoruz.

Tablo 3.4. Hekzagonal ZrRuAs bileşiği için enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama ses hızları (V_M) ve Debye sıcaklığının (Θ_D) hesaplanan değerleri.

Kaynak	V_T (m/s)	V_L (m/s)	V_M (m/s)	Θ_D (K)
ZrRuAs	3179.9	5932.8	3551.2	412.9

3.3. Fonon ve Elektron-Fonon Etkileşim Özellikleri

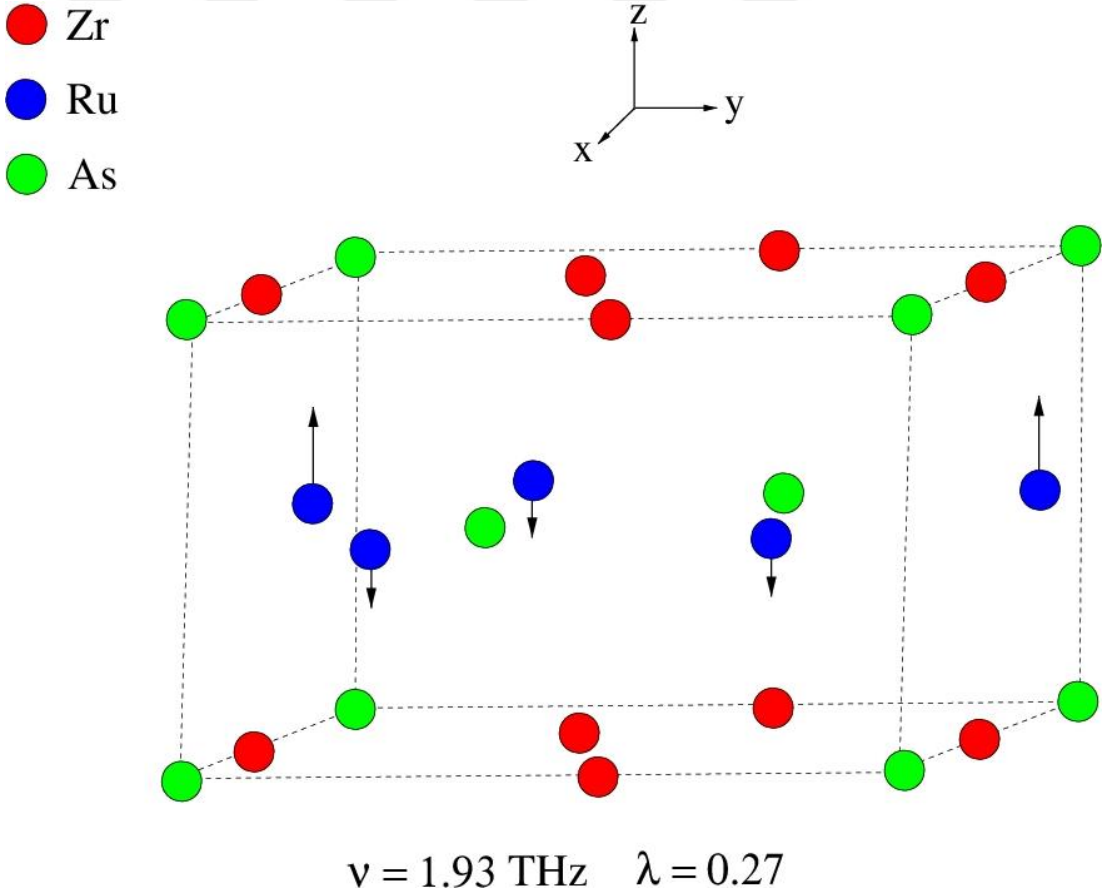
ZrRuAs bileşiğinin ilkel birim hücresi üç formül biriminden (toplam dokuz atomdan) oluştuğundan, 3 akustik dal ve 24 optik daldan oluşan 27 fonon dalı mevcuttur. İlk olarak, Raman saçılması ve kızılötesi absorpsiyonda kayda değer bir rol oynadıkları için ZrRuAs bileşiğinin bölge-merkezli optik fonon modlarını sunacağız ve tartışacağız. ZrRuAs bileşiğinin bölge-merkezli optik fonon frekansları, D_{3h} nokta grubunun indirgenemez temsili ile kategorize edilebilir. Grup teorisinden tahmin edildiği gibi, ZrRuAs bileşiğinin bölge merkezli optik fonon modlarının simetrileri şu şekilde ifade edilebilir:

$$\Gamma(D_{3h}) = 2A'_1 + 2A'_2 + 6E' + A''_1 + 3A''_2 + 2E''$$

A ve E sırasıyla tek ve çift dejenere modlardır. ZrRuAs bileşiğinin bölge-merkezli optik fonon modlarının frekansları, elektron-fonon etkileşim parametreleri (λ) ve öz karakterleri Tablo 3.5.'te sunulmuştur. Bu fonon modlarının özvektörlerinin incelenmesi, şunu ortaya koymaktadır: (i) A_1'' , A_2'' ve E'' modlarındaki atomik hareketler z yönündedir ve (ii) ilgili atomların yer değiştirmeleri, A'_1 , A'_2 ve E' modları için x-y düzleminde sınırlandırılmıştır. 1,93 THz'deki en düşük E'' fonon modu, bölge-merkezli optik fonon modları arasında 0,27'lik en büyük elektron-fonon etkileşim parametresine sahiptir. Bu nedenle, Şekil.3.5.'te gösterilen bu fonon modunun atomik hareket modelini incelemek ilginç olacaktır. Bu şekil, bu fonon modunun, z yönü boyunca Ru atomlarının karşıt titreşimlerinden oluştuğunu, geri kalan atomların bu Raman aktif moduna katılmadığını ortaya koymaktadır. Bu sonuç, $N(E_F)$ 'ye en büyük katkının Ru atomlarının d durumları tarafından yapıldığından tahmin edilmektedir.

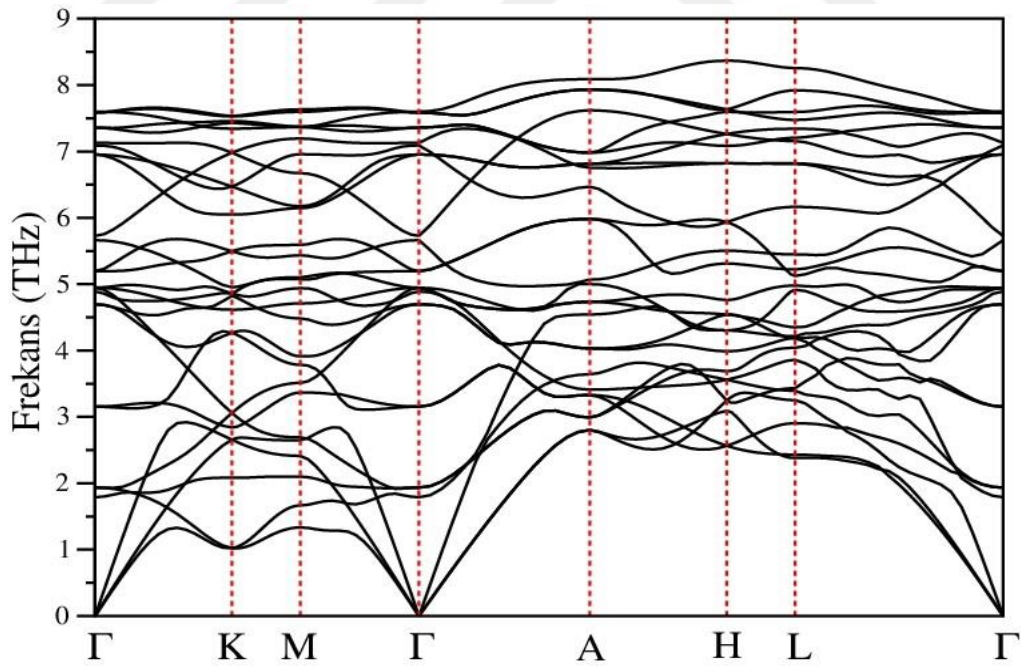
Tablo 3.5. Hesaplanan serbest bölge-merkezli fonon frekansları ile bunların elektron-fonon etkileşim parametreleri (λ) ile hekzagonal ZrNiAl yapıya sahip ZrRuAs için özkarakterleri.

Biçim	ν	λ	Öz Karakter	Biçim	ν	λ	Öz Karakter
$A_2''(\text{I})$	1.79	0.20	Zr+Ru+As	$E_2''(\text{R})$	1.93	0.27	Ru
$E'(\text{I+R})$	3.16	0.11	Zr+Ru+As	$E'(\text{I+R})$	4.70	0.03	Zr+Ru
$A_2'(\text{S})$	4.89	0.03	Zr+Ru	$A_1'(\text{R})$	4.94	0.04	Zr
$E_2''(\text{R})$	4.95	0.01	Zr	$E'(\text{I+R})$	5.20	0.04	Zr+Ru+As
$A_2'(\text{S})$	5.66	0.02	Zr+Ru	$A_1''(\text{S})$	5.73	0.02	As
$E'(\text{I+R})$	6.95	0.02	Zr+Ru+As	$A_1'(\text{R})$	7.09	0.02	Ru
$A_2''(\text{I})$	7.13	0.01	Zr+Ru+As	$E'(\text{I+R})$	7.36	0.01	Ru+As
$E'(\text{I+R})$	7.58	0.01	Zr+Ru+As	$A_2''(\text{I})$	7.60	0.01	Zr+Ru+As

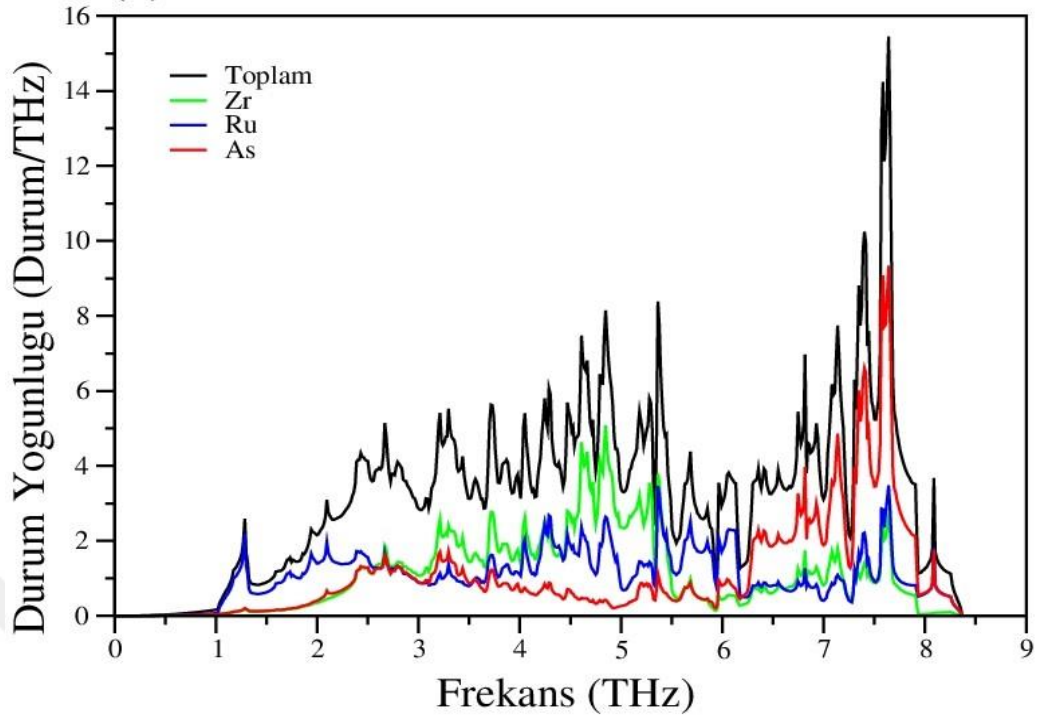


Şekil 3.5. En düşük E'' modunun atomik yer değiştirme modeli. Ru atomları, diğer atomlar hareketsizken z yönü boyunca birbirine zıt titreşir.

Şimdiye kadar sadece bölge-merkez fonon modları tartışıldı; ancak elektron-fonon etkileşiminin güvenilir bir araştırması kesinlikle tam fonon spektrumunun bilgisine ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle, hekzagonal Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönleri boyunca ZrRuAs bileşiğinin hesaplanan fonon spektrumu Şekil 3.6.'da gösterilmektedir. 27 fonon dalı dizisi tüm frekans bölgesini doldurur ve ZrRuAs bileşiğinin fonon spektrumunda boşluk bırakmaz. Herhangi bir hayali veya negatif titreşim modunun olmaması, ZrRuAs bileşiğinin ZrNiAl tipi hekzagonal katman yapısındaki dinamik kararlılığına işaret eder. Fonon dallarının kökeni, Şekil 3.7.'de sunulan toplam ve kısmi fonon DOS'unun analizi ile çok daha iyi açıklanabilir. Üç atomik türün tümü, tüm frekans bölgesi boyunca titreşim modlarında yer alır ve toplam ZrRuAs DOS'unda boşluk bırakmaz. Özellikle, en ağır Ru atomları alt kısımda (2,5 THz'in altında) baskındır. Bu, akustik dallara ve düşük frekanslı optik dallara büyük katkı sağladıkları anlamına gelir. Ayrıca, Ru titreşimlerinin baskınlığı 5,5 ile 6,2 THz arasında bulunurken, Zr atomları 2,5 ile 5,5 THz ara frekans penceresinde baskındır. Son olarak, en hafif As atomları daha yüksek kısımda (6,2 THz'in üzerinde) baskındır.



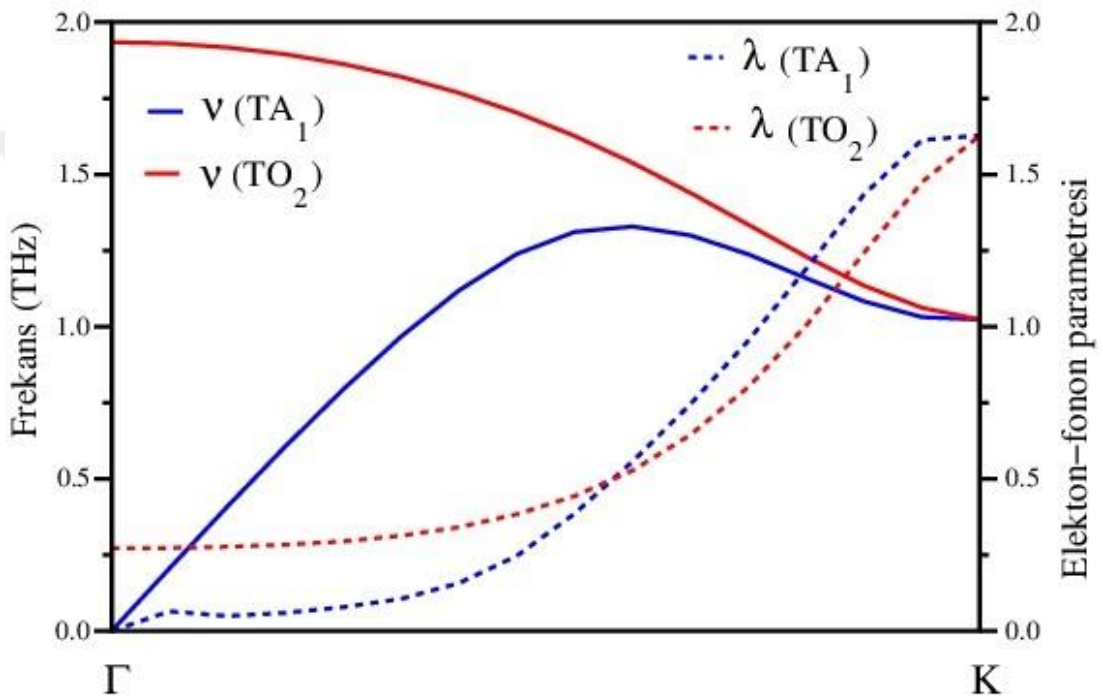
Şekil 3.6. Hekzagonal Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca hekzagonal ZrRuAs bileşiğinin fonon spektrumları.



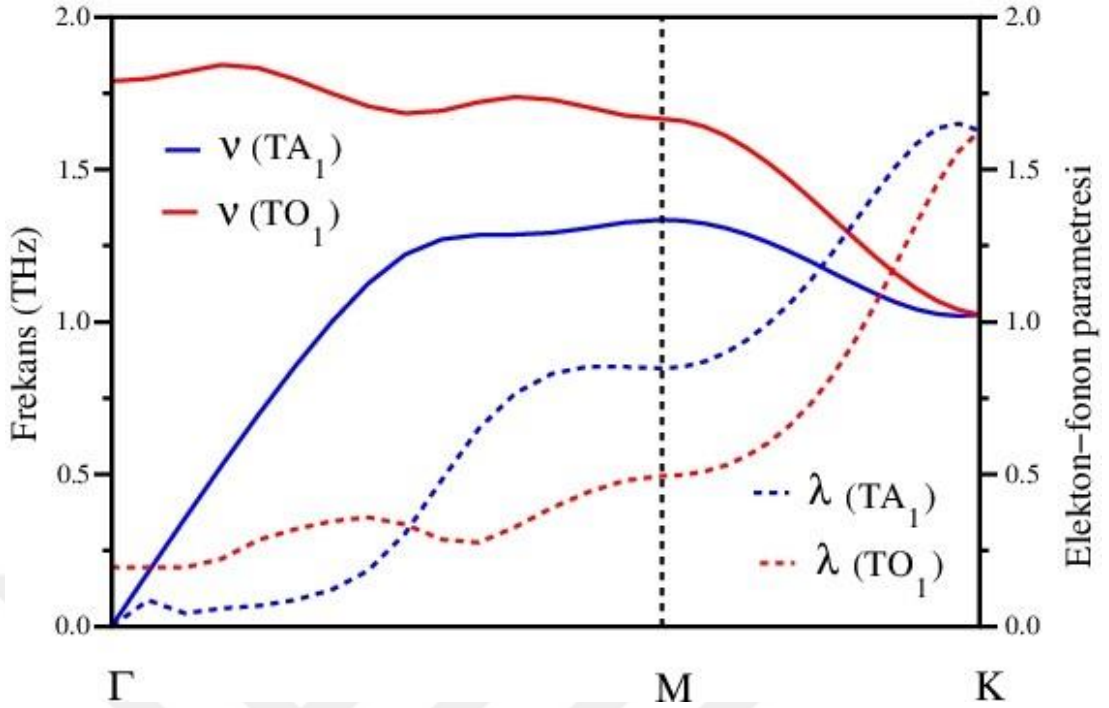
Şekil 3.7. Hekzagonal ZrRuAs bileşiği için durumların toplam ve kısmi fonon yoğunluğu.

Şimdi, ZrRuAs bileşiğinin fonon spektrumunu incelemeye dönüyoruz ve bu spektrumun Γ -K yönü boyunca iki ilginç özelliği Şekil 3.8.'de gösterilmektedir. Bu şekil, birinci enine akustik dalın (TA_1) ve ikinci enine optik dalın (TO_2) Γ -K yönü boyunca karşılık gelen elektron-fonon birleştirme parametreleriyle dağılımını sunmaktadır. Bu şeklin ilk göze çarpan özelliği, TA_1 'in Γ -K doğrultusunda K noktasına yakın yumuşamasıdır. İkincisi, Γ -K yönünde artan $\vec{q}$ dalga vektörü ile TO_2 'nin daha yumuşak hale gelmesidir. Bu fonon anomalileri nedeniyle, bu fonon dallarının elektron-fonon eşleşme parametreleri, Γ -K yönünde artan $\vec{q}$ dalga vektörü ile hızla sertleşir. Açıkçası, en çarpıcı özellik, λ 'lerinin K simetri noktasında 1,63'lük bir tepe değerine ulaşmasıdır. Şimdi bu fonon modlarının K simetri noktasına yakın özvektörlerini incelemek kaçınılmaz olacaktır. Her iki fonon dalı için, Ru atomlarının atomik hareketleri, Γ -K yönünde artan $\vec{q}$ dalga vektörü ile önemli ölçüde artar. Bu sonuçla, Ru atomlarının d durumları $N(E_F)$ 'ye en büyük katkıyı sağladığı tahmin edilmektedir. Γ -M-K yönü boyunca TA_1 ve birinci enine optik dal TO_1 için benzer fonon anomalilerinin gözlemlendiğini belirtmekte fayda vardır. Bu fonon anomalileri Şekil 3.9.'da açıkça gösterilmiştir. Bir kez daha, fonon anomalileri elektron-fonon etkileşim parametrelerini arttırır. Ayrıca, bu fonon modları, K simetri noktasına yakın

Ru atomlarının atomik titreşimleriyle de karakterize edilir. Bu gözlem, ZrRuAs bileşiğinin fonon DOS'unda yaklaşık 1,3 THz'de Ru ile ilgili zirveyi açıklar (bkz.Şekil 3.7.) Şimdi, NbC, TaC, YS, CrC, YPd₂Sn, LuNi₂B₂C, YPd₂B₂C ve ScNi₂B₂C [83, 84, 87, 89-92] gibi birkaç süperiletken üzerinde daha önceki teorik çalışmaların, güçlü bir fonon anomalisinin büyük bir elektron-fonon etkileşim parametresi anlamına geldiğini doğruladığı için, bu fonon anomalilerinin ZrRuAs bileşiğinin süperiletken durum oluşumu için çok önemli olduğu sonucuna varabiliriz.



Şekil 3.8. Birinci enine akustik dalın (TA1) ve ikinci enine optik dalın (TO2) Γ -K yönü boyunca karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametreleriyle dağılımı.



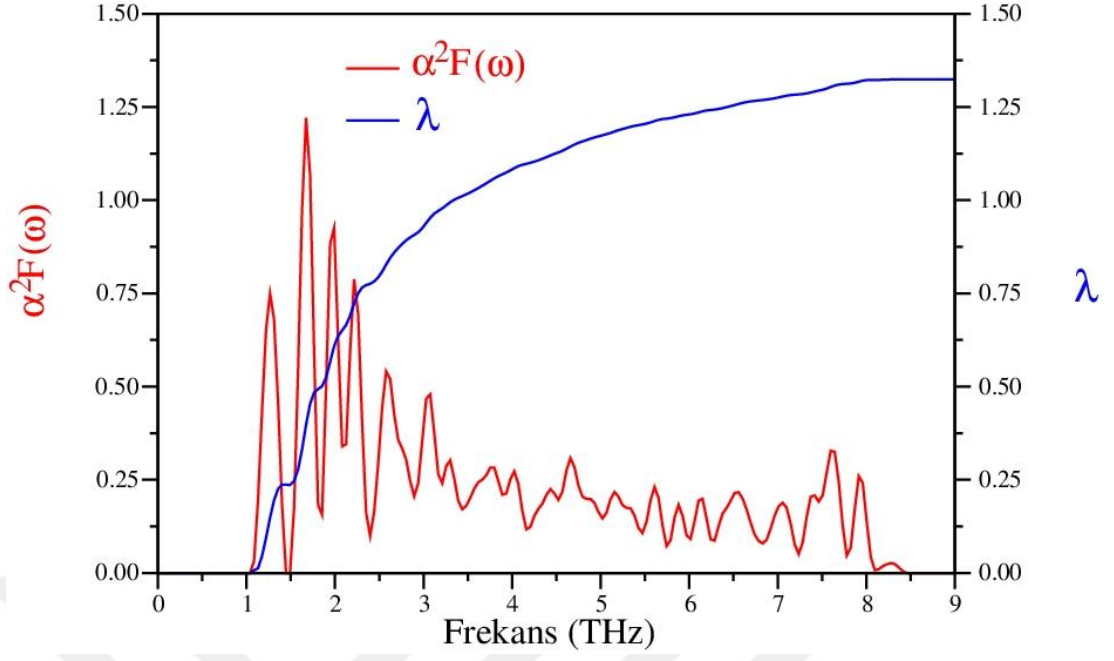
Şekil 3.9. Γ -M-K yönü boyunca karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametreleri ile birinci enine akustik dalın (TA_1) ve birinci enine optik dalın (TO_1) dağılımı.

Uzun dalga boylu fonon spektrumları malzemenin elastik özellikleriyle yakından bağlantılı olduğundan, akustik fonon dallarının hızları, C_{11} , C_{33} , C_{44} ve C_{66} [93] değerlerini elde etmek için kullanılabilir. Γ -A ([001]) yönü boyunca, enine ve boyuna dalların hızları Denklem 2.56.'da ve Γ -M ([100]) yönü boyunca ise bu hızlar Denklem 2.57.'de verilmiştir.

Fonon spektrumunda akustik dalların eğimlerinden enine ve boyuna dalga hızları dalları elde edildikten sonra, C_{11} , C_{33} , C_{44} ve C_{66} değerlerinin sırasıyla 296,79, 307,54, 78,34 ve 95,05 GPa olduğu tahmin edilmektedir. Bu değerler, etkili gerilme-gerinim hesaplamalarından elde edilmiş olan, karşılık gelen değerlerle uyumludur (bkz.Tablo 3.2.). Bu uyum, gerilme-gerinim hesaplamalarımızın güvenilirliğini desteklemektedir.

Atomik hareketin farklı modlarının elektronlarla birleştiği ve bu vesileyle elektron-fonon etkileşim özelliklerini etkileme yeteneğine sahip olduğu güçleri gözlemlemek için, Eliashberg spektral fonksiyonu $\alpha^2F(\omega)$ ve ZrRuAs bileşiğinin elektron-fonon etkileşim parametresi Şekil 3.10.'de sunulmaktadır. Fonon DOS'unun $\alpha^2F(\omega)$ ile karşılaştırılması, ikincisinin birincisine göre arttığını, esas olarak düşük frekans

penceresinde 2,5 THz'in altında olduğunu gösterir. Bu nedenle, $\alpha^2F(\omega)$ 'daki baskın tepeler bu frekansın altında görünür ve λ 'ya toplam katkıları yaklaşık %61'dir. Bu tepe noktaları, Ru atomlarının titreşimleri tarafından oluşturulduğundan, Rutenyum, ZrRuAs bileşiğinin süperiletkenliğin ortaya çıkmasını belirlemede daha belirleyici unsur olarak kabul edilir. Başka bir deyişle, elektronların düşük frekanslı fonon saçılması, esas olarak ZrRuAs bileşiği için normal durumdan süperiletken duruma geçişe yol açar. 2,5 ve 5,5 THz arasındaki titreşim modları λ 'nın %30'unu oluşturur. Her üç atom türü de bu titreşimlerde rol oynar, ancak en büyük katkı, d durumları ile $N(E_F)$ değerine ikinci en büyük katkıyı yapan Zr atomlarından gelir. Son olarak, kalan fonon modlarının λ 'e katkısı yaklaşık %9'dur. Bu küçük değer, Denklem 2.7'nin integral formülündeki $\frac{1}{\omega}$ faktörü cinsinden açıklanabilir. Eliashberg spektral formülü, ZrRuAs bileşiğinin elektronlar ve fononlar arasındaki güçlü etkileşimi işaret eden 1,32'lik büyük ortalama λ değerine entegre olur. Sonunda, McMillan formülünün Allen-Dynes [60, 94] modifikasyonu yardımıyla ZrRuAs bileşiğinin süperiletken geçiş sıcaklığı elde edilebilir. Denklem 2.9'da vermiş olduğumuz ω_{ln} , etkin logaritmik ortalama fonon frekansına karşılık gelir ve değeri, 114,63 K olarak elde edilmiştir. Hesaplamalarımızda μ^* değeri 0,11 olarak alınmıştır. Allen-Dynes modifiye McMillan formülüne λ , ω_{ln} ve μ^* değerleri yerleştirildiğinde, ZrRuAs bileşiği için T_c değeri 11,12 K olarak belirlenir ve bu da ölçülen 12K [17, 18, 21, 22, 24] değeri ile güzel bir uyum sağlar. Yukarıdaki tartışmadan, geleneksel elektron-fonon etkileşim teorisinin, ZrRuAs bileşiğinin altta yatan süperiletkenlik mekanizmasını başarılı bir şekilde açıklayabileceğini söyleyebiliriz.



Şekil 3.10. ZrRuAs için Eliashberg spektral fonksiyonu $\alpha^2 F(\omega)$ 'nın (kırmızı çizgi) ve ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi λ 'nın (mavi çizgi) frekans değişimleri.

BÖLÜM 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezde, Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı içinde *ab initio* düzlem dalga psödopotansiyel yoğunluk fonksiyonel yöntemi kullanılarak, hekzagonal ZrNiAl tipi katman kristal yapısıyla ZrRuAs bileşiğinin süperiletkenliğin altında yatan mekanizmayı araştırmak için yapısal, elektronik, elastik, mekanik, fonon ve elektron-fonon etkileşim özelliklerinin ayrıntılı bir incelemesini yaptık. ZrRuAs bileşiği için hesaplanan kafes sabitleri ve iç parametreler deneysel verilerle uyumludur. Yapısal ve elektronik özelliklere dayalı analiz, ZrRuAs bileşiğinde bağ yapısının metalik, kovalent ve iyonik bağların karışımı olduğunu ortaya koymaktadır. Fermi seviyesinin yakınında, Ru 4d ve Zr 4d durumları baskındır ve esas olarak ZrRuAs bileşiğinin iletim özelliklerine katkıda bulunmaktadır. Hesaplanan elastik sabitler, hekzagonal ZrNiAl tipi kristal yapısında ZrRuAs bileşiğinin mekanik stabilitesini gösteren hekzagonal kristallerin mekanik stabilite kriterlerine uyar. Bulk modülü, shear modülü ve Poisson oranı gibi elastik modüllerin kritik bir değerlendirmesi, bu süperiletkenin önemli metalik bağ nedeniyle esnek olduğunu ortaya çıkarır.

ZrRuAs bileşiğinin dinamik kararlılığı, fonon spektrumunda herhangi bir hayali frekans modunun olmamasıyla doğrulanır. Γ -K ve Γ -M-K simetri yönü boyunca en düşük enine akustik dal ve düşük frekanslı enine optik dallar için fonon anomalileri gözlemlenmiştir. Bu fonon anomalileri, elektron-fonon etkileşim parametrelerini kalan fonon dallarından daha büyük hale getirdiğinden, ZrRuAs bileşiği için süperiletken durumların oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır. Uzun dalga boylu fonon spektrumu, malzemenin elastik özellikleri ile yakından ilişkili olduğundan, akustik fonon dallarının hızları, C_{11} , C_{33} , C_{44} ve C_{66} elastik sabitlerinin değerlerini elde etmek için kullanılır. ZrRuAs bileşiğinin fonon spektrumundan elde edilen C_{11} , C_{33} , C_{44} ve C_{66} değerleri, etkili gerilme-gerinim hesaplamalarından, önceden hesaplanmış karşılık gelen değerlerle iyi uyum sağlar. Bu uyum, gerilme-gerinim hesaplamalarımızın güvenilirliğine işaret etmektedir. Fonon DOS'unun $\alpha^2F(\omega)$ ile karşılaştırılması,

sonuncudaki baskın tepe noktalarının 2,5 THz'in altında görüldüğünü ve bunların λ 'ya toplam katkısının yaklaşık %61 olduğunu gösterir. Bu pikler, ZrRuAs bileşiğinin fonon durum yoğunluğunun Ru atomlarının salınımları tarafından oluşturulduğundan, Rutenyum, ZrRuAs bileşiğinde, süperiletkenliğin ortaya çıkmasında daha belirleyici unsur olarak kabul edilir. Diğer bir deyişle, ZrRuAs bileşiği için normal durumdan süperiletken duruma geçiş, esas olarak elektronların düşük frekanslı fonon saçılması ile gerçekleştirilir. λ ve ω_{ln} değerlerini sırasıyla 1,32 ve 114,63 K olarak bulunmuştur. Bu değerler Allen-Dynes modifiye McMillan formülüne eklendiğinde, ZrRuAs bileşiği için T_c değeri 11,12 K'dir ve bu, 12 K'lık deneysel değeri ile güzel bir uyum içindedir. Şimdi, geleneksel elektron-fonon etkileşim teorisinin, ZrRuAs bileşiklerinde süperiletkenlik mekanizmasının kökenini açıklayabildiği sonucuna varabiliriz.

KAYNAKLAR

- [1] Onnes, H.K., Further Experiments with Liquid Helium. D. On the Change of the Electrical Resistance of Pure Metals at very low Temperatures, etc. V. The Disappearance of the resistance of mercury, in Through Measurement to Knowledge. 1991, Springer. p. 264-266.
- [2] Bardeen, J., L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, Theory of superconductivity. Physical review, 1957. 108(5): p. 1175.
- [3] Pines, D., Superconductivity in the periodic system. Physical Review, 1958. 109(2): p. 280.
- [4] Waldram, J., Superconductivity of Metals and Cuprates Institute of Physics Publishing. 1996, London.
- [5] Dwight, A., et al., Ternary compounds with the Fe₂ P-type structure. Trans Met Soc AIME, 1968. 242(10).
- [6] Kanomata, T., et al., Magnetic properties of the intermetallic compounds MM'X (M= Cr, Mn, M'= Ru, Rh, Pd, and X= P, As). Journal of applied physics, 1991. 69(8): p. 4639-4641.
- [7] Pfannenschmidt, U., U.C. Rodewald, and R. Pöttgen, ScIrP with ZrNiAl-type structure. Zeitschrift für Naturforschung B, 2011. 66(2): p. 205-208.
- [8] Li, G., et al., Phase diagram, ferromagnetic martensitic transformation and magnetoresponsive properties of Fe-doped MnCoGe alloys. Journal of magnetism and magnetic materials, 2013. 332: p. 146-150.
- [9] Ma, S., et al., The antiferromagnetic-ferromagnetic conversion and magnetostructural transformation in Mn-Ni-Fe-Ge ribbons. Applied Physics Letters, 2014. 104(20): p. 202412.
- [10] Ma, S., et al., Magnetic phase transition and magnetocaloric effect in Mn-Fe-Ni-Ge ribbons. Journal of Alloys and Compounds, 2015. 629: p. 322-325.
- [11] Heying, B., et al., The germanides ScTGe (T= Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au)–Structure and 45Sc solid state NMR spectroscopy. Solid State Sciences, 2015. 39: p. 15-22.

- [12] Dutta, P., et al., Multifunctional behavior of Fe-doped MnNiGe magnetic equiatomic compound. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015. 395: p. 312-315.
- [13] Hoffmann, R.-D., et al., The high-temperature modification of ScRuSi–Structure, ^{29}Si and ^{45}Sc solid state NMR spectroscopy. *Solid State Sciences*, 2017. 72: p. 109-115.
- [14] Zhao, J., et al., Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in a MnCoSi-based material system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. 735: p. 959-963.
- [15] Onoue, M., et al., Magnetic and structural properties of MnCoGe with minimal Fe and Sn substitution. *Materials Transactions*, 2018. 59(10): p. 1645-1650.
- [16] Bag, P. and R. Nath, First order magneto-structural transition and magnetocaloric effect in MnNiGe_{0.9}Ga_{0.1}. *Solid State Communications*, 2018. 270: p. 54-57.
- [17] Meisner, G. and H. Ku, The superconductivity and structure of equiatomic ternary transition metal pnictides. *Applied Physics A*, 1983. 31(4): p. 201-212.
- [18] Meisner, G., H. Ku, and H. Barz, Superconducting equiatomic ternary transition metal arsenides. *Materials research bulletin*, 1983. 18(8): p. 983-991.
- [19] Shirotni, I., et al., Superconductivity of ZrRuP. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993. 32(S3): p. 695.
- [20] Shirotni, I., et al., Superconductivity of ZrRuSi prepared at high pressure. *Physical Review B*, 1995. 52(9): p. 6197.
- [21] Shirotni, I., et al., Superconductivity of the ternary ruthenium compounds HfRuP and ZrRuX (X= P, As, Si or Ge) prepared at a high pressure. *Philosophical Magazine B*, 1999. 79(5): p. 767-776.
- [22] Shirotni, I., et al., Superconductivity of ternary equiatomic compounds with T_c of above 10 K. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000. 39(S1): p. 525.
- [23] Shirotni, I., et al., Superconductivity and crystal structure of ZrRu_{1-x}Rh_xP alloys prepared at high pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001. 13(41): p. 9393.
- [24] Shirotni, I., Superconductivity of ternary metal compounds prepared at high pressures. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2003. 76(7): p. 1291-1307.
- [25] Schaak, R. and R. Cava, Boron substitution in ternary metal phosphide superconductors. *Materials research bulletin*, 2004. 39(9): p. 1231-1235.

- [26] Schoop, L.M., et al., The effect of Fe doping on superconductivity in ZrRuP. *Solid State Communications*, 2011. 151(20): p. 1504-1506.
- [27] Inohara, T., et al., Synthesis and superconducting properties of a hexagonal phosphide ScRhP. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2016. 85(9): p. 094706.
- [28] Okamoto, Y., et al., Superconductivity in the hexagonal ternary phosphide ScIrP. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2016. 85(1): p. 013704.
- [29] Schilling, A., et al., Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Nature*, 1993. 363(6424): p. 56-58.
- [30] Evetts, J.E., *Concise encyclopedia of magnetic & superconducting materials*. 1992: Pergamon Press.
- [31] Pong, I., et al., Microstructure development in Nb₃Sn(Ti) internal tin superconducting wire. *Journal of materials science*, 2008. 43(10): p. 3522-3530.
- [32] Pong, I., et al., Non-Uniform Bronze Formation in Internal Tin Nb₃Sn Wire. *IEEE transactions on applied superconductivity*, 2009. 19(3): p. 2593-2597.
- [33] Gueydan, A. and E. Hug, Secondary creep stage behavior of copper-clad aluminum thin wires submitted to a moderate temperature level. *Materials Science and Engineering: A*, 2018. 709: p. 134-138.
- [34] Moisy, F., et al., Influence of intermetallic compounds on the electrical resistivity of architected copper clad aluminum composites elaborated by a restacking drawing method. *Materials & Design*, 2018. 155: p. 366-374.
- [35] Wang, J., et al., Introduction of ternary alloying element in wire arc additive manufacturing of titanium aluminide intermetallic. *Additive Manufacturing*, 2019. 27: p. 236-245.
- [36] Mou, G., et al., Effects of Ni addition on removing Fe-Ti intermetallic compounds in cold metal transfer arc-brazed TC4/304L dissimilar joints. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019. 38: p. 104-112.
- [37] He, H. and M. Wang, Improving Arc Joining of Aluminum to Stainless Steel with Pure Al and Al-Cu Twin Hot Filler Wires. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 2019. 8(3): p. 329-335.
- [38] Hase, I., Electronic structure of superconducting compounds h-ZrRuX (X= P, As, Si). *Physical Review B*, 2002. 65(17): p. 174507.

- [39] Giannozzi, P., et al., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 2009. 21(39): p. 395502.
- [40] Giannozzi, P., et al., Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of physics: Condensed matter*, 2017. 29(46): p. 465901.
- [41] Fast, L., et al., Elastic constants of hexagonal transition metals: Theory. *Physical Review B*, 1995. 51(24): p. 17431.
- [42] Voigt, W., *Lehrbuch der Kristallphysik (Textbook of crystal physics)*. BG Teubner, Leipzig und Berlin, 1928.
- [43] Reuss, A., Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. *Z. Angew. Math. Mech*, 1929. 9: p. 49-58.
- [44] Hill, R., The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 1952. 65(5): p. 349.
- [45] Migdal, A., Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. *Sov. Phys. JETP*, 1958. 7(6): p. 996-1001.
- [46] Eliashberg, G., Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Sov. Phys.-JETP (Engl. Transl.);(United States)*, 1960. 11(3).
- [47] Kamerlingh Onnes, H., Further experiments with Liquid Helium. D. On the change of Electrical Resistance of Pure Metals at very low Temperatures, etc. V. The Disappearance of the resistance of mercury. *Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen Proceedings Series B Physical Sciences*, 1911. 14: p. 113-115.
- [48] Meissner, W. and R. Ochsenfeld, Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Die Naturwissenschaften*, 1933. 21(44): p. 787-788.
- [49] London, F. and H. London, The Electromagnetic Equations of the Supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 1935. 149(866): p. 71-88.
- [50] Timm, C., *Theory of superconductivity*. Institute of theoretical Physics Dresden, 2012.
- [51] Kittel, C., 'Katı Hal Fiziğine Giriş', Çev: Önengüt, G., Önengüt, D., *Sekizinci baskıdan çeviri*. 2014, Palme Yayınları. 1-22.
- [52] Landau, L.D. and V. Ginzburg, On the theory of superconductivity. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1950. 20: p. 1064.

- [53] Bardeen, J., L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, Microscopic theory of superconductivity. *Physical Review*, 1957. 106(1): p. 162.
- [54] Smidman, M., Superconducting and magnetic properties of non-centrosymmetric systems. 2014, University of Warwick.
- [55] Aperis, A., P. Maldonado, and P.M. Oppeneer, Ab initio theory of magnetic-field-induced odd-frequency two-band superconductivity in MgB_2 . *Physical Review B*, 2015. 92(5): p. 054516.
- [56] Bekaert, J., et al., Anisotropic type-I superconductivity and anomalous superfluid density in OsB_2 . *Physical Review B*, 2016. 94(14): p. 144506.
- [57] Bekaert, J., et al., Advanced first-principles theory of superconductivity including both lattice vibrations and spin fluctuations: The case of FeB_4 . *Physical Review B*, 2018. 97(1): p. 014503.
- [58] McMillan, W., Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Physical Review*, 1968. 167(2): p. 331.
- [59] Allen, P.B., Neutron spectroscopy of superconductors. *Physical Review B*, 1972. 6(7): p. 2577.
- [60] Allen, P.B. and R. Dynes, Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Physical Review B*, 1975. 12(3): p. 905.
- [61] Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 1964. 136(3B): p. B864.
- [62] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 1965. 140(4A): p. A1133.
- [63] Uzunok, H.Y., Spin-orbit etkileşiminin süperiletkenliğe etkisinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi, in *Fizik*. 2019, Sakarya Üniversitesi: Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [64] Parr, R.G. and W. Yang, Density-functional theory of the electronic structure of molecules. *Annual review of physical chemistry*, 1995. 46(1): p. 701-728.
- [65] Gross, E.K. and R.M. Dreizler, Density functional theory. Vol. 337. 2013: Springer Science & Business Media.
- [66] Thomas, L.H. The calculation of atomic fields. in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. 1927. Cambridge University Press.
- [67] Fermi, E., Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 1927. 6(602-607): p. 5.

- [68] Perdew, J.P. and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 1981. 23(10): p. 5048.
- [69] Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 1996. 77(18): p. 3865.
- [70] Becke, A.D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 1988. 38(6): p. 3098.
- [71] Srivastava, G.P., *The Physics of Phonons*. 1990, Adam Hilger, Bristol.
- [72] Murnaghan, F., The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1944. 30(9): p. 244-247.
- [73] Tütüncü, H., et al., Ab initio investigation of spin orbit coupling effect on the physical properties of IrGe superconductor. *Intermetallics*, 2019. 106: p. 107-114.
- [74] Wu, Z.-j., et al., Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles. *Physical Review B*, 2007. 76(5): p. 054115.
- [75] Palaz, S., Multiferroik BaMnF₄ Bileşiğın Yapısal, Mekanik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi: Temel Prensip Yöntemi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2018. 18(2): p. 434-440.
- [76] Erkisi, A. and G. Surucu, The investigation DO₃-type Fe₃M (M= Al, Ga, Si and Ge) full-heusler alloys within first principles study. *Politeknik Dergisi*, 2018. 21(4): p. 927-936.
- [77] Barbero, N., et al., Microscopic investigation of the weakly correlated noncentrosymmetric superconductor SrAuSi₃. *Physical Review B*, 2018. 97(2): p. 024501.
- [78] Pugh, S., XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1954. 45(367): p. 823-843.
- [79] Haines, J., J. Leger, and G. Bocquillon, Synthesis and design of superhard materials. *Annual Review of Materials Research*, 2001. 31(1): p. 1-23.
- [80] Anderson, O.L., A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1963. 24(7): p. 909-917.
- [81] Stumpf, R., X. Gonze, and M. Scheffler, *A List of Separable, Norm-Conserving, Ab-Initio Pseudopotentials: Fotocopia*. 1990: Fritz-Haber-Institute.

- [82] Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 1976. 13(12): p. 5188.
- [83] Tütüncü, H., et al., Electrons, phonons and superconductivity in rocksalt and tungsten–carbide phases of CrC. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012. 24(45): p. 455704.
- [84] Tutuncu, H.M., et al., Ab initio investigation of BCS-type superconductivity in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -type superconductors. *Physical Review B*, 2015. 92(5): p. 054510
- [85] Ravindran, P., S. Sankaralingam, and R. Asokamani, Electronic structure and phase-stability studies on superconducting $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, YRh_3B , and nonsuperconducting YNi_4B . *Physical Review B*, 1995. 52(17): p. 12921-12930.
- [86] Diviš, M., et al., Rare earth borocarbides: Electronic structure calculations and electric field gradients. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2000. 62(10): p. 6774-6785.
- [87] Tütüncü, H.M., E. Karaca, and G. Srivastava, Electron–phonon interaction and superconductivity in the borocarbide superconductor. *Philosophical Magazine*, 2017. 97(29): p. 2669-2688.
- [88] Waller, I., *Dynamical theory of crystal lattices* by M. Born and K. Huang. *Acta Crystallographica*, 1956. 9(10): p. 837-838.
- [89] Isaev, E., et al., Anomalously enhanced superconductivity and ab initio lattice dynamics in transition metal carbides and nitrides. *Physical Review B*, 2005. 72(6): p. 064515.
- [90] Isaev, E.I., et al., Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: A first-principles study. *Journal of applied physics*, 2007. 101(12): p. 123519.
- [91] Tütüncü, H.M. and G. Srivastava, Ab initio investigations of phonon anomalies and superconductivity in the rock-salt YS. *Philosophical Magazine*, 2007. 87(27): p. 4109-4118.
- [92] Tütüncü, H. and G. Srivastava, Phonon anomalies and superconductivity in the Heusler compound YPd_2Sn . *Journal of Applied Physics*, 2014. 116(1): p. 013907.
- [93] Sarasamak, K., S. Limpijumnong, and W.R. Lambrecht, Pressure-dependent elastic constants and sound velocities of wurtzite SiC, GaN, InN, ZnO, and CdSe, and their relation to the high-pressure phase transition: A first-principles study. *Physical Review B*, 2010. 82(3): p. 035201.

- [94] Allen, P. and R. Dynes, Superconductivity at very strong coupling. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1975. 8(9): p. L158.



EKLER

EK A: Tez Kapsamında Yayınlanmış Makaleler

Physica C: Superconductivity and its applications 577 (2020) 1353715



Contents lists available at ScienceDirect

Physica C: Superconductivity and its applications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physc



Probing the physical and superconducting properties of hexagonal ZrRuAs: A first-principles calculation

H.M. Tütüncü^{a,b,*}, B. Taşlıpınar^b, H.Y. Uzunok^{a,b}, Ertuğrul Karaca^a, S. Bağcı^{a,b}

^a Sakarya University, BOMAYAM, Blyometekt, Manyasık ve Yarıllıkten Moleküler Arayama Merkezi, Sakarya, 54187, Turkey

^b Sakarya University, Fen-Bilim Fakültesi, Fizik Bölümü, Sakarya, 54187, Turkey

ARTICLE INFO

Keywords:

A. Intermetallics
B. Density functional theory
Electronic structure
Superconducting properties
E. *ab-initio* calculations
Physical properties

ABSTRACT

In the presented work, *ab-initio* pseudopotential calculations have been realized on structural, electronic, elastic, mechanical, phonon and electron-phonon interaction properties for ZrRuAs with the hexagonal ZrNiAl-type layer crystal structure. In the vicinity of the Fermi level, Ru 4d and Zr 4d states dominate and mainly contribute to the conduction properties of ZrRuAs. A critical assessment of elastic and mechanical properties for ZrRuAs reveals that, this superconductor is soft (ductile) due to remarkable metallic bonding. Phonon anomalies have been observed in the phonon spectrum of ZrRuAs for the lowest transverse acoustic branch and low-frequency transverse optical branches along the Γ -K and Γ -M-K symmetry directions. Our electron-phonon interaction calculations indicated that ZrRuAs is a conventional phonon-mediated superconductor with strong electron-phonon coupling parameter of 1.32. The strong electron-phonon coupling parameter of ZrRuAs produces its superconducting transition temperature to be 11.12 K which accords nicely with its experimental values of 12 K.

1. Introduction

Equiatomic intermetallic $MM'X$ compounds with the hexagonal ZrNiAl-type layer crystal structure (M: electron-poor transition metal, M': electron-rich transition metal, X: P, As, Si and Ge) have received great attention of the scientific community because of their interesting structural and magnetic properties [1–12]. Furthermore, this crystal structure appears to be the favorable structure for the occurrence of superconductivity since several ternary intermetallic materials with the hexagonal ZrNiAl-type structure have been reported to exhibit superconductivity [13–24]. As a consequence, the major interest in these compounds has concerned their superconducting behavior. In spite of the discovery of unexpected high transition temperatures in oxides [25], these intermetallic superconductors have still received significant interest in recent years [20–24]. The reason of this significant interest can be associated with the high-temperature oxide compounds have a salt like structure which is causing a brittle behavior, and make these oxide compounds hard to malleable into wires and coils. Therefore, intermetallic superconductors are often utilized to produce superconducting magnets and wires [26–33]. In particular, one important member of intermetallic $MM'X$ superconductors is ZrRuAs which owns a significant superconducting transition temperature (T_c) of about 12 K and a large upper critical field of H_{c2} of 14.1 T [13,14,17,18,20]. It is worth to mention that the T_c value of ZrRuAs is

the highest among the metal arsenides [20] which makes it an attractive superconductor to be investigated. The superconducting parameters for ZrRuAs have been compared with the corresponding parameters for its isostructural compounds such as ZrRuP, HfRuP and ZrRuSi by Shirogami and co-workers [17–20]. This comparison shows that the superconducting transition for these superconductors occurs above 10 K although their cell volume differ from each other. This observation indicates that superconductivity in these hexagonal ZrNiAl-type compounds do not depend on their unit cell volume. Secondly, ZrRuSi is short of one valence electron than HfRuP, ZrRuP and ZrRuAs but its T_c value is almost equal to those of HfRuP, ZrRuP and ZrRuAs. This finding reveals that superconductivity in these hexagonal ZrNiAl-type compounds are insensitive to the number of valence electrons although the number of valence electrons influences considerably the electrical properties of many materials.

On the theoretical side, Hase [34] has presented the electronic properties of ZrRuAs, ZrRuP and ZrRuSi with the full-potential linearized augmented plane-wave method (FLAPW) within the local-density approximation (LDA). This theoretical work [34] explains that the electronic bands of these compounds around the Fermi level are mostly because of the atomic orbitals. Recently, Bağcı and co-workers [35] have investigated electron-phonon interaction properties of hexagonal ZrRuP in order to explain why its T_c value is much higher than the T_c value of its orthorhombic phase. This theoretical study [35] reveals that

* Corresponding author.

E-mail address: tutuncu@sakarya.edu.tr (H.M. Tütüncü).

<https://doi.org/10.1016/j.physc.2020.1353715>

Received 6 June 2020; Accepted 6 July 2020

Available online 06 July 2020

0921-4534/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

the lattice of its hexagonal phase is significantly softer than that of its orthorhombic phase which makes the electron-phonon coupling parameter of its hexagonal phase (1.25) larger than that of its orthorhombic phase (0.57). Therefore, the large T_c difference (around 9 K) between these phases can be explained in terms of difference in their electron-phonon coupling parameters [35]. Although the electronic properties of ZrRuAs have been presented and discussed, its elastic, mechanical, phonon and electron-phonon interaction properties are lacking from the literature. However, the elastic properties of superconducting materials must be investigated in detail since they are substantial to the theoretical comprehensibility of the mechanism of superconducting phase, as well as being momentous to its machinable properties. According to the BCS theory of superconductivity, the formation of superconducting states is executed by the electron-phonon interaction. Since the long-wavelength phonon spectra are closely connected to the elastic constants of the materials, we can conclude that the superconducting properties of the material also must be associated with its elastic properties. Furthermore, the dynamical properties of superconducting materials also must be examined since electrical and thermal resistivity, thermal expansion, and superconductivity are managed by the vibrations of compounds and the interaction between electrons and phonons. As a consequence, a sound explanation of formation of superconductivity in ZrRuAs certainly needs detailed information on its elastic, dynamical, and electron-phonon coupling properties which is the goal of this theoretical study.

In our study, for revealing the underlying mechanism of superconductivity in ZrRuAs with the hexagonal ZrNiAl-type layer crystal structure, we have conducted theoretical studies on its normal and superconducting states properties. The analysis of structural and electronic properties of ZrRuAs has been realized by using a generalized gradient approximation (GGA) of the density functional theory (DFT) [36,37]. The electronic properties of the studied compound have been examined in detail. The influential effective stress-strain calculations [38] have been realized to specify the second order elastic constants of ZrRuAs and the obtained results suggest that this superconductor is mechanically stable in its hexagonal layer structure. Then, elastic constants can be utilized in determining the elastic moduli of ZrRuAs by the help of the Voigt–Reuss–Hill (VRH) approximations [39–41]. The investigation of vibrational properties has been actualized by using the linear response theory [36,37]. Since the negative frequency modes are absent in the phonon spectrum of ZrRuAs, we suggest that it is dynamically stable. Finally, the calculation of Eliashberg spectral function for ZrRuAs has been actualized by combining the linear response theory [36,37] and the Migdal-Eliashberg theory [42,43]. With the help of this spectral function, the logarithmic average of phonon frequency, the electron-phonon coupling parameter (λ), and the T_c values are obtained. The value of T_c for ZrRuAs is obtained to be 11.12 K in agreement with its experimental value of 12 K [13,14,17,18,20].

2. Method

The first-principles calculations executed here have been conducted by QUANTUM ESPRESSO program [36,37] with using DFT [36,37]. The GGA of Perdew, Burke and Ernzerhof [44] has been utilized for the exchange-correlation potential. For expanding electronic wave functions, a plane wave basis set with a 60 Ry cutoff energy has been used. Interplay of electrons and ion cores are represented by the norm-conserving pseudopotentials [45]. The Kohn-Sham equations [46] are obtained with special Monkhorst-Pack k points [47]. The Brillouin-zone integrations have been carried out with a k -point mesh of $8 \times 8 \times 8$ for the structural properties and a k -point mesh of $24 \times 24 \times 24$ for the electronic properties. The investigation of phonon properties has been actualized by the help of linear response theory [36,37]. First, twelve dynamical matrices have been obtained on a $4 \times 4 \times 4$ q point mesh. After this, they have been transformed into the real space by

using Fourier-transformation and the force-constant matrices are constructed, which are used to get phonon branches at arbitrary points. The investigation of electron-phonon interaction properties has been actualized by combining the linear response theory [36,37] and the Migdal-Eliashberg theory [42,43]. Since the combination of these theories has been well explained in our previous calculations [48,49], we will not repeat here. However, it is worth to mention that the calculation of Eliashberg spectral function for ZrRuAs has been carried out by using a denser ($24 \times 24 \times 24$) k mesh.

3. Results

3.1. Structural and electronic properties

ZrRuAs exists in the hexagonal ZrNiAl-type crystal structure with space group P62m. The atomic configuration of ZrRuAs is composed of three Zr atoms at the (3f) (x_{Zr} , 0, 0) position, three Ru atoms at (3g) (x_{Ru} , 0, 1/2) position, two As(1) atoms at the (2d) (1/3, 2/3, 1/2) position and one As(2) atom (1a) (0, 0, 0) position. Therefore, the formation of hexagonal ZrRuAs is realized by two lattice constants of a and c and two inner coordinates of x_{Zr} and x_{Ru} . At the beginning of our calculations, the full structural optimization calculations have been executed to designate the equilibrium volume and the inner parameters with minimizing the atomic forces and the total energy. Then, several total energy calculations around the minimum total energy have been actualized to form energy versus volume data. The bulk modulus (B) and its pressure derivative (B') values are obtained by using the Murnaghan equation of states [50]. Table 1 shows the computed values of lattice parameters, inner parameters, B and B' for the hexagonal ZrRuAs together with experimentally reported values of lattice parameters and inner parameters [13,14]. It is worth to mention that the present study is the first theoretical calculations on the structural properties of ZrRuAs since earlier theoretical work [34] utilized experimental lattice constants and inner coordinates. The presented values of a and c come out about 0.5% and 2.0% higher than their experimental values [13,14], respectively whereas the calculated values of inner coordinates are almost identical to their experimental values [13,14]. Unluckily, experimental results do not exist for the B and B' . The hexagonal ZrNiAl-type layer crystal structure of ZrRuAs are depicted in Fig. 1. Each layer of hexagonal ZrRuAs is filled by either Zr and As or Ru and As atoms. Fig. 1 depicts the cluster of Ru₃ is constituted in the hexagonal ZrRuAs. The Ru-Ru interatomic separation of 2.80 Å in the cluster is longer than the corresponding distance of 2.68 Å in pure metal Ru. This result reveals weak Ru-Ru metallic bonding in this compound. The average value of bond lengths between Ru and As atoms amounts to 2.56 Å which is considerably shorter than the sum of the atomic radii of Ru and As around 2.92 Å. This result signals a strong covalent bond between these atoms which may arise from the similarity of their electronegativities. Furthermore, some ionic character exists in the hexagonal ZrRuAs because of the difference in the electronegativity values of different atoms. Eventually, bonding in the hexagonal ZrRuAs may involve a mixture of ionic, metallic and covalent character.

Fig. 2 (a) exhibits the electronic band picture of hexagonal ZrRuAs at equilibrium lattice constants. Our calculated band structure is similar to the one presented by Hase [34]. As depicted in Fig. 2(a), we have

Table 1

The calculated lattice constants (a and c) and inner parameters (x_{Zr} and x_{Ru}) for ZrRuAs. Experimental results are also presented for comparison.

Source	a (Å)	c (Å)	x_{Zr}	x_{Ru}	B (GPa)	B'
This work	6.619	3.978	0.581	0.244	185.80	5.00
Experimental [13,14]	6.586	3.891	0.584	0.245		

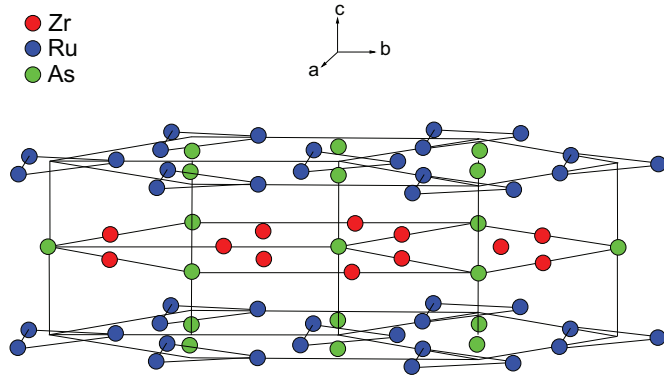


Fig. 1. The hexagonal ZrNiAl-type layer crystal structure of ZrRuAs. Either Zr and As atoms or Ru and As atoms occupy each layer in the hexagonal lattice.

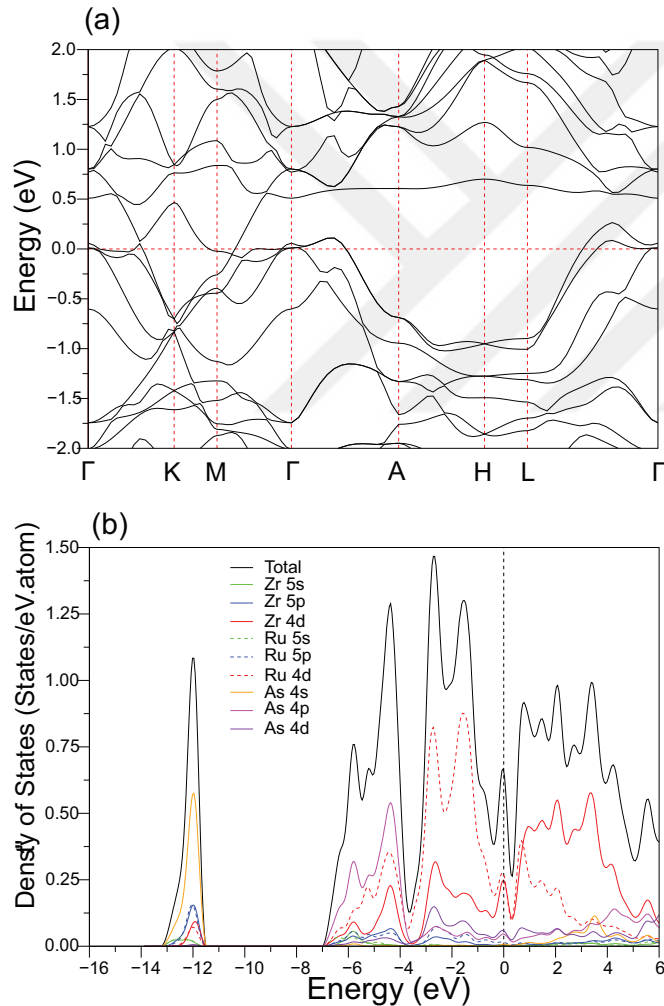


Fig. 2. (a) The electronic band structure of the hexagonal ZrRuAs along the selected symmetry directions of the hexagonal Brillouin zone. The Fermi level corresponds to 0 eV. (b) Total and partial density of states for the hexagonal ZrRuAs.

observed that up to four electronic bands pass through the Fermi level, meaning that the studied compound displays metallic behavior. We have also calculated the total and partial density of states (DOS) of ZrRuAs as shown in Fig. 2(b) to further brighten the nature of electronic band structure. The peak at -12.0 eV arises mainly from the dominant contribution of As 4s electrons with smaller additives from Ru 5p, Zr 4d and Ru 4d electrons. After this peak, there is a large gap of 4.5 eV. Then,

the main valence band region lengthens from -7.0 to -3.6 eV. Clearly, As 4p and Ru 4d exhibit strong hybridization with each other under the energy range from -7.0 to -3.6 eV, revealing strong Ru-As bonding. In this energy range, As 4p states also hybridize with Zr 4d states but this hybridization is weaker than the corresponding hybridization between As 4p and Ru 4d states. This observation explains why the average Zr-As distance (2.79 Å) is longer than the corresponding distance between Ru and As atoms (2.56 Å). For energy window -3.6 to -0.4 eV, DOS features are primarily constituted by the d states of Ru atoms with lesser but remarkable contribution from Zr 4d states. Therefore, the states in the vicinity of the Fermi level are substantially filled by the d orbitals of transition metal atoms. Furthermore, the Fermi level falls exactly on the sharp peak leading to a high value of ($N(E_F) = 0.625$ States/eV.atom). This feature is favorable for the formation of superconductivity in materials since a similar feature has been reported for other superconductors [48,49,51–53]. Our $N(E_F)$ value is somewhat lower than the corresponding FLAPW value of 1.070 States/eV.atom [34]. This difference can be connected to two reasons. First, the LDA approach is used in previous theoretical calculations [34] rather than the GGA approach. Secondly, previous theoretical calculations [34] have been conducted by using experimental lattice parameters and experimental inner coordinates [13,14] rather than their theoretical values. The contributions of electronic states to the value of $N(E_F)$ must be designated since the formation of Cooper pairs in the BCS theory can be realized by electrons having energies close to the Fermi level. The orbital analysis of the DOS indicates that principally Zr (39%), Ru (44%) and P (17%) electronic states are contributing to the value of $N(E_F)$. Most especially, the calculated value of $N(E_F)$ consists of approximately 41% Ru 4d and 38% Zr 4d states. This observation proposes that the d states of transition metal atoms cause to the electrical conductivity in ZrRuAs. The Fermi level of hexagonal ZrRuAs compounds is crossed by four dispersive electronic bands. Hence, there are four different Fermi surface sheets are occurred which can be seen at Fig. 3. The small Fermi surface at Fig. 3(a), which has shown hole characteristic, is enveloped the Γ high-symmetry point. In Fig. 3(b) and (c), both Fermi surface sheets are constructed a hollow tube which are also enveloped the Γ high-symmetry point. These Fermi surfaces are mainly contributed by the electronic bands along the Γ -K, M- Γ , Γ -A, and L- Γ directions. Both of these Fermi surfaces are showing hole characteristics except at the middle of the Γ -A, and L- Γ directions. On the other hand, the Fermi surface at Fig. 3(d) with electron characteristic is formed a closed curtain around the M symmetry point.

3.2. Elastic and mechanical properties

Second order elastic parameters of superconductors must be obtained and analyzed in detail since they provide us noteworthy information related to mechanical properties, inter-atomic potentials, equation of state and phonon spectrum. In this work, the influential stress-strain method [38] has been preferred for the estimation of the elastic constants of the hexagonal ZrRuAs. The hexagonal systems have five individual elastic constants, namely C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} and C_{44} for hexagonal crystals. Their obtained values are listed in Table 2. To the best of our knowledge, the second order elastic constants of ZrRuAs have been never calculated or measured. According to Table 2, C_{33} has a larger value than C_{11} implying that the studied compound is more incompressible along z-axis compared to that along x-axis. the mechanical stability criterions determined by Born-Huang's lattice dynamical theory [54,55] can be given as:

$$C_{11} > |C_{12}|; \quad (C_{11} + 2C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad \text{and} \quad C_{44} > 0.$$

It can be clearly seen from Table 2 that the mechanical stability criterions are met by using elastic constants calculated for ZrRuAs in its hexagonal ZrNiAl-type crystal structure.

Elastic constants can be utilized in determining the elastic moduli such as bulk modulus (B_{VRH}) and shear modulus (G_{VRH}) by the help of

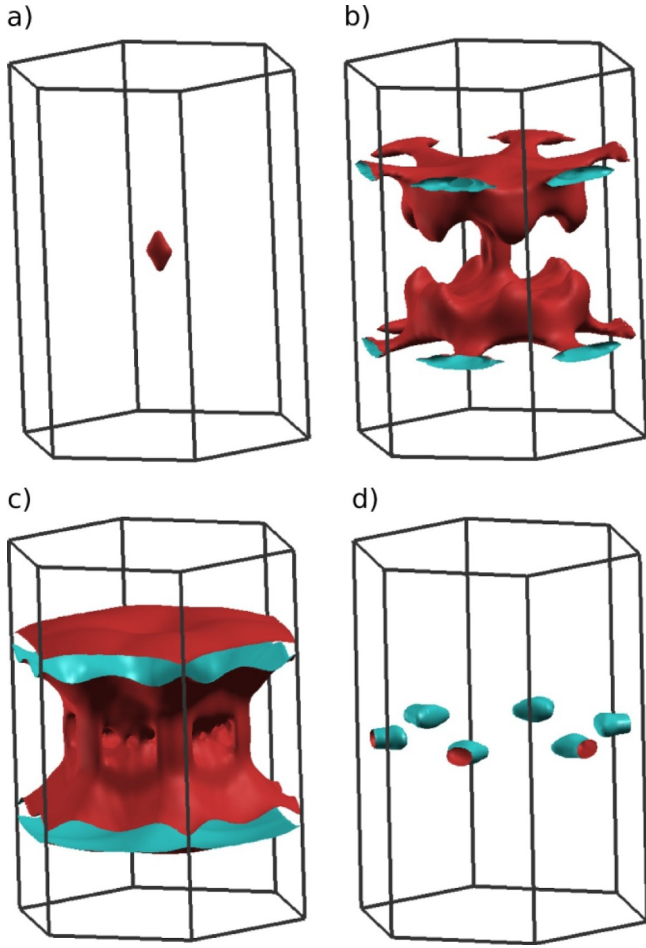


Fig. 3. The calculated Fermi surface sheets for the hexagonal ZrRuAs along its Brillouin zone.

Table 2

The calculated single crystal elastic constants (C_{ij} in GPa) for the hexagonal ZrRuAs. For a hexagonal phase, there are five linearly independent single crystal elastic constants, namely, C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} and C_{44} . The sixth one C_{66} equals to $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$.

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
308.79	124.20	133.54	323.73	85.21	92.29

the Voigt–Reuss–Hill (VRH) approximations [39–41]. The Voigt elastic moduli and Reuss elastic moduli refer to theoretical upper and lower limits of the true polycrystalline bulk modulus and shear modulus, respectively, and are given as:

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

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (2)$$

Table 3

The computed values of isotropic bulk modulus B_{VRH} , shear modulus G_{VRH} , Young's modulus E (all in GPa), B_H/G_H ratio and Poisson's ratio ν for hexagonal ZrRuAs.

B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	B_H/G_H	ν
191.54	191.30	191.42	89.21	89.06	89.14	231.48	2.15	0.298

$$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (3)$$

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

where S_{ij} is the inverse of the C_{ij} matrix. The influential modulus can be determined by the arithmetic average of Voigt and Reuss limits:

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (5)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (6)$$

Finally, the values of Young's modulus (E) and Poisson's ratio (ν) can be obtained from the following expressions:

$$E = \frac{9B_H G_H}{(3B_H + G_H)} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{3B_H - E}{6B_H} \quad (8)$$

The determined values of B_{VRH} , G_{VRH} , E , B_H/G_H and ν for the hexagonal ZrRuAs are listed in Table 3. To best of our knowledge, the elastic moduli of ZrRuAs have not been studied experimentally or theoretically before. However, the determined value of B_H is comparable with the corresponding value of 185.80 GPa obtained from total energy calculations by the help of Murnaghan equation of states (see also Table 1), implying the susceptibility of our GGA calculations. Ductile/brittle nature of the studied material can be defined by two physical quantities [56,57]: Pugh's index of ductility (B_H/G_H) and ν . According to Pugh's criteria [56], if the B_H/G_H ratio takes values larger than the critical value of 1.75, the material has a ductile character; otherwise the material owns a brittle character. Since this ratio for ZrRuAs equals to 2.15, this superconductor is ductile in manner. Besides, the Poisson's ratio of ZrRuAs supports its ductile character [57]: since its value is larger than the critical value of 0.26. Furthermore, the Poisson's ratio provides us information about the bonding nature in materials. The value of this ratio becomes around 0.1 for covalent materials whereas its value becomes around 0.33 for metallic materials. Since the value of ν for ZrRuAs is close to 0.33, this superconductor is soft (ductile) due to considerable metallic bonding.

It is well known that the vibrational excitations are only derived from acoustic vibrations at low temperatures. Therefore, the Debye temperature (Θ_D) can be obtained from elastic constants since in the long-wavelength limit, acoustic phonon branches are closely connected to them. Anderson [58] demonstrated that the Debye temperature can be expressed as

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{3n}{4\pi} \frac{N_A \rho}{M} \right)^{1/3} V_M \quad (9)$$

where n , h , N_A , k , M and ρ refer to the number of atoms in the molecule, the Planck's constant, Avogadro's number, Boltzmann's constant, the molecular weight and the mass density of the compound. The average sound velocity (V_M) can be given as

$$V_M = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_T^3} + \frac{1}{V_L^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (10)$$

$$V_L = \left(\frac{3B_H + 4G_H}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Table 4

The computed values of transverse (V_T), longitudinal (V_L), average sound velocities (V_M) and Debye temperature (Θ_D) for the hexagonal ZrRuAs.

V_T (m/s)	V_L (m/s)	V_M (m/s)	Θ_D (K)
3179.9	5932.8	3551.2	412.9

$$V_T = \left(\frac{G_H}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (12)$$

here V_T and V_L refer to the transverse sound velocity and the longitudinal sound velocity, respectively. The sound velocities and Debye temperature of hexagonal ZrRuAs are displayed in Table 4. Unluckily, we could not come across with any experimental data for the Debye temperature of ZrRuAs but we believe that this theoretical study stimulates future theoretical and experimental studies on the thermal properties of ZrRuAs.

3.3. Phonon and electron-phonon interaction properties

Since the primitive unit cell of ZrRuAs is composed of three formula units (a total of nine atoms), 27 phonon branches are present, involving 3 acoustic branches and 24 optical branches. First, we will present and dispute the zone-center optical phonon modes of ZrRuAs since they play an appreciable role in Raman scattering and infrared absorption. The zone-center optical phonon frequencies of ZrRuAs can be categorized by the irreducible representation of the point group D_{3h} . As estimated from the group theory, the symmetries of zone-center optical phonon modes of ZrRuAs can be expressed as:

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

where A and E are singly and doubly degenerate modes, respectively. The frequencies, electron-phonon coupling parameters (λ) and eigen characters of zone-center optical phonon modes of ZrRuAs are presented in Table 5. An analysis of their eigenvectors indicates that: (i) the atomic movements in the A_1' , A_2' and E' modes are along the z direction, and (ii) the displacements of related atoms are restricted within xy plane for the A_1' , A_2' and E' modes. The lowest E' phonon mode at 1.93 THz owns the largest λ value of 0.27 among the zone-center optical phonon modes. Therefore, it will be interesting to analysis the atomic movement pattern of this phonon mode which is displayed in Fig. 4. For this Raman active mode, Ru atoms vibrate against each other along the z axis, whereas the remaining atoms do not participate in this phonon mode. This result is anticipated since the maximum contribution to $N(E_F)$ is made by the d electrons of Ru atoms.

Up to now, only zone-center phonon modes have been disputed; but, a complete investigation of electron-phonon interaction certainly needs the information of the full phonon spectra. Therefore, the calculated phonon spectrum of ZrRuAs along the high symmetry directions of the hexagonal Brillouin zone is displayed in Fig. 5 (a). A set of 27

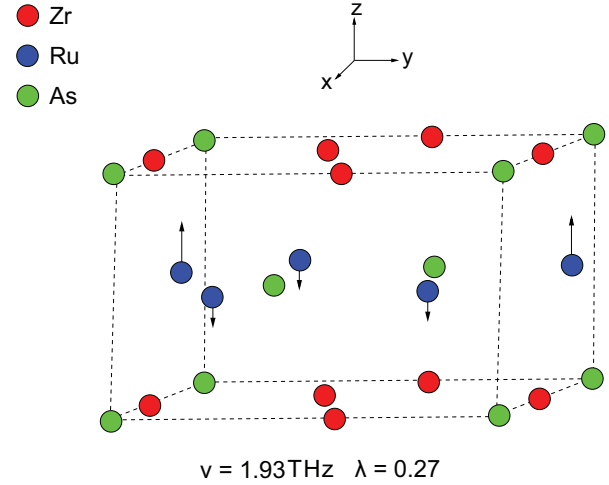


Fig. 4. The atomic displacement pattern of the lowest E' mode. Ru atoms vibrate opposing to each other along the z direction while the rest of atoms are motionless.

phonon bands fills the whole energy region and hence there is no gap in the phonon spectra of ZrRuAs. The lack of any imaginary or negative vibrational modes suggests that ZrRuAs is dynamically stable in its ZrNiAl-type hexagonal layer structure. The origin of phonon branches can be explained much better with analyzing the total and partial phonon DOS which are presented in Fig. 5 (b). All three atomic species are involved in vibrational modes over the entire frequency region, leaving no gap in the total DOS of ZrRuAs. Particularly, the heaviest Ru atoms dominate in the lower part (below 2.5 THz). This means that they make a major contribution to acoustic branches and low-frequency optical branches. Furthermore, the dominance of Ru vibrations is also present between 5.5 and 6.2 THz while Zr atoms dominate at the intermediate frequency window from 2.5 to 5.5 THz. Finally, the lightest As atoms dominate in the higher part (above 6.2 THz).

Now, we are returning to examine the phonon spectrum of ZrRuAs, and two interesting features of this spectrum along the Γ -K line are depicted in Fig. 6 (a). This figure presents the dispersion of first transverse acoustic branch (TA_1) and second transverse optical branch (TO_2) with their corresponding λ values along the Γ -K line. The first remarkable characteristic of this figure is the softening of the TA_1 close to K point along the Γ -K direction. The second one is that TO_2 becomes softer with increasing q wave vector along the Γ -K direction. Due to these phonon anomalies, their λ values harden rapidly with increasing q wave vector along the Γ -K direction. Obviously, the most striking feature is that their λ reaches a peak value of 1.63 at the K symmetry point. Now, it will be inevitable to examine the eigenvectors of these phonon modes close to the K symmetry point. For both phonon branches, the atomic movements of Ru atoms increase considerably with

Table 5

The frequencies (ν in THz), electron-phonon coupling parameters (λ) and eigen characters of zone-center optical phonon modes for ZrRuAs with the hexagonal ZrNiAl-type structure. I, R, and S refer to infrared active, Raman active and silent modes, respectively.

Mode	ν	λ	Eigen characters	Mode	ν	λ	Eigen characters
A_2'' (I)	1.79	0.20	Zr + Ru + As	E'' (R)	1.93	0.27	Ru
E' (I+R)	3.16	0.11	Zr + Ru + As	E' (I+R)	4.70	0.03	Zr + Ru
A_2' (S)	4.89	0.03	Zr + Ru	A_1' (R)	4.94	0.04	Zr
E'' (R)	4.95	0.01	Zr	E' (I+R)	5.20	0.04	Zr + Ru + As
A_2' (S)	5.66	0.02	Zr + Ru	A_1' (S)	5.73	0.02	As
E' (I+R)	6.95	0.02	Zr + Ru + As	A_1' (R)	7.09	0.02	Ru
A_2'' (I)	7.13	0.01	Zr + Ru + As	E' (I+R)	7.36	0.01	Ru + As
E' (I+R)	7.58	0.01	Zr + Ru + As	A_2'' (I)	7.60	0.01	Zr + Ru + As

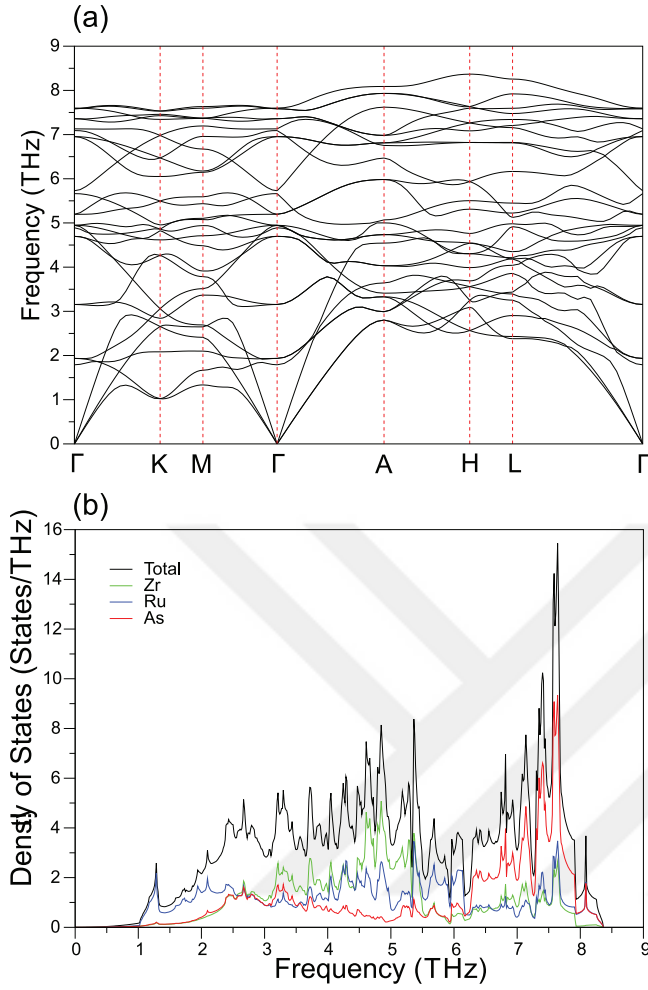


Fig. 5. (a) The phonon spectra of the hexagonal ZrRuAs along the selected symmetry directions of the hexagonal Brillouin zone. (b) Total and partial phonon density of states for the hexagonal ZrRuAs.

increasing $\mathbf{q}$ wave vector along the Γ -K direction. This result is anticipated since the maximum additive to the value of $N(E_F)$ comes from the d orbitals of Ru atoms. It is worth to mention that similar phonon anomalies exist for TA_1 and first transverse optical branch (TO_1) along the Γ -M-K direction. These phonon anomalies are clearly shown in Fig. 6 (b). Once again, phonon anomalies increase their λ values. Furthermore, these phonon branches arise from the atomic vibrations of Ru atoms close to the K symmetry point. This observation explains the Ru-related peak at around 1.3 THz in the phonon DOS of ZrRuAs (see Fig. 5 (b)). Now, we can conclude that these phonon anomalies appear to be very crucial for the formation of superconducting state for ZrRuAs since earlier theoretical works on several superconductors such as NbC, TaC, YS, CrC, YPd₂Sn, LuNi₂B₂C, YPd₂B₂C and ScNi₂B₂C [48,49,53,59–62] have confirmed that a strong phonon anomaly means a large electron-phonon coupling parameter.

Since the long-wavelength phonon spectra is closely linked to the elastic properties of the material, the velocities of acoustic phonon branches can be used to obtain the values of C_{11} , C_{33} , C_{44} and C_{66} [63]. First, along the Γ -A ([001]) direction, the velocities of transverse and longitudinal branches are given by the following equations:

$$V_{LA}^{[001]} = \sqrt{C_{33}/\rho}, \quad (13)$$

$$V_{TA}^{[100]} = \sqrt{C_{44}/\rho}. \quad (14)$$

Secondly, along the Γ -M ([100]) direction, these velocities can be expressed as

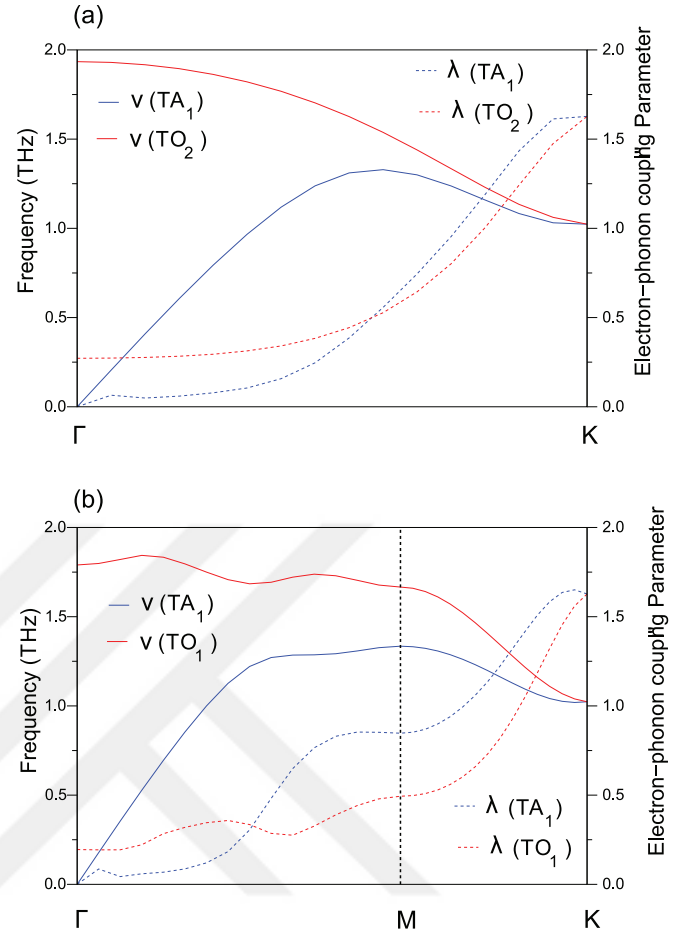


Fig. 6. (a) The dispersion of first transverse acoustic branch (TA_1) and second transverse optical branch (TO_2) with their corresponding electron-phonon coupling parameter along the Γ -K direction. (b) The dispersion of first transverse acoustic branch (TA_1) and first transverse optical branch (TO_1) with their corresponding electron-phonon coupling parameter along the Γ -M-K direction.

$$V_{LA}^{[100]} = \sqrt{C_{11}/\rho}, \quad (15)$$

$$V_{TA_1}^{[010]} = \sqrt{C_{66}/\rho}, \quad (16)$$

$$V_{TA_2}^{[001]} = \sqrt{C_{44}/\rho}. \quad (17)$$

After obtaining transverse and longitudinal wave velocities from slopes of the acoustic branches in the phonon spectrum, the values of C_{11} , C_{33} , C_{44} and C_{66} are estimated to be 296.79, 307.54, 78.34 and 95.05 GPa. These values harmonize with the corresponding values obtained from the influential stress-strain calculations (see Table 2). This harmony supports the trustworthiness of our stress-strain calculations.

The frequency dependence of the Eliashberg spectral function $\alpha^2F(\omega)$ and the average λ value for ZrRuAs are presented in Fig. 7. A comparison of phonon DOS with $\alpha^2F(\omega)$ exhibits that latter one is increased relative to the former one principally in the low-frequency window below 2.5 THz. Therefore, the dominant peaks in $\alpha^2F(\omega)$ appear below this frequency and their total contribution to λ is about 61%. Since these peaks are formed by the vibrations of Ru atoms, Ruthenium is considered to be the more determinant element in designating the eventuating of superconductivity in ZrRuAs. In other words, low-frequency phonon scattering of electrons mainly gives rise to transition from the normal state to superconducting state for ZrRuAs. The vibrational modes between 2.5 and 5.5 THz offer 30% to λ . All three atomic species are involved in these vibrations but the largest contribution comes from Ru atoms which make the second largest

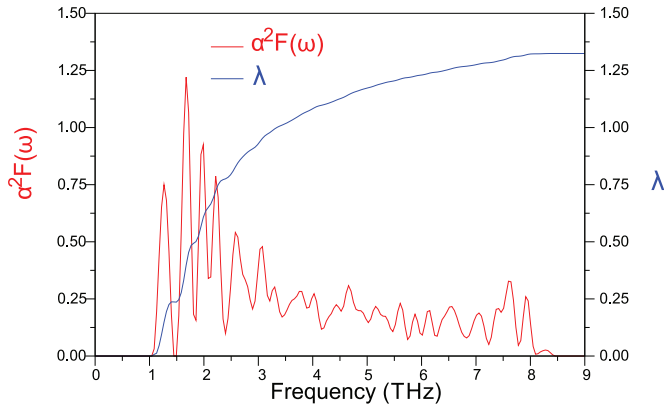


Fig. 7. The frequency variations of the Eliashberg spectral function $\alpha^2F(\omega)$ (red line) and the average electron-phonon coupling parameter λ (blue line) for ZrRuAs. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

additive to the value of $N(E_F)$ with their d states. Finally, the additive of remaining phonon modes to λ amounts to about 9%. This small value can be explained in term of the factor $\frac{1}{\omega}$ in the integral formula of $\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2F(\omega)}{\omega} d\omega$. The Eliashberg spectral function integrates to large average λ value of 1.32 which signals the strong interaction between electrons and phonons in ZrRuAs. This value is comparable to the corresponding value of 1.25 for hexagonal ZrRuP. Therefore, we can reach this conclusion that both ZrNiAl type compounds are conventional phonon mediated superconductors with the strong electron-phonon coupling. At the end, the superconducting transition temperature of ZrRuAs can be obtained by the help of Allen-Dynes modification of the McMillan formula [64–66]:

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp\left(-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)}\right), \quad (18)$$

where ω_{ln} corresponds to the effective logarithmically averaged phonon frequency and its value is obtained to be 114.63 K from the integration of $\alpha^2F(\omega)$. μ^* refers to the screening Coulomb pseudopotential, usually taking a typical value as 0.10–0.16 [65,66]. In our calculations, the value of μ^* is taken to be 0.11. Putting the values of λ , ω_{ln} and μ^* into the Allen-Dynes modified McMillan formula, the value of T_c for ZrRuAs is determined to be 11.12 K which agrees nicely with its measured value of 12 K [13,14,17,18,20]. From the above discussion, we can state that the conventional electron-phonon coupling theory can successfully clarify the underlying mechanism of superconductivity in ZrRuAs.

4. Summary

In the presented study, in order to explore the underlying mechanism of superconductivity in ZrRuAs with the hexagonal ZrNiAl-type layer crystal structure, we have carried out a detailed investigation of its structural, electronic, elastic, mechanical, phonon and electron-phonon interaction properties by using *ab initio* plane-wave pseudo-potential density functional method within the generalized gradient approximation. The computed lattice constants and inner parameters for ZrRuAs is compatible with experimental data. The examination of structural and electronic properties indicates that the bonding nature in ZrRuAs is admixture of metallic, covalent and ionic bonds. In the vicinity of the Fermi level, Ru 4d and Zr 4d states dominate and must mainly contribute to the conduction properties of ZrRuAs. The computed elastic constants of ZrRuAs in its hexagonal ZrNiAl-type crystal structure obey the mechanical stability criterions. A critical assessment of the elastic moduli reveals that this superconductor is ductile because of considerable metallic bonding.

The phonon spectrum of ZrRuAs includes only positive frequencies which signals its dynamical stability. Phonon anomalies have been observed for the lowest transverse acoustic branch and low-frequency transverse optical branches along the Γ -K and Γ -M-K symmetry direction. These phonon branches are highly effective in the formation of superconducting states for ZrRuAs since their phonon anomalies make their electron-phonon coupling parameters larger than those of remaining phonon branches. Since the long-wavelength phonon spectrum is closely associated with the elastic properties of the material, the velocities of acoustic phonon branches are utilized to get the values of C_{11} , C_{33} , C_{44} , and C_{66} elastic constants. The derived values of these elastic constants from the phonon spectrum of ZrRuAs accord well with the corresponding values computed from the influential stress-strain calculations. This accord signals the trustworthiness of our stress-strain calculations. A comparison of phonon DOS with $\alpha^2F(\omega)$ depicts that the dominant peaks in latter one seem below 2.5 THz and their total contribution to λ is about 61%. Since these peaks are formed by the oscillations of Ru atoms according to the phonon density of states of ZrRuAs, Ruthenium is considered to be the more determinant element in designating the eventuating of superconductivity in ZrRuAs. In other words, the transition from the normal state to the superconducting state for ZrRuAs is mainly actualized by low-frequency phonon scattering of electrons. The integration of $\alpha^2F(\omega)$ gives the values of λ and ω_{ln} to be 1.32 and 114.63 K, respectively. When their values are inserted into the Allen-Dynes modified McMillan equation, the value of T_c for ZrRuAs amounts to 11.12 K which harmonizes nicely with its measured value of 12 K. Now, we are able to conclude that the conventional electron-phonon interaction theory is successful to describe the origin of superconductivity mechanism in ZrRuAs.

Declaration of Competing Interest

We state that there is no conflict of interest between authors.

References

- [1] A.E. Dwight, M.H. Mueller, R.A. Conner Jr., J.W. Downey, H. Knott, Ternary compounds with the Fe₂p-type structure, *Trans. Met. Soc. AIME* 242 (10) (1968) 2075.
- [2] T. Kanomata, T. Kawashima, H. Utsugi, T. Goto, H. Hasegawa, T. Kaneko, Magnetic properties of the intermetallic compounds MM x (m = Cr, Mn, m = Ru, Rh, Pd, and x = P, as), *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 4639–4641.
- [3] U. Pfannenschmidt, U.C. Rodewald, R. Pöttgen, Scirp with zrnial-type structure, *Z. Naturforsch.* 66b (2011) 205–208.
- [4] G.J. Li, E.K. Liu, H.G. Zhang, Y.J. Zhang, J.L. Chen, W.H. Wang, H.W. Zhang, G.H. Wu, S.Y. Yu, Phase diagram, ferromagnetic martensitic transformation and magnetoresponsive properties of Fe-doped mncoge alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 332 (2013) 146–150.
- [5] S.C. Ma, D. Hou, F. Yang, Y.L. Huang, G. Song, Z.C. Zhong, D.H. Wang, Y.W. Du, The antiferromagnetic-ferromagnetic conversion and magnetostructural transformation in Mn-Ni-Fe-Ge ribbons, *Appl. Phys. Lett.* 104 (20) (2014) 202412.
- [6] S.C. Ma, Y. Su, M. Yang, F. Yang, Y.L. Huang, K. Liu, L. Zhang, Z.C. Zhong, Magnetic phase transition and magnetocaloric effect in mn-fe-ni-ge ribbons, *J. Alloys Compd.* 629 (2015) 322–325.
- [7] B. Heying, S. Haverkamp, U.C. Rodewald, H. Eckert, S.C. Peter, R. Pöttgen, The germanides scTGe (t = Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au) - Structure and sc-45 solid state NMR spectroscopy, *Solid State Sci.* 39 (2015) 15–22.
- [8] P. Dutta, S. Pramanick, S. Majumdar, D. Das, S. Chatterjee, Multifunctional behavior of Fe-doped mnnige magnetic equiatomic compound, *J. Magn. Magn. Mater.* 395 (2015) 312–315.
- [9] R.-D. Hoffmann, U. Ch. Rodewald, S. Haverkamp, C. Benndorf, H. Eckert, B. Heying, R. Pöttgen, The high-temperature modification of scrusi - structure, 29si and 45sc solid state NMR spectroscopy, *Solid State Sci.* 72 (2017) 109–115.
- [10] J.Q. Zhao, H.X. Zhu, C.L. Zhang, Y.G. Nie, H.F. Shi, E.J. Ye, Z.D. Han, D.H. Wang, Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in a mncosi-based material system, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 959–963.
- [11] M. Onoue, R. Kobayashi, Y. Mitsui, M. Hiroi, K. Takahashi, A. Kondo, K. Kindo, Y. Uwatoko, K. Koyama, Magnetic and structural properties of MnCoGe with minimal Fe and Sn substitution, *Mater. Trans.* 59 (2018) 1645–1650.
- [12] P. Bag, R. Nath, First order magneto-structural transition and magnetocaloric effect in MnNiGe_{0.9}Ga_{0.1}, *Solid State Commun.* 270 (2018) 54–57.
- [13] G.P. Meisner, H.C. Ku, The superconductivity and structure of equiatomic ternary transition metal pnictides, *Appl. Phys. A* 31 (1983) 201–212.
- [14] G.P. Meisner, H.C. Ku, H. Barz, Superconducting equiatomic ternary transition

- metal arsenides, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 983–991.
- [15] I. Shirohani, N. Ichihashi, K. Nozawa, M. Kinoshita, T. Yagi, K. Suzuki, T. Enoki, Superconductivity of zrrup, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (S3) (1993) 695.
 - [16] I. Shirohani, K. Tachi, K. Takeda, S. Todo, T. Yagi, K. Kanoda, Superconductivity of zrrusi prepared at high-pressure, *Phys. Rev. B* 52 (9) (1995) 6197.
 - [17] I. Shirohani, K. Tachi, Y. Konno, S. Todo, T. Yagi, Superconductivity of the ternary ruthenium compounds hfrup and zrrux ($x = \text{P, As, Si or Ge}$) prepared at a high pressure, *Philos. Mag. B* 79 (1999) 767–776.
 - [18] I. Shirohani, Y. Konno, D. Kato, C. Sekine, S. Todo, T. Yaagi, Superconductivity of ternary equiatomic compounds with t_c of above 10 k, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 525–526.
 - [19] I. Shirohani, D. Kato, A. Nishimoto, T. Yagi, Superconductivity and crystal structure of zrru1-xrhp alloys prepared at high pressure, *J. Phys.* 13 (2001) 9393–9400.
 - [20] I. Shirohani, Superconductivity of ternary metal compounds prepared at high pressures, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 76 (2003) 1291–1307.
 - [21] R.E. Schaak, R.J. Cava, Boron substitution in ternary metal phosphide superconductors, *Mater Res Bull* 39 (2004) 1231–1235.
 - [22] L.M. Schoop, V. Ksenofontov, T. Gasi, R.J. Cava, C. Felser, The effect of Fe doping on superconductivity in zrrup, *Solid State Commun.* 151 (2011) 1504–1506.
 - [23] Y. Okamoto, T. Inohara, Y. Yamakawa, A. Yamakage, Superconductivity in the hexagonal ternary phosphide scirp, *J. Phys. Soc. Jpn.* 85 (1) (2016) 013704.
 - [24] T. Inohara, Y. Okamoto, Y. Yamakawa, K. Takenaka, Synthesis and superconducting properties of a hexagonal phosphide scrhp, *J. Phys. Soc. Jpn.* 85 (9) (2016) 094706.
 - [25] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, H.R. Ott, Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system, *Nature* 363 (6424) (1993) 56.
 - [26] J. Evetts, *Concise Encyclopedia of Magnetic and Super-Conducting Materials*, Pergamon Press, Oxford, 1992.
 - [27] I. Pong, S.C. Hopkins, X. Fu, B.A. Glowacki, J.A. Elliott, A. Baldini, Microstructure development in Nb₃Sn (Ti) internal tin superconducting wire, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 3522–3530.
 - [28] I. Pong, S.C. Hopkins, B.A. Glowacki, A. Baldini, Non-uniform bronze formation in internal tin Nb₃Sn wire, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 19 (2009) 2593–2597.
 - [29] A. Gueydan, E. Hug, Secondary creep stage behavior of copper-clad aluminum thin wires submitted to a moderate temperature level, *Mater. Sci. En.* 709 (2018) 134–138.
 - [30] F. Moisy, A. Gueydan, X. Sauvage, A. Guillet, C. Keller, E. Guilmeau, E. Hug, Influence of intermetallic compounds on the electrical resistivity of architected copper clad aluminum composites elaborated by a restacking drawing method, *Mater. Des.* 155 (2018) 366–374.
 - [31] J. Wang, Z. Pan, L. Wei, S. He, D. Cuiuri, H. Li, Introduction of ternary alloying element in wire arc additive manufacturing of titanium aluminide intermetallic, *Addit. Manuf.* 27 (2019) 236–245.
 - [32] G. Mou, X. Hua, M. Wang, F. Li, Effects of Ni addition on removing Fe–Ti intermetallic compounds in cold metal transfer arc-brazed TC4/304L dissimilar joints, *J. Manuf. Process.* 38 (2019) 104–112.
 - [33] H. He, M. Wang, Improving arc joining of aluminum to stainless steel with pure Al and Al–Cu twin hot filler wires, *Metallogr. Microstruct. Anal.* 8 (2019) 329–335.
 - [34] I. Hase, Electronic structure of superconducting compounds h zrrux ($x = \text{P, As, Si}$), *Phys. Rev. B* 65 (17) (2002) 174507.
 - [35] S. Bağcı, M. Cin, H.Y. Uzunok, E. Karaca, H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava, Investigating the normal state and superconducting state properties of orthorhombic and hexagonal zrrup: a first-principles study, *Phys. Rev. B* 100 (2019) 184507.
 - [36] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.* 21 (39) (2009) 395502.
 - [37] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M.B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. Di Stasio 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. Kkbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni, Advanced capabilities for materials modelling with quantum ESPRESSO, *J. Phys.* 29 (46) (2017) 465901.
 - [38] L. Farst, J.M. Wills, B. Johansson, E. Erikson, Elastic constants of hexagonal transition metal, *Phys. Rev. B* 51 (24) (1995) 17431.
 - [39] W. Voigt, *Lehrbuch der kristallphysik*, Leipzig, Taubner, 1928.
 - [40] A. Reuss, Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49–58.
 - [41] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *proceedings of the physical society, Section A* 65 (5) (1952) 349.
 - [42] A.B. Migdal, Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal, *Sov. Phys. JETP* 34 (1958) 996–1001.
 - [43] G.M. Eliashberg, Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor, *Sov. Phys. JETP* 11 (1960) 696–702.
 - [44] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (18) (1996) 3865.
 - [45] R. Stumpf, X. Gonze, M. Scheffler, A List of Separable, Norm-conserving, *Ab Initio* Pseudopotentials, Fritz-Haber-Institut, Berlin, 1990.
 - [46] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965). A1133–A1138
 - [47] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
 - [48] H.M. Tütüncü, S. Bağcı, G.P. Srivastava, A. Akbulut, Electrons, phonons and superconductivity in rocksalt and tungsten-carbide phases of CrC, *J. Phys.* 24 (2012) 455704.
 - [49] H.M. Tütüncü, H.Y. Uzunok, E. Karaca, G.P. Srivastava, S. Özer, c. Uğur, *Ab initio* investigation of BCS-type superconductivity in LuNi₂B₂C-type superconductors, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 054510.
 - [50] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 50 (1944) 697.
 - [51] P. Ravindran, S. Sankaralingam, R. Asokamani, Electronic structure and phase-stability studies on superconducting YNi₂B₂C, YRh₃B, and nonsuperconducting YNi₄B, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 12921.
 - [52] M. Divis, K. Schwarz, P. Blaha, G. Hilscher, H. Michor, S. Khmelevskiy, Rare earth borocarbides: electronic structure calculations and electric field gradients, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 6774.
 - [53] H.M. Tütüncü, Ertuğrul, G.P. Srivastava, Electron-phonon interaction and superconductivity in the borocarbide superconductor, *Phil. Mag.* 97 (29) (2017) 2669–2688.
 - [54] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford, 1956.
 - [55] Z.-J. Wu, E.-j. Zhao, H.-p. Xiang, X.-f. Hao, X.-j. Liu, J. Meng, Crystal structures and elastic properties of superhard Irn₂ and Irn₃ from first principles, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 054115.
 - [56] S. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Phil. Mag.* 45 (1954) 823–843.
 - [57] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillon, Synthesis and design of superhard materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1–23.
 - [58] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909–917.
 - [59] E.I. Isaev, R. Ahuja, S.I. Simak, A.I. Lichtenstein, Y.K. Vekilov, B. Johansson, A.I. Abrikosov, Anomalous enhanced superconductivity and *ab initio* lattice dynamics in transition metal carbides and nitrides, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 064515.
 - [60] E.I. Isaev, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, R. Ahuja, Y.K. Katsnelson, A.I. Lichtenstein, B. Johansson, Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: a first-principles study, *J. Appl. Phys.* 101 (12) (2007) 123519.
 - [61] H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava, *Ab initio* investigations of phonon anomalies and superconductivity in the rock-salt YS, *Philos. Mag.* 87 (2007) 4109–4118.
 - [62] H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava, Phonon anomalies and superconductivity in the Heusler compound YPd₂Sn, *J. Appl. Phys.* 116 (1) (2014) 013907.
 - [63] K. Saramak, S. Limpitjumnong, W.L. Lambrecht, Pressure-dependent elastic constants and sound velocities of wurtzite SiC, GaN, ZnO, and CdSe, and their relation to the high-pressure phase transition: a first-principles study, *Phys. Rev. B* 82 (3) (2010) 035201.
 - [64] W.L. McMillan, Transition temperature of strong-coupled superconductors, *Phys. Rev.* 167 (2) (1968) 331.
 - [65] P.B. Allen, R.C. Dynes, Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 905.
 - [66] P.B. Allen, R.C. Dynes, Superconductivity at very strong coupling, *J. Phys. C* 8 (1975). L158–L163

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Başak Nur TAŞLIPINAR

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Fizik	Devam ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Fizik	2018
Lise	Fatih Kız Lisesi	2010

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2018-2020	Sakarya Üniversitesi	Öğrenci asistanlığı
2020-2021	Serdivan Farabi Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi	Ücretli Öğretmenlik

YABANCI DİL

İngilizce

ESERLER

1. Tütüncü, H. M., Taşlıpınar, B., Uzunok, H. Y., Karaca, E., ve Bağcı, S. (2020). Probing the physical and superconducting properties of hexagonal ZrRuAs: A first principles calculation. Physica C: Superconductivity and its Applications, 577,1353715.