

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LaRu₂P₂ MALZEMESİNİN FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL
TEORİSİ KULLANILARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serkan KARADAĞ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ

Ocak 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LaRu₂P₂ MALZEMESİNİN FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL
TEORİSİ KULLANILARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serkan KARADAĞ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 17.01.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


**Prof. Dr. Hüseyin Murat
TÜTÜNCÜ
Jüri Başkanı**


**Prof. Dr. Gökay
UĞUR
Üye**


**Doç. Dr. Adil
BAŞOĞLU
Üye**

BEYAN

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

Serkan KARADAĞ

17.01.2017

TEŞEKKÜR

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

Hayatım boyunca yanımda olan desteklerini tek bir an bile benden esirgemeyen bana dayanma gücü veren babama, anneme, abilerime, yengelerime, kardeşime ve yeğenlerime sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında ve bu tez çalışmamda yardımlarından dolayı hocalarım Arş .Gör. Hüseyin Yasin UZUNOK ve Ertuğrul KARACA'ya, mesai arkadaşım Enes ARSLAN'a teşekkür ederim.

Her koşulda yanımda olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bana inanan ve güvenen, benim için çok değerli olan Sümeyye GÜZELALP'a teşekkür ederim. Dostluklarıyla bana güç veren Elif İPSARA, Gamze HOŞGÖR, Elif KEMAH, Hüseyin ÖZCAN, Ufuk BOSTANCI, Zübeyir Samet ÖZGÜR, Hüseyinqulu QULİYEV, İsmail KESKİN'e teşekkür ederim. Ayrıca ismini sayamadığım tüm arkadaşlarıma, dostlarıma, kuzenlerime ve tüm öğrencilerime çok teşekkür ederim.

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

“Bu çalışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje no: 2014-02-02-002)”

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
LaRu ₂ P ₂ MALZEMESİNİN KRİSTAL YAPISI	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. Temel Örgü Türleri.....	6
2.2.1. İki boyutta temel örgü türleri.....	7
2.2.2. Üç boyutlu örgü türleri.....	8
2.2.3. ThCr ₂ Si ₂ tipi kristalleşen LaRu ₂ P ₂ malzemesinin yapısı	9
2.2.4. Durum yoğunluğunu hesaplama	10
2.3. Ters Örgü Uzayında Brillouin Bölgesi.....	11
2.4. Katılarda Band Yapısı.....	12
2.5. Fononlar ve Örgü Titreşimleri	14
2.5.1. Fonon	14
2.5.2. Tek atomlu örgü titreşimleri	14
2.5.3. İki atomlu örgü titreşimleri.....	16

BÖLÜM 3.

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ	18
3.1. Giriş.....	18
3.2. Elektronik Yük Yoğunluğu	18
3.2.1. Enerji dönüşümü.....	21
3.2.2. Elektronik enerji işlevi	22
3.3. Kendini Doğrulayan Kohn-Sham Denklemleri	23
3.4. Genel Gradyen Yaklaşımı.....	26
3.5. Pseudopotansiyel Yöntemi	28
3.6. Kohn-Sham Eşitliklerinin Momentum Uzayına Taşınması.....	31
3.7. Katıların Örgü Dinamiği	33
3.7.1. Giriş.....	33
3.7.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri	33
3.7.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık.....	37

BÖLÜM 4.

SÜPERİLETKENLİK.....	40
4.1. Giriş.....	40
4.2. Meissner Etkisi	41
4.3. London Denklemleri	42
4.4. Süperiletkenlik Parametrelerinin Hesaplanması.....	42

BÖLÜM 5.

SONUÇ	46
5.1. Giriş.....	46
5.2. Yapısal Özellikleri.....	46
5.3. Elektronik Özellikleri.....	49
5.4. Titreşim Özellikleri	51
5.5. Süperiletkenlik Özellikleri.....	55

BÖLÜM 6.

TARTIŞMA	57
----------------	----

KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ.....	65



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

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

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Örgü ve Baz bileşenleri ile Kristalin gösterimi.	4
Şekil 2.2. İki boyutlu ilkel hücrenin gösterimi.	5
Şekil 2.3. Üç boyutlu bir uzay örgünün ilkel hücresi.	5
Şekil 2.4. İki boyutta Wigner-Seitz hücresinin temsili gösterimi.	6
Şekil 2.5. İki boyutta eğik örgü türleri.	7
Şekil 2.6. Cisim Merkezli Tetragonal (BCT) yapının gösterimi.	9
Şekil 2.7. ThCr_2Si_2 -tipi kristalleşen LaRu_2P_2 malzemesinin yapısı.	9
Şekil 2.8. BCT yapı için I. Brillouin bölgesi ve ana simetri noktaları.	12
Şekil 2.9. Katılarda band oluşumunun gösterimi.	13
Şekil 2.10. Denge durumunda bir boyutta tek atomlu örgü.	14
Şekil 2.11. Denge durumundan küçük yer değiştirmeler yapan bir boyutta tek atomlu örgü.	15
Şekil 2.12. Denge durumundan küçük yer değiştirmeler yapan bir boyutta iki atomlu örgü.	16
Şekil 3.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi.	26
Şekil 3.2. Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom. Taralı bölge kor bölgesini göstermektedir.	29
Şekil 3.3. Zahiri potansiyel ve zahiri dalga fonksiyonunun gösterimi.	31
Şekil 4.1. Bir süperiletken üzerine uygulanan manyetik akının davranışı (a) kritik sıcaklığın üzerinde (b) kritik sıcaklık ve manyetik alanın altında iken görülmektedir [52].	41
Şekil 5.1. LaRu_2P_2 yapısı.	47
Şekil 5.2. LaRu_2P_2 malzemesinin hesaplamalar sonucu elde edilen enerji-hacim grafiği.	47
Şekil 5.3. LaRu_2P_2 için elektronik enerji bant yapısı.	49
Şekil 5.4. LaRu_2P_2 için elektron durum yoğunluğu.	50

Şekil 5.5. Titreşim modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi.....	52
Şekil 5.6. Γ -Z yönündeki frekansın durumuna göre elektron fonon etkileşimi gösterimi.....	53
Şekil 5.7. Γ -N yönündeki frekansın durumuna göre elektron fonon etkileşimi gösterimi.....	53
Şekil 5.8. Titreşim durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi.	54
Şekil 5.9. Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine göre değişimi.....	56



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Üç boyuttaki 14 örgü türü.	8
Tablo 5.1. LaRu ₂ P ₂ malzemesinin bulunan değerleri ile daha önceki deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması.....	48
Tablo 5.2. LaRu ₂ P ₂ malzemesi için elde edilmiş değerler.....	55



ÖZET

Anahtar kelimeler: Süperiletkenlik, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Elektronik yapı, Fonon, Cooper Çiftleri

ThCr₂Si₂-tipi yapıda kristalleşen LaRu₂P₂ malzemesinin yapısal, elektronik, titreşim ve elektron-fonon özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teoresinin Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı kullanılarak incelendi. Hesaplanan yapısal parametreler ile daha önceki deneysel verilerin çok iyi uyum gösterdiği gözlemlendi. LaRu₂P₂'nin atomik yapısı iki-boyutlu olmasına rağmen, c-ekseni boyunca elektronik band yapısının Fermi seviyesi yakınlarında gösterdiği dağılım üç-boyutlu elektronik yapıda olduğunu gösterdi. Fermi seviyesi yakınlarında toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğuna ana katkı Rutenyum atomlarından geldiği gözlemlendi. Bu durum LaRu₂P₂ malzemesinin elektronik ve süperiletkenlik özelliklerinde aktif rolün Rutenyum atomundan kaynaklandığını gösterdi.

LaRu₂P₂ malzemesinin titreşim özellikleri, önceden hesaplanan yapısal ve elektronik özellikler yardımıyla Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Doğrusal Tepki Metodu kullanılarak elde edildi. Titreşim özellikleri incelendiğinde bütün modların pozitif değere sahip olması bize LaRu₂P₂ malzemesinin dinamik olarak kararlı olduğunu gösterdi. LaRu₂P₂ malzemesinin titreşim özellikleri incelendiğinde $\Gamma - G1 - Z$ yönünde Boyuna Akustik (LA) ve Birinci Enine Akustik (TA₁) modlarının, $\Gamma - N$ yönünde ise TA₁ modunun beklenmedik dağılım gösterdi. Bu beklenmedik fonon davranışları ortalama elektron-fonon etkileşim parametresine büyük bir katkı yapmaktadırlar.

Elektron-fonon etkileşim matris elementleri ve fonon spektrumu kullanılarak LaRu₂P₂'nin Eliashberg spektral fonksiyonu hesaplandı. Bu fonksiyonun analizi bize akustik fonon modlarının fonon saçılmalarında büyük rol oynadığını gösterdi. LaRu₂P₂ için elektron-fonon etkileşim parametresi 0,85 olarak bulundu. Bu sonuç bize bu materyalde süperiletkenliğin elektron-fonon etkileşiminden kaynaklandığını gösterdi. Özel olarak Rutenyum ile ilişkili titreşim modları elektron-fonon etkileşim parametresine büyük katkı yapmaktadır. Bunun nedeni Rutenyumun d orbitallerinin Fermi enerjisine yakın bölgede yoğunlaşmasıdır. Son olarak elektronik özgül ısı katsayısı $10,5 \frac{mJ}{mol.K^2}$ olarak bulundu. Bu sonuç deneysel değer olan $11,5 \frac{mJ}{mol.K^2}$ ile uyum içerisindedir. Kısacası Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin LaRu₂P₂'de süperiletkenliğin orijinini açıklamada başarılı olmuştur.

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF LaRu_2P_2 MATERIAL BY USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

SUMMARY

Keywords: Superconductivity, Density Functional Theory, Electronic Structure, Phonon, Cooper Pairs

We have studied the structural, electronic, vibrational and electron-phonon interaction properties of LaRu_2P_2 adopting in the body-centred tetragonal ThCr_2Si_2 type of crystal structure with using Density Functional Theory (DFT). The calculated structural parameters are in close agreement with their experimental values. The electronic bands near the Fermi level exhibit a considerable dispersion along the c-axis, indicating that this compound is a three-dimensional metal in spite of the apparent two dimensionality in its atomic structure. From the analysis of the total and partial electronic density of states, we have observed that the states around the Fermi level are contributed by the states originating from Ru atoms, confirming their active role in determining the electronic and superconducting properties of this compound.

Using our calculated lattice constant and electronic structure, phonons in LaRu_2P_2 has been studied by employing a linear response approach based on density functional perturbation theory. This compound is dynamically stable, as no instabilities in the phonon dispersion relations have been found. The most impressive features in the phonon spectrum of this material are the phonon anomalies of the LA branch and the lower-lying TA_1 branch along the $\Gamma - G1 - Z$ and $\Gamma - N$ symmetry directions. We have shown that these phonon anomalies make large contributions to the accumulated electron-phonon coupling parameter.

The Eliashberg spectral function has been calculated using the phonon spectrum and the electron-phonon matrix elements. From the integration of the calculated Eliashberg function, the value of accumulated electron-phonon coupling constant λ is found to be 0,85, suggesting that LaRu_2P_2 is a phonon-mediated superconductor with medium electron-phonon coupling strength. Ru-related vibrations make a large contribution to the electron-coupling parameter due to considerable presence of the Ru d states near the Fermi level. Finally, the value of the electronic specific heat coefficient is calculated to be $10,5 \frac{\text{mJ}}{\text{molK}^2}$, which is in good accordance with the experimentally deduced value of $11,5 \frac{\text{mJ}}{\text{molK}^2}$. From these results, we have concluded that DFT is succesfully explain the origin of superconductivity in LaRu_2P_2 .

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Hayatımızın her alanında karşılaştığımız teknolojinin esas, temel bilimlerde ortaya konulan gelişmelere dayanmaktadır. Herhangi bir bilimsel gelişmenin hızla hayatımıza girmesi artık sıradan bir olay haline gelmiştir. Bilimsel çalışmalarda deneysel aşamalar kadar sistemi tam olarak açıklayan teorik ifadeler bir sonraki aşamaya geçebilmek adına çok önemlidir. Bu çalışmalar bulunduğu zaman dilimindeki araştırmaları etkileyeceği gibi gelecek teorileri kurabilmek adına çok önemlidir. Bu durumu açıklayabilecek en güzel örneklerden biri süperiletkenliktir.

Son yıllarda ThCr_2Si_2 -tipi AM_2X_2 yapılar (A: Toprak Alkali veya Lantanit elementleri; M: Geçiş Metali; X: Si, P, Ge veya As) kayda değer bir şekilde çalışılmıştır. Bunun nedeni bu bileşiklerin çok farklı ilgi çekici fiziksel özellik göstermesidir. Bu özelliklere düşük sıcaklıkta süperiletkenlik [1-10], basınç altında [11-13] veya farklı bir malzeme eklenerek [14-18] yüksek sıcaklıklarda süperiletken özellik göstermesi ve farklı manyetik yapılara sahip olmaları [19] örnek olarak gösterilebilir. Bunlara ek olarak bazı ThCr_2Si_2 -tipi yapılar karmaşık anizotropik yapı gösterir [20]. Bu da basınç altında bu malzemelerin birinci veya ikinci düzen faz geçişi göstermesine sebep olabilir [13,21]. Özellikle lantanyum rutenyum fosfit (LaRu_2P_2) 25 yıldan fazla süre önce süperiletken olduğu bulundu ve süperiletkenlik sıcaklığı 4,0 K olarak ölçüldü [2]. Bu malzeme yapısında manyetik malzeme barındırmadığından süperiletkenlik araştırmaları açısından özellikle ilgi çekmiştir. Bunun nedeni LaRu_2P_2 malzemesinin süperiletkenliğini zayıflatacak veya etkileyecek herhangi bir manyetik düzen içermemesidir. LaRu_2P_2 için elektronik ve süperiletkenlik özellikleri hakkında bazı deneysel çalışmalar yapılmıştır [22-25]. Ying ve arkadaşları [23] yüksek ve düşük kritik alanların anizotropisini incelemişlerdir. Sonuç olarak hem yüksek hem de düşük kritik alanların her ikisinde de LaRu_2P_2 malzemesinin geleneksel süperiletkenlik gösterdiğini buldular. Bu

özellik demir içeren süperiletkenler ile benzerlik göstermektedir. Elde edilen izotropik süperiletkenlik, malzemenin Fermi yüzeyi topolojisinin üç-boyutluluğunu göz önüne sermektedir [23]. Bu deneysel çalışmayı takiben [23], Moll ve arkadaşları [24] 60 T'ya kadar palslı manyetik alan içerisinde manyetik tork yardımıyla açılmal de Haas-van Alphen osilasyonunu çalıştılar. Bu deneysel çalışma [24] ile elde edilen osilasyon frekanslarının hesaplanan Fermi yüzey geometrisi ile iyi uyumlu olduğunu gözlemlediler. Bu deneysel çalışmadan [24] sonra Razzoli ve arkadaşları [25] yaptıkları deneysel çalışma ile LaRu_2P_2 nin süperiletkenliğinin, 122 tipi demir içeren süperiletkenlerden farklılık gösterdiğini gözlemlediler ve Fermi-sıvısı-benzeri normal duruma kıyasla daha geleneksel bir süperiletkenliğe sahip olduğu sonucunu çıkardılar. Ayrıca LaRu_2P_2 malzemesinin elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yardımıyla teorik olarak çalışılmıştır [24,25]. Bu teorik çalışmalar sonucunda LaRu_2P_2 malzemesinin elektronik yapısının Fermi seviyesi civarında üç boyutlu özellik gösterdiği söylenmiştir.

LaRu_2P_2 malzemesinin elektronik özellikleri belirlenmiş olmasına rağmen, bu malzemenin titreşim özellikleri deneysel veya teorik olarak belirlenmemiştir. Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) teorisine göre süperiletkenlik özelliklerini belirleyebilmek için elektron-fonon etkileşimi belirlenmelidir. Bu nedenle titreşim özellikleri ayrıntılı bir biçimde araştırılmamıştır. Bu yüzden bu tezde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yardımıyla LaRu_2P_2 malzemesinin yapısal, elektronik, titreşim özellikleri incelendi ve bulunan sonuçlar daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla kıyaslandı. Doğrusal Tepki Metodu [26] ve Migdal-Eliashberg yaklaşımı [27-30] kullanılarak Eliashberg spektral fonksiyonu ve ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi belirlendi. Fonon özelliklerinden bazı fonon modlarının beklenmedik durumlar gösterdiği görüldü. Bu tez içerisinde bu durumların elektron-fonon etkileşimine katkısı sebepleriyle tartışılarak hesaplanan süperiletkenlik parametreleri Moll ve arkadaşlarının [24] belirlediği deneysel değerler ile karşılaştırıldı.

Bu tez toplamda altı bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde LaRu_2P_2 malzemesinin hangi özelliklerinden dolayı çalışıldığı kısa bir literatür bilgisi verilerek açıklandı. İkinci bölümde LaRu_2P_2 malzemesinin kristal yapısı ve bu kristal

yapının bazı özellikleri hakkında bilgi verildi. Üçüncü bölümde hesaplamalarımızda kullanmış olduğumuz Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi hakkında detaylı bilgi verildi. Dördüncü bölümde süperiletkenlik hakkında genel bilgi verildi. Beşinci bölümde hesaplamış olduğumuz yapısal, elektronik, titreşim ve süperiletkenlik özellikleri detaylı olarak açıklandı ve elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel ve teorik verilerle kıyaslanarak tartışıldı. Son olarak altıncı bölümde elde edilen sonuçlar genel bir açıklama ile verilerek tartışıldı.



BÖLÜM 2. LaRu_2P_2 MALZEMESİNİN KRİSTAL YAPISI

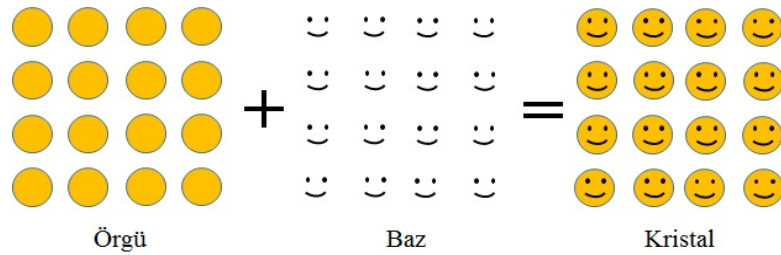
Katılar kristal yapılarına göre incelenir. Kristal yapı malzemenin nasıl incelenmesi ile ilgili yol göstermektedir. İlgili alanımızı oluşturan Cisim Merkezli Tetragonal (Body Centered Tetragonal-BCT) yapı bu bölümde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.1. Giriş

Atom veya atom gruplarının üç boyutlu ve periyodik olarak dizilmesiyle oluşan, katıya “kristal” denir. Kristalin atomlarının tutunduğunu ve gerçek kristalin üzerine kurulduğunu varsaydığımız hayali noktaların oluşturduğu kümeye “örgü” denir. Her kristal kendine özgü bir örgü ile tanımlanır. Bu örgü noktalarına yerleşen atom veya atom grubuna da “baz” denir. Bazın uzayda kendini tekrarlamasıyla da “kristal” oluşur [31]. Bir örgü $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ olmak üzere üç temel öteleme vektörü ile ifade edilir. Bu durumda atomların dizilişi bir $\vec{r}$ konumunda nasıl ise $\vec{r}'$ konumunda da aynıdır ve;

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

ile gösterilir. Burada m_1, m_2 ve m_3 tamsayılardır. Kristali basit olarak Şekil 2.1.’deki gibi gösterebiliriz.

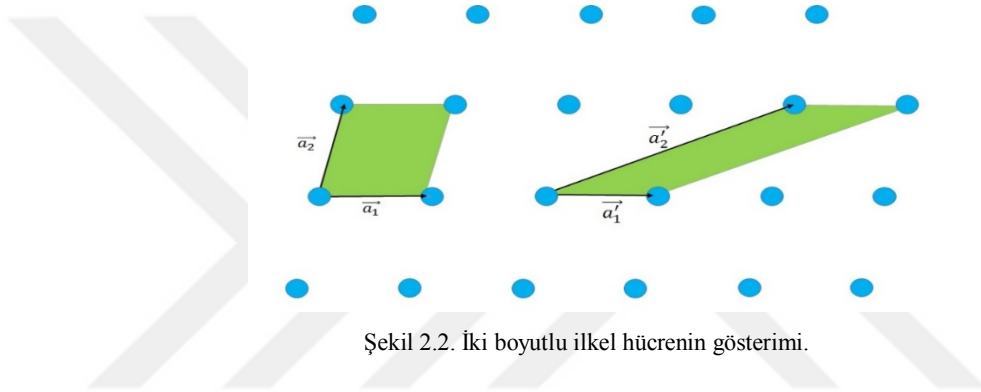


Şekil 2.1. Örgü ve Baz bileşenleri ile Kristalin gösterimi.

Rastgele $\vec{r}$ ve $\vec{r}'$ noktalarından bakıldığında, atomların sıralanışı aynı olmak kaydıyla $\{u_1, u_2, u_3\}$ tamsayıları bulunuyorsa; $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörleri, ilkel öteleme vektörleridir. O halde kristalin en küçük yapı taşı olan hücre bu vektörler ile oluşturulur. Bir kristal;

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

olan kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerindeki rastgele seçilen iki nokta bu tür vektörler ile birbirine ötelenebilir.

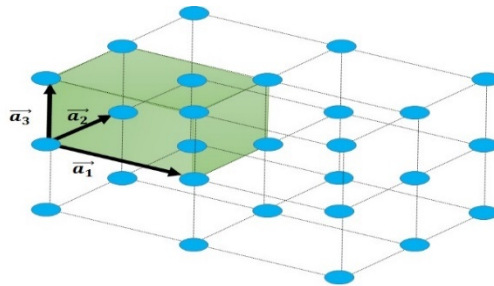


Şekil 2.2. İki boyutlu ilkel hücrenin gösterimi.

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel eksenlerinin oluşturduğu paralel kenar prizmaya ilkel hücre denir. İlkel hücre, kristal öteleme işleminin tekrarlanmasıyla tüm uzayı doldururan minimum hacimli hücredir. Bu hacmi;

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edebiliriz.

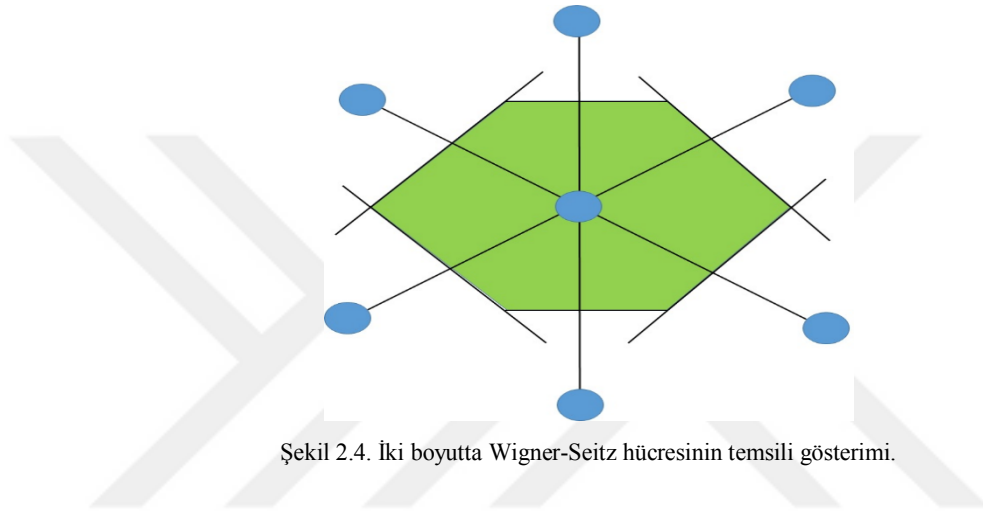


Şekil 2.3. Üç boyutlu bir uzay örgünün ilkel hücresi.

Bir ilkel hücreyi belirlemek için:

- Örgü noktasını en yakın komşu örgü noktalarıyla birleştiren doğru parçaları çizilir.
- Bu doğruların orta dikmeleri olan doğrular veya üç boyutta düzlemler çizilir.

Oluşan en küçük alanlı bölgeye “Wigner-Seitz” ilkel hücresi denir. Tüm uzay, Şekil 2.4.’teki gibi bu hücrelerle doldurulabilir.



Şekil 2.4. İki boyutta Wigner-Seitz hücresinin temsili gösterimi.

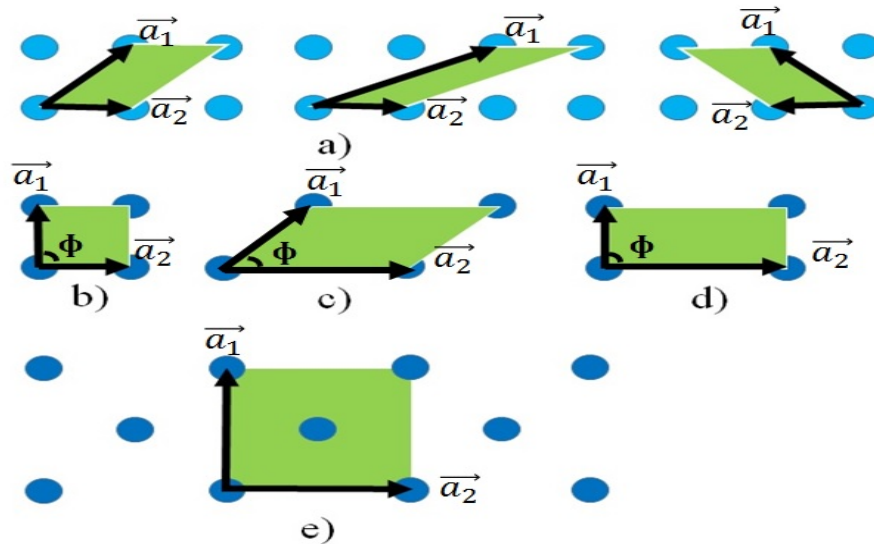
2.2. Temel Örgü Türleri

Kristal örgüler; örgü öteleme ve başka simetri işlemleri altında kendi üzerlerine dönüştürülebilirler. Simetri birden çok eleman arasındaki ebat, şekil ve konum bakımından aralarındaki benzerliktir. Bir tek molekülün istenilen katlılıkta dönme simetrisi olabilir, fakat sonsuz bir örgü bu özelliğe sahip değildir. Mesela beş kat simetrisi olan moleküller ile bir kristal yapılabilir. Ama bu kristal beş kat simetri eksenine sahip olamaz. Çünkü beşgenler ile bütün uzayı doldurmak istediğimizde aralarındaki boşluklar kapanmaz ve gereken öteleme simetrisi bozulur [31]. Ayrıca örgü noktasından geçen bir düzlem baz alındığında yansıma işlemi olabilir. “İnversiyon” denilen diğer bir işlem π radyan kadar dönme ve ardından bu eksene dik bir düzlem için yansıma işleminden oluşur. Şimdi iki boyutta ve üç boyutta temel örgü türlerini inceleyelim.

2.2.1. İki boyutta temel örgü türleri

Örgü öteleme vektörlerinin büyüklükleri ile bu vektörler arasındaki açı sınırlandırılmazsa, iki boyutlu uzayda sonsuz sayıda değişik örgü türü ve birim hücre elde edilebilir. Şekil 2.5.a.'da ki örgü, seçilen iki $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ vektörü ile çizilmiştir. Bu örgüye “eğik örgü” denir ve sadece π ve 2π açılarında dönme simetrisine sahiptir. Ancak eğik türünden değişik özel örgüler de elde edilebilir. Bu örgüler ise; $2\pi/3$, $2\pi/4$ ve $2\pi/6$ radyanlık dönmeler veya ayna yansıması altında değişmez kalabilirler. Eğer bu işlemlerin biri veya birkaçı uygulandığında değişmez kalan bir örgü elde etmek istenirse, o zaman $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ örgü öteleme vektörlerine bazı sınırlamalar getirmek gerekir. Başlıca 4 tür sınırlama olur ve her biri özel bir örgü oluşturur.

Genel de bütün sınırlandırmalar ile elde edilen örgü türlerine Bravais Örgüleri denir. Şekil 2.5.'de görüldüğü gibi iki boyutta toplam 5 tane Bravais örgüsü vardır [31]. Şekil 2.5. a.) İki boyutta eğik örgü olarak adlandırılan genel bir uzay örgüsünün örgü noktaları, b.) Kare örgü ($|a_1| = |a_2|$, $\Phi = 90^\circ$), c.) Altıgen ($|a_1| = |a_2|$, $\Phi = 120^\circ$), d.) Dikdörtgen örgü ($|a_1| \neq |a_2|$, $\Phi = 90^\circ$), e.) Merkezli Dikdörtgen Örgü ($|a_1| \neq |a_2|$, $\Phi = 90^\circ$)



Şekil 2.5. İki boyutta eğik örgü türleri.

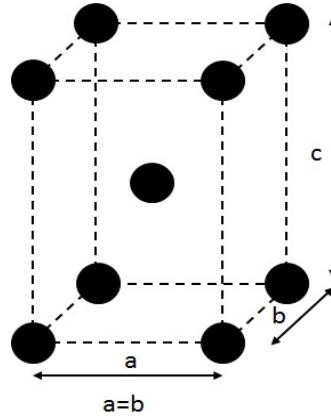
2.2.2. Üç boyutlu örgü türleri

Üç boyutta noktasal simetri grubu Tablo 2.1.'de olduğu gibi 14 farklı örgü gerektirir. En genel örgü triklinik ve onun dışında, 13 tane özel örgü mevcuttur. Hücre yapısına göre, triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve altıgen olmak üzere 7 farklı hücre türüne dayanan sistemler şeklinde gruplandırılır [31]. Biz tetragonal yapılarından olan cisim merkezli tetragonal (BCT) yapıdan bahsedeceğiz. Şekil 2.6.'da görülen BCT yapıda örgü noktaları, merkezde ve köşelerde mevcuttur. BCT yapının temel örgü vektörleri Denklem (2.4)'te verilmiştir [32];

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{1}{2}(-a\hat{i} + a\hat{j} + c\hat{k}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{1}{2}(a\hat{i} - a\hat{j} + c\hat{k}) \\ \vec{a}_3 &= \frac{1}{2}(a\hat{i} + a\hat{j} - c\hat{k})\end{aligned}\quad (2.4)$$

Tablo 2.1. Üç boyuttaki 14 örgü türü.

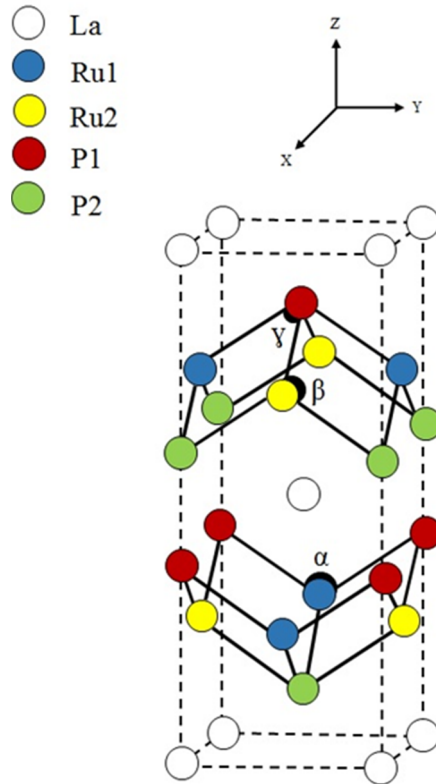
Sistem	Örgü sayısı	Birim hücre eksen ve açılarının özellikleri
Triklinik	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 =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



Şekil 2.6. Cisim Merkezli Tetragonal (BCT) yapının gösterimi.

2.2.3. ThCr_2Si_2 tipi kristalleşen LaRu_2P_2 malzemesinin yapısı

ThCr_2Si_2 yapısının benzeri olan LaRu_2P_2 yapısı BCT (Cisim Merkezli Tetragonal) örgüsüne sahip olan kristaldır. BCT örgüsü Şekil 2.6.'da verilmiştir. Şekil 2.7.'de ise LaRu_2P_2 yapı gösterilmiştir. Şekil 2.8.'de BCT örgüsünün Brillouin bölgesi gösterilmiştir.



Şekil 2.7. ThCr_2Si_2 -tipi kristalleşen LaRu_2P_2 malzemesinin yapısı.

Bir katının yapısını, denge durumundaki atomlarının katı içindeki dağılımlarını göz önüne alarak açıklayabiliriz. İdeal bir kristal sistemde, atomların denge konumları geometrik şekil oluşturur ve bu şekil kristal boyunca kendini tamamen tekrarlar. Bu yöntem bilimsel araştırmalarda kolay imkanlar sağlar. Mesela Schrödinger denklemini kristalin tamamı için değil de, sadece bir şekil içinde bulunan noktalar için çözerek bunun için genel çözüm oluşturmak daha pratiktir. Bu periyodikliği kullanarak daha önce deneysel sonuçlarla açıklanamayan özelliklerin açıklanması da mümkündür. Kristallerde bulunan bu periyodik sisteme, “birim hücre” denir. Birim hücreler üç boyutlu geometrik şekillerle gösterilir. O halde kristali, periyodik olarak düzenlenmiş atomların bir araya gelerek oluşturduğu birim hücrelerin toplamı olarak düşünebiliriz.

2.2.4. Durum yoğunluğunu hesaplama

Durum yoğunluğu, kristal yapıdaki birinci Brillouin bölgesi içinde seçilen $\vec{q}$ dalga vektörlerinin sahip olduğu frekans değerleri için ne kadar yoğunlukta bulunduğunu gösterir. Her frekansın durum yoğunluğu bulunan eğrilerin mevcut olduğu grafikte açıklanır. Hesaplamalar için mümkün mertebe çok sayıda fonon frekansının belirlenmesi gerekir [33]. Daha sonra;

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 V}{8\pi^3} \sum_{\vec{q}} \delta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (2.5)$$

ifadesi ile durum yoğunluğu hesaplanır. Burada $\rho(\omega)$ durum yoğunluğunu, N_0 kristalde bulunan birim hücre sayısını ve V ise birim hücrenin hacmidir.

Yukarıdaki denklem ile fonon dağılımından durum yoğunluğunu hesaplamak için Dirac-Delta fonksiyonunu kullanmak uygun olur.

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

Bu ifade de hesaplanan net frekans $\omega - \omega(\vec{q}) \leq \frac{\Delta\omega}{2}$ ise $\Theta = 1$ olur ve diğer durumlar için sıfırdır. Burada $\Delta\omega = 0,005$ THz olarak alınır. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapılacağından uzun süre alır. Hesaplamalar sonucunda net frekansın sabit kaldığı noktalarda tepe noktası oluşur. Bu tepe noktaları da, hesaplanan tüm frekans değerlerinin I. Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir [33].

2.3. Ters Örgü Uzayında Brillouin Bölgesi

Brillouin bölgesi, işlemleri kolaylaştırmak için ters örgü vektörleri ile tanımlanır. Bu örgü vektörleri genel olarak;

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} m_j \vec{b}_j \quad (2.7)$$

ile tanımlanır [34]. Buradaki m_j değerleri, sıfır olabileceği gibi pozitif ve negatif tamsayı da olabilirler. $\vec{b}_j$ değerleri de, ters örgünün temel yer değiştirme vektörleridir. Birim hücrenin gerçek ve ters örgüsünün hacimlerini;

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), V' = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (2.8)$$

şeklinde verilebilir. İlk denklemden ki $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ nicelikleri, gerçek örgünün yer değiştirme vektörleridir. $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ ve $\vec{b}_3$ nicelikleri ise ters örgü vektörleridir. Gerçek örgü vektörleri yardımıyla ters örgünün yer değiştirme vektörleri aşağıdaki gibi yazılması mümkündür.

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.9)$$

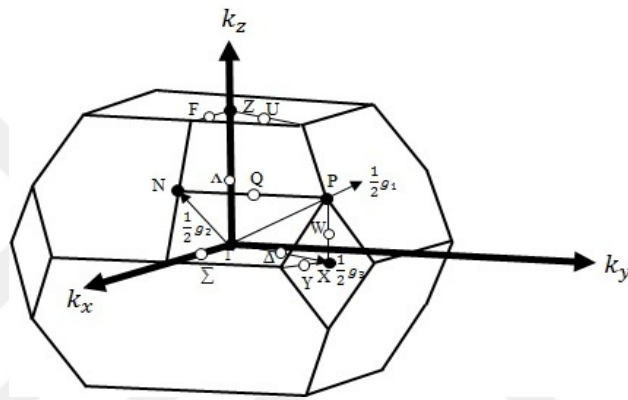
Bu eşitlikler ile BCT yapının ters örgüsünün temel yer değiştirme vektörleri,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(0, 1, \frac{a}{c}\right) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(1, 0, \frac{a}{c}\right) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 0) \quad (2.10)$$

şeklindedirler. I. Brillouin bölgesi Şekil 2.8.'de gösterilmiştir. O halde ana simetri noktaları;

$$\left. \begin{aligned} \Gamma &= \frac{2\pi}{a}(0,0,0), Z = \frac{2\pi}{a}(1,0,0) \text{ veya } Z = \frac{2\pi}{a}\left(0,0,\frac{a}{c}\right) \\ X &= \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right), P = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{a}{2c}\right), N = \frac{2\pi}{a}\left(0,\frac{1}{2},\frac{1a}{2c}\right) \end{aligned} \right\} \quad (2.11)$$

olarak belirlenmiş ve hesaplamalar bu şekilde yapılmıştır.



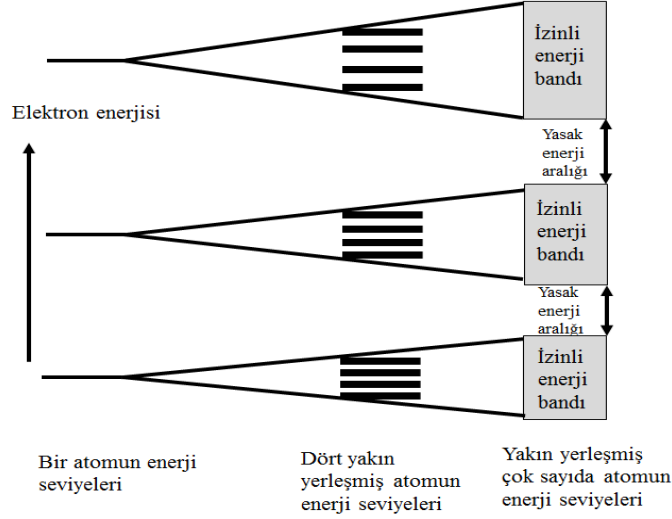
Şekil 2.8. BCT yapı için I. Brillouin bölgesi ve ana simetri noktaları.

2.4. Katılarda Band Yapısı

Bir katı, Şekil 2.9.'da olduğu gibi yasak enerji aralıkları olacak biçimde, bir araya gelen atomlardan oluşan bandların birleşimiyle olur. Atomlar arası uzaklık azalırsa elektron dalga fonksiyonları Pauli dışarlama ilkesini bozmamak için üst üste gelirler. Bu şekilde enerji bandları oluşur.

Atomlarda bulunan elektronlar önce düşük enerjili bandları doldururlar. Bu enerji bandları katının özelliklerini belirlemede çok kullanılmaz. Ancak katının çok yüksek enerjili bandlarında olan elektronlar, katının birçok fiziksel özelliğinin belirlenmesinde önemlidirler. Özellikle değerlik ve iletkenlik bandları en yüksek iki enerji bandı olup aralarındaki E_g yasak enerji aralığı sebebiyle çok önemlidir. Bu

bandların doluluk oranı ve yasak enerji aralığının boyutu, verilen bir katının doğasını belirler [35].



Şekil 2.9. Katılarda band oluşumunun gösterimi.

İdeal bir kristaldeki atomların, periyodik dizilişlerini baz alırsak bu modeli daha da geliştirebiliriz. Katıdaki bir elektronun hissettiği potansiyel enerji uzaysal ve periyodiktir. Böylelikle kristalde örgü uzaklığına eşit bir uzaklıkta V potansiyel enerjisi kendini tekrarlar, yani “a”, örgünün periyodikliği ise,

$$V(x)=V(x+a)=V(x+2a)=\dots \quad (2.12)$$

olur [35]. Bir katıdaki elektronlar yasak enerji aralıkları ile ayrılmış belli enerji seviyelerini doldururlar. İzinli ve yasaklı enerji seviyeleri arasındaki süreksizlikler $\vec{q}$ dalga vektörünün $q = \pm \frac{n\pi}{a}$ (n , tamsayı) değerlerinde meydana gelir.

Serbest elektronun $E-q$ eğrisi göz önüne alındığında, sürekli ve düzgün bir eğri olduğu görülür. Ancak katı içindeki elektronlar serbest değildirler ve $E-q$ eğrisinde, elektronların V periyodik potansiyel enerji ile etkileşiminden dolayı süreksizlikler oluşur. $E-q$ grafiğinde, $-\frac{n\pi}{a} \leq q \leq \frac{n\pi}{a}$ aralığında olan bölgeye I. Brillouin Bölgesi denir ve $E-q$ eğrisinin tüm kısımlarını bu aralıkta çizmek mümkündür [35].

2.5. Fononlar ve Örgü Titreşimleri

2.5.1. Fonon

Elektromanyetik dalgalarındaki fotona benzer olarak; örgü titreşimlerinin enerji kuantumuna “fonon” denir. Fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklardır ve kristallerdeki elastik dalgalar fononlar ile oluşur. Açısal frekansı ω olan bir elastik titreşim modunda her bir fononun enerjisi $\hbar\omega$ ’dır.

Örgü titreşimleri momentum taşımazlar. Ancak bir fotonun, bir kristalden saçılması ile momentumun korunumu için fonon $\hbar\vec{q}$ momentumuna sahiptir. Bu momentum fononun kristal momentumudur [31,36]. Bu olay için eğer foton, fonon yayınlıyorsa enerjinin ve momentumun korunumu aşağıdaki gibidir.

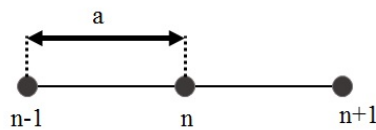
$$\text{Enerjinin Korunumu} \quad \rightarrow \hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega \quad (2.13)$$

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

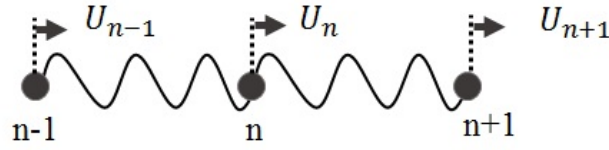
Denklem (2.13)’te ki ω_i ve ω_s fotonun saçılmadan önceki ve fotonun saçılmadan sonraki frekanslarını ifade eder. Denklem (2.14)’te bulunan $\vec{k}_i$ ve $\vec{k}_s$ ise fotonun saçılmadan önceki ve fotonun saçılmadan sonraki dalga vektörleridir [31,36].

2.5.2. Tek atomlu örgü titreşimleri

Şekil 2.11.’de görülen M kütleli her bir atom örgü dengedeysen kendi örgü noktasında bulunur. Örgü titreştiğinde her atom denge konumundan itibaren küçük yer değiştirmeler yapar.



Şekil 2.10. Denge durumunda bir boyutta tek atomlu örgü.



Şekil 2.11. Denge durumundan küçük yer değiştirmeler yapan bir boyutta tek atomlu örgü.

Bu hareket esnasında n . atomun $(n+1)$ 'inci atomla etkileşmesinden dolayı α atomik sabit kuvvetine maruz kalmaktadır. Bu kuvvet Hooke yasası ile ifade edilir [36,37];

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

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

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

olur. O halde n . atoma etkiyen toplam kuvvet;

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

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

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

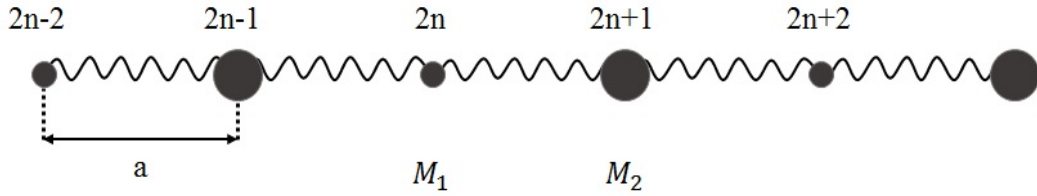
olur. X_n , n 'nci atomun orjinle olan mesafesi ve $X_n = na$ ile gösterilir. O halde Denklem (2.16)'dan faydalanarak Denklem (2.15)'teki bütün ifadeleri yerine yazıp çözüm yapılırsa bir boyutta tek atomlu örgüler için dispersiyon bağıntısı;

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

olarak bulunur [36,37].

2.5.3. İki atomlu örgü titreşimleri

$M_2 > M_1$ olmak üzere kütleleri M_1 ve M_2 olan iki atomlu bir örgüyü tek boyutta Şekil 2.12.'deki gibidir.



Şekil 2.12. Denge durumundan küçük yer değiştirmeler yapan bir boyutta iki atomlu örgü.

Örgüde titreşim başladığında, bir boyutlu örgüdeki gibi hareket denklemlerini yazabiliriz. $(2n+1)$ numaralı atomun üzerine $(2n)$ ve $(2n+2)$ numaralı atomların etkisiyle kuvvet oluşur. Bu toplam kuvvet;

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

ve $(2n+2)$ numaralı atoma, $(2n+1)$ ve $(2n+3)$ numaralı atomların etkisiyle etki eden toplam kuvvet;

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

olarak yazılır. Bu iki denklemin ortak çözülmesiyle bir boyutta iki atomlu örgü için elde edilen ifade dispersiyon bağıntısıdır ve dispersiyon bağıntısı;

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

olarak bulunur [36,37]. Görüldüğü üzere dispersiyon bağıntısı, aradaki işaretin pozitif (+) ya da negatif (-) olma durumuna göre iki şekilde ifade edilir. Aradaki

işaretin, Denklem (2.23)'te olduğu gibi negatif olması, frekansın azalma eğiliminde olduğu bir moddur. Bu moda “akustik mod” denir. Akustik modun dispersiyon bağıntısı aşağıdaki gibidir [36,37].

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

Eğer Denklem (2.24)'teki gibi aradaki işaretin pozitif olması durumunda, frekans artma eğiliminde olur. Bu moda “optik mod” denir ve optik modun dispersiyon bağıntısı şöyledir [36,37]:

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

İlkel hücresinde “p” tane atom olan bir kristalin dispersiyon bağıntısı, 3 tane akustik ve p-3 tane de optik olmak üzere 3p daldan oluşur. İlkel birim hücresinde 3 tane atom içeren bir kristal yapı için, bir boyuna akustik (LA), iki boyuna optik (LO), iki enine akustik (TA) ve dört enine optik (TO) olmak üzere 9 dala sahiptir. Bir dalganın genliği ve dalga vektörü birbirine paralel ise “boyuna dalga”dır. Eğer dalganın genliği ile dalga vektörü birbirine dik ise “enine dalga” denir [36,37].

Titreşim kiplerinin sayısı atomların serbestlik derecesi ile alakalıdır. N tane ilkel hücre ve her hücrede p atom olan bir kristalin toplam atom sayısı pxN 'dir. Her atom x,y,z olarak 3 serbestlik derecesine sahip olduğu için kristalin toplam serbestlik derecesi $3pxN$ olur. Bir titreşim kipinde ki, bağımsız $\vec{q}$ vektörünün alabileceği değerlerin sayısı her Brillouin bölgesi için N'dir. Dolayısıyla bir boyuna akustik (LA) ve 2 enine akustik (TA) dalının toplamda $3N$ kipi olur. Kalan $(3p-3)N$ serbestlik derecesi de optik dallar tarafından paylaşılır [31,36,37].

BÖLÜM 3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

3.1. Giriş

1960'ların yarısında çok sayıda elektrona sahip sistemlerin temel hal özelliklerini belirlemede çok yararlı bir yöntem olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin zemini hazırlanmıştır. Bu yöntem Hohenberg-Kohn teoremi [38] ve onun devamı olarak Kohn-Sham teoremi [39] üzerine oturtulmuştur. Biz bu bölümde, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin esasını oluşturan temel teoremlerden ve elektronik enerji fonksiyonundan söz edeceğiz.

3.2. Elektronik Yük Yoğunluğu

Molekül birden fazla çekirdek ve onlara bağlı elektronlardan oluşur. Herhangi bir dış kuvvet, sistemi etkilemiyorsa molekülün kinetik enerjisi sabit kalır [40]. Kolaylık açısından molekülün kütle merkezini orijin ve hareketsiz kabul ederek Hamiltonyeni;

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

şeklinde yazabiliriz. $\hat{T}$ kinetik enerji operatörü, $\hat{V}$ ise potansiyel enerji operatörüdür. “N” çekirdeği ve “e” ise elektronları temsil eder. Çekirdekleri de bir $\vec{R}$ konumunda varsayarak elektronların üzerine etkiyen eşit miktar kuvvet etkisinde çok küçük bir ivmeye sahip olacaklarını düşünerek hareketsiz kabul edebiliriz. O halde $\hat{T}_N(\vec{R})$ terimini ihmal ederek elektronun enerjisi;

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

şeklinde yazılır. Burada $\hat{V}_{NN}(\vec{R})$ değerini dışarıda bırakıp sadece elektrona bağlı enerjileri yazabiliriz.

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

Dolayısıyla Schrödinger denklemi;

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

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

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

denklemleri elde edilir. Bu yaklaşıma “Born-Oppenheimer Yaklaşımı” denir [41].

Elektronik bir sistemin çok cisimli temel durum dalga fonksiyonu Ψ , elektronik yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak $\Psi_{(\rho(\vec{r}))}$ şeklinde yazılabilir [42-44]. Bunu ispatlamak adına N elektrondan oluşan bir sistemde elektronların sebep olduğu bir dış potansiyel ($V_{dış}(\vec{r})$) etki etsin. Bu sistemin dejenere olmamış temel durum dalga fonksiyonlarına $\Psi_{(\rho(\vec{r}))} = \Psi_{(r_1, r_2, \dots, r_n)}$ uygun seçilmiş yük yoğunluğunu ($\rho(\vec{r})$) alalım. Sistemin toplam enerjisini E_{el} ve hamiltoniyeni H alalım. Bunun dışında seçtiğimiz $\rho(\vec{r})$ yoğunluğuna bir artış getiren farklı bir Ψ' taban durumuyla, buna karşılık gelen $V'_{dış}(\vec{r})$ dış potansiyeli hayal edelim. Net dış potansiyelin yani $V'_{dış}(\vec{r}) - V_{dış}(\vec{r})$ ' nin tüm

durumları $\Psi' = \Psi$ olacaktır. Bu sebeple dalga fonksiyonuna ait Ψ ve Ψ' durumları, farklı hamiltonyenlerin öz durumlarıdır.

O halde Ψ' dalga fonksiyonuna karşılık gelen hamiltonyeni H' ve enerjiyi de E'_{el} olarak seçip, Ψ ve Ψ' 'nün yoğunluklarını aynı kabul edersek;

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

yazılır. Benzer şekilde bu ifadeyi aşağıdaki gibi de yazabiliriz;

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

Yukarıdaki iki denklemin ortak yazılmasıyla;

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

olur. Bulunan bu ifade $V_{dış}(r)$ potansiyelinin $\rho(r)$ 'nin bir fonksiyonu olduğunu belirtir. Zira, etkileşimlerin tersine çevrilmesi durumunda $V'_{dış}(r) - V_{dış}(r) > V_{dış}(r) - V'_{dış}(r)$ bulunur. Bunun sebebi $\rho(r)$ 'nin artmasıdır. Dolayısıyla $V_{dış}(r)$ potansiyeli $V_{dış}(\rho(r))$ ve Ψ dalga fonksiyonu da $\Psi(\rho(r))$ şeklinde yazılabilir. Bu sonuç teoremin doğruluğunu ispatlar. $V_{dış}(r)$ ve Ψ 'yi $\rho(r)$ 'nin bir fonksiyonu olması için, sistemin diğer elektronik özellikleri de bu şekilde izah edilir.

Buradan genel yoğunluk ifadesi $n(r)$ 'yi, dolayısıyla da genel dalga fonksiyonu $\Psi(n(r))$ 'yi çözümlmek için Hohenberg ve Kohn yeni bir $F(n)$ fonksiyonu tanımlamışlardır [38,42];

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

Buradaki T çok cisimli bir sistemin kinetik enerjisini ve V_{ee} ise elektron-elektron etkileşme enerjisini ifade eder. $F(n)$, özel bir sisteme ya da dış potansiyele ait olmayan genel bir fonksiyondur. Hohenberg ve Kohn bu fonksiyon ile verilen bir dış potansiyeldeki toplam enerjiyi Denklem (3.10)'daki gibi tanımlamışlardır [38];

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

3.2.1. Enerji dönüşümü

Denklem (3.10)'da verilen $E_{el}(V_{dış}, n)$ fonksiyonu, yük yoğunluğuna (n) bağlı bir dönüşüm prensibine uyar. Yani $E_{el}(V_{dış}, n)$ fonksiyonunun en küçük değeri (temel hal enerjisi), bir tek yoğunluk değerinde ($n(r)=\rho(r)$) sağlanır [40,42]. Başka hiçbir $n(r)$ değeri bu duruma karşılık gelmez.

Bu teoremin ispatı çok kolaydır. Ψ dalga fonksiyonunu dejenere olmamış kabul etmiştik. Bu sebeple Ψ , Denklem (3.11)'den bulunacak diğer Ψ' dalga fonksiyonlarına kıyasla daha düşük değerli, doğru taban durumu fonksiyonudur;

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

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

$$E_{el}[\Psi'] = \int dr V_{dış}(r) n(r) + F[n] > \varepsilon_{el}[\Psi] = \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + F[\rho] \quad (3.12)$$

şeklinde kıyaslayabiliriz. Buradan;

$$E_{el}(V_{dış},\rho) < E_{el}(V_{dış},n) \quad (3.13)$$

olur. Burada $E_{el}(V_{dış},\rho)$, $V_{dış}(r)$ potansiyeli olan ve N tane elektrondan oluşan bir sistemin taban durumu enerjisidir [40,42].

3.2.2. Elektronik enerji işlevi

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin temelini oluşturan iki önemli teorem açıklandıktan sonra, $F(\rho)$ fonksiyonunu Denklem (3.14) te olduğu gibi net bir biçimde yazabiliriz.

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

Böylelikle Denklem (3.10)'la ifade edilen temel hal enerji dalga fonksiyonu;

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

şekline gelir. Buradaki $G(\rho)$, Kohn ve Sham tarafından 1965 yılında iki kısım halinde tanımlanan $F(\rho)$ tipinde bir fonksiyondur [39];

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{dt}[\rho] \quad (3.16)$$

Denklem (3.16)'daki $T_0(\rho)$, $\rho(r)$ yoğunluklu ve birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistemin kinetik enerjisini ifade eder. $E_{dt}(\rho)$ ise, halen tam

olarak bilinmesede, bağımsız elektron modelinin klasik olmayan çok cisim değiş-tokuş etkileşimlerini ifade eder. Denklem (3.15) ve Denklem (3.16) birlikte yazıldığında enerji ifadesi;

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

olarak yazılır. Bu eşitlikteki enerji değerlerini bulmada karşımıza üç tip zorluk çıkar [42].

- E_{el} değerini en az yapan $\rho(r)$ temel hal elektronik yük yoğunluğunu tanımlamak adına bir yöntem gereklidir.
- Dalga fonksiyonu ile ilgili bilgi sahibi olunmadığından verilen $\rho(r)$ yoğunluğu ve $T_0(\rho)$ değeri tam olarak belirlenemez.
- Birkaç basit sistemin dışında hakkında bilgiye sahip olmadığımız $E_{at}(\rho)$ fonksiyonuna bazı yaklaşımlar yapmamız gerekir.

3.3. Kendini Doğrulayan Kohn-Sham Denklemleri

Yukarıda bahsi geçen iki zorluk 1965 yılında Kohn ve Sham'ın önerileriyle aşağıda Denklem (3.18)'de olduğu gibi çözüme kavuşmuştur [39]. Bu kısımda Denklem (3.12) ile verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun $n(r)$ olduğunu kabul edeceğiz. Bu durumda Denklem 3.17;

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

şeklini alır. Önce Denklem (3.19)'daki gibi tanımlanan $n(r)$ elektron yoğunluğuna bağlı bir tek parçacık deneme potansiyeli (V_{den}) tanımlayalım;

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

Buradaki toplam, dolu durumlar ($j=1,2,3,\dots,N$) üzerinden yapılmakta olup $\Phi_j(r)$ ise, Denklem (3.20)'deki gibi bir Schrödinger eşitliğini sağlayan ve birbirleriyle etkileşmediği kabul edilen elektronların dalga fonksiyonlarıdır;

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

Bu ifadenin bir çözümünü Denklem (3.21)'deki gibi yazabiliriz;

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

Bu durumda Denklem (3.18) aşağıdaki hale gelir;

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

Denklem (3.22)'yi, $n(r)$ 'yi, V_{den} 'in bir fonksiyonu olarak kabul edip, V_{den} 'e bağlı, ya da V_{den} 'i, $n(r)$ 'nin bir fonksiyonu olarak kabul ederek, $n(r)$ 'ye bağlı olarak minimum yapmamız gerekir. $n(r)$ 'ye bağlı bir döngü oluşturarak, $E_{el}(n)$ değerini minimum yapan $V_{den}(r)$ 'yi;

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

şeklinde yazabiliriz. Denklem (3.23) ve Denklem (3.24)'deki V_{KS} , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve V_{KS} Denklem (3.24)'deki gibidir [39];

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

Yukarıdaki V_H , ‘‘Hartree enerjisi’’ olarak bilinir ve Coulomb potansiyeli ile eşdeğerdir. Bu eşitlikte karşılığı;

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

şeklinde olur. V_{dt} ifadesi de;

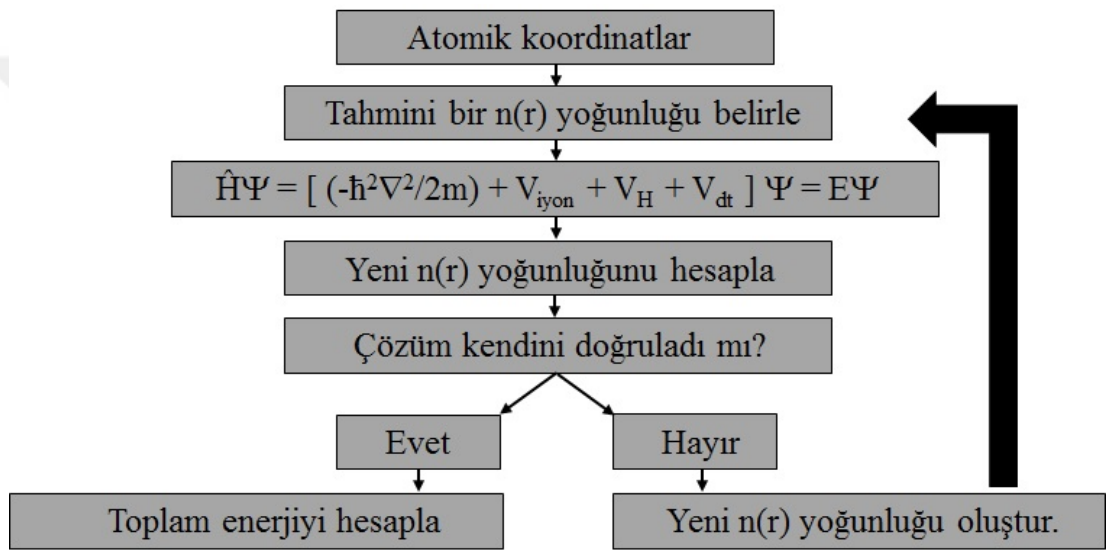
$$V_{dt}(r) = \frac{\partial E_{dt}(n)}{\partial n(r)} \quad (3.26)$$

olur. Etkin tek bir elektron değiş-tokuş potansiyelidir. Bundan sonra Denklem (3.20) ve Denklem (3.19)'u sırasıyla, temel hal durumunu yansıtacak şekilde yazabiliriz;

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

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

Denklem (3.27)'deki köşeli parantezli ifade Kohn-Sham Hamiltoniyeni “($\hat{H}_{KS}$)” olarak bilinir. Bu denklemlerin kendini doğrulayan çözümleri vardır. Dolayısıyla bu denklemlere “kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri” denir [39]. Doğrulama işlemi için yapılan hesaplamalarda, bilgisayar ve Şekil 3.1.'de görülen algoritma diyagramı kullanılmıştır [45,46]. Kullanılan program, ele aldığımız $n(r)$ yoğunlukları ile enerjinin aldığı minimum değeri bulmaya yöneliktir. Enerjiyi minimum yapan $n(r)$ fonksiyonu bizim bulmaya çalıştığımız doğru taban hal yoğunluk fonksiyonudur. Bundan sonraki işlemlerde bu değer baz alınır.



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

3.4. Genel Gradyen Yaklaşımı

Denklem (3.17)'deki enerji değerlerini bulmada karşımıza çıkan üçüncü zorluk, yani $E_{dt}(\rho)$ değerinin bulunması GGA ile aşılmıştır. GGA yaklaşımında, sistem homojen bir elektron gazı gibi düşünülür ve elektronik yük yoğunluğu buna göre tayin edilir [40,42]. Böylelikle $\rho(r)$ sistem içinde kısmen değişir ve Denklem (3.29)'daki yaklaşımı yapmak mümkün olur.

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

Bu ifadede yer alan $\varepsilon_{dt}(\rho(r))$, elektron gazındaki her bir elektronun değiş-tokuş enerjisidir. Denklem (3.29)'a uygun gelen değiş-tokuş potansiyeli;

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

şeklinde yazabiliriz. Burada yer alan $\mu_{dt}(\rho(r))$, bu düzenli sisteme ait kimyasal potansiyelin değiş-tokuş katkısı olup elektronlar arası ortalama uzaklığı r_s olarak alırsak, ρ 'yu;

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

şeklinde yazabiliriz. O halde Denklem (3.29) şu şekilde yazılabilir;

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

Sonuçta Denklem (3.17), Denklem (3.24), Denklem (3.28) ve Denklem (3.29) yardımıyla toplam taban durumu enerjisini yazabiliriz;

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

Denklem (3.33)'te de görüldüğü üzere enerjideki bütün ifadeler yük yoğunluğuna bağlı olarak yazılır ki yoğunluk fonksiyonel teorisinin de en yeni getirisi, Kohn-Sham eşitlikleri ile bulunan $\rho(r)$ yük yoğunluğu sayesinde enerjideki bütün terimlerin bilinmesi dolayısıyla toplam enerjinin de kolaylıkla belirlenmesidir.

ε_{dt} için elverişli olan bazı sonuçlar şöyledir;

- a. Wigner (1938) (Ryd biriminde);

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

- b. Ceperley ve Alder [47], Perdew ve Zunger'in [48] hesapladıkları parametrelerin yardımıyla, polarize olmamış bir elektron gazı için (Hartree biriminde, 1 Hartree=2 Ryd);

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

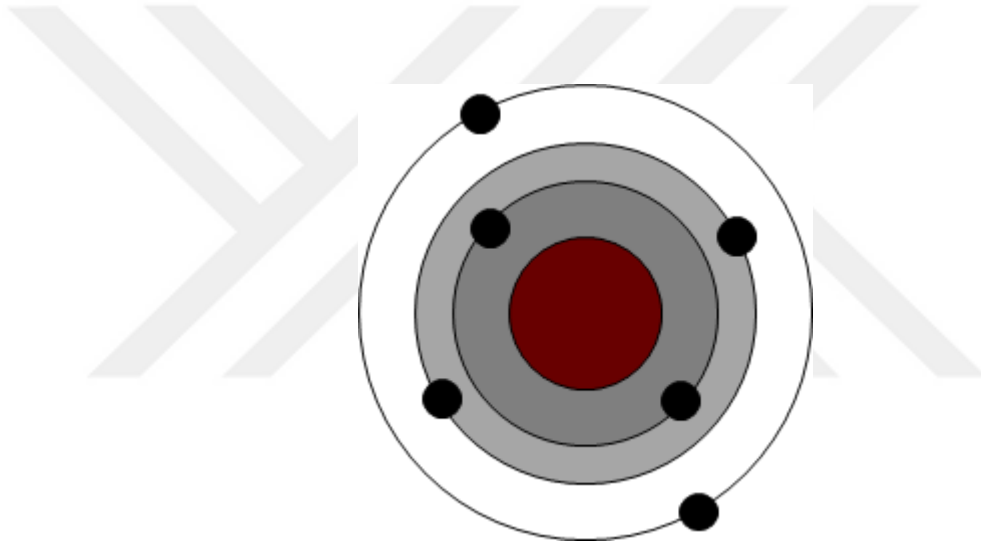
3.5. Pseudopotansiyel Yöntemi

Bu yöntemin temelini Harrison 1966'da yazdığı kitapta ve Cohen ve Heine'nin 1970'deki ortak çalıştığı araştırma makalesinde ilk olarak incelemiştir. [42,43].

Atomu; çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşan üç parçalı bir sistem olarak düşünersek, kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir. Mesela $1s^2 2s^2 2p^2$ elektronik dizilimi olan karbon atomunun, $1s^2$ ve $2s^2$ yörüngelerindeki

elektronlar, kor elektronlardır. Kor elektronlar genelde çekirdeğin çevresine yerleşirler. Kor elektronlar ile çekirdeğin oluşturduğu bu sisteme iyon koru adı verilir. Kor elektronları, değerlik elektronları ve atomlardan oluşan bir kristal sistem Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Kor elektronlarının dalga fonksiyonları ile değerlik elektronlarının dalga fonksiyonlarını ortogonal varsayalım. Pseudopotansiyel yaklaşımda, bu kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkiliyken; iyon korlarının hiçbir önemi yoktur. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemede Schrödinger denkleminde yararlanılır;

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



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

Schrödinger denklemindeki T kinetik enerjisi ile kor elektronlarından kaynaklanan V_A etkin potansiyelinin toplamı, H hamiltoniyenini verir. Denklem (3.36)'daki Ψ dalga fonksiyonu, iyon korlarından kaynaklanan ϕ_c fonksiyonları ile değerlik elektronlarından gelen ve etkisi az olan bir ϕ fonksiyonunun toplamı olarak yazılabilir [42].

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

Denklem (3.37)'nin sağ tarafındaki b_c katsayıları Ψ ile ϕ_c 'nin;

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

şeklindeki ortogonal olma şartını sağlayan normalizasyon sabitleridir. O halde Denklem (3.36) ve Denklem (3.37)'den faydalanarak Denklem (3.30)'u yeniden ifade etmek istersek;

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

haline gelir. Denklem (3.39)'daki E_c niceliği, kor bölgedeki öz değerlerden biridir. Denklem (3.39)'dan aşağıdaki iki denklem çıkarılabilir [42];

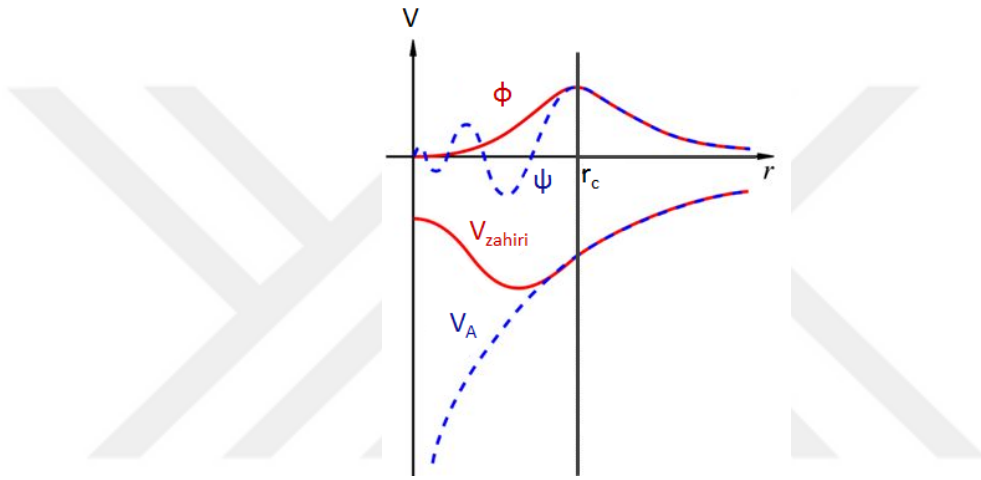
$$(H + V_R)\phi = \varepsilon \phi, \quad (3.40)$$

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

Denklem (3.40)'da yer alan V_R , itici potansiyel operatörüdür. Denklem (3.39)'daki V_{ps} potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar ve onlardan bağımsız olarak yapılan çalışmalar neticesinde Artencik tarafından tanımlanan bir operatördür [42];

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

V_{ps} potansiyeli, itici V_R potansiyeli ile etkin V_A potansiyelinin birbirleriyle yaptıkları etkileşmelerden meydana gelen zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu V_{ps} potansiyeline “zahiri potansiyel”, ϕ 'ye de “zahiri dalga fonksiyonu” denir. Bu potansiyel Şekil 3.3.'ten de görüleceği gibi kısa mesafeli bir potansiyeldir ve çabuk yakınsadığından, dalga fonksiyonu hesaplamalarında çok tercih edilir. Şekil 3.3.'teki r_c kor bölgesinin yarıçapıdır. Dikkat edilirse kor bölgesi dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu çakışmaktadır.



Şekil 3.3. Zahiri potansiyel ve zahiri dalga fonksiyonunun gösterimi.

3.6. Kohn-Sham Eşitliklerinin Momentum Uzayına Taşınması

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

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

Burada $\vec{r}$, elektronların konumunu; q , I. Brillouin bölgesinde yer alan elektronların dalga vektörlerini ve n ise enerji bandlarını belirtir. Kristal bir katıda V_{ps} zahiri potansiyelini, $V_{ps} = V_{ps}(\vec{r})$ olacak şekilde yerel bir potansiyel olarak düşünürsek bir Fourier serisine dönüştürülürse [34,43];

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

Buradaki, $\vec{G}$, ters örgü vektörü olup $V(\vec{G})$ 'de V_{ps} 'nin Fourier katsayılarını ifade eder. Kohn-Sham eşitliklerini zahiri potansiyeller yardımıyla çözmek elektron dalga fonksiyonlarını bulmak adına standart bir yaklaşımdır. Bu çalışmada dalga fonksiyonları düzlem dalgaların doğrusal bir kombinasyonu olarak alınmıştır. Bulmaya çalıştığımız pseudopotansiyele yakınsama, düzlem dalgaların sayısını kararlı bir şekilde artırarak sağlanabilir. N bandında yer alan, $\vec{q}$ dalga vektörü olan bir elektronun düzlem dalga fonksiyonu şöyledir;

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

Denklem (3.45)'deki $N_0 \Omega$ ifadesi, kristalin hacmini belirtir. $\vec{q}$, elektronik dalga vektörü Brillouin bölgesi boyunca aynıdır. Seçilen düzlem dalgaların sayısı, kinetik enerjinin çok üstünde bir durdurma enerjisi oluşturmalıdır.

$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{G})^2 \leq E_{kesme} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})$ ifadesi $\phi_{q,n}$ 'nin Fourier uzayındaki bir gösterimidir. Denklem (3.43) ve Denklem (3.44)'ü, Denklem (3.42)'de yerine yazarsak;

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

olur. Bu eşitlik bazı matematiksel işlemler neticesinde;

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

şekline gelir. Denklem (3.48) ile verilen;

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

determinantın çözülmesi ile önemli sonuçlar bulunur [34,43].

3.7. Katıların Örgü Dinamiği

3.7.1. Giriş

Katıların ısı kapasitesinin belirlenmesinde, elastik sabitlerinin tayin edilmesinde ve bir çok özellikte örgü titreşimlerinin önemi büyüktür. Bu sebeple örgü titreşimleri ile ilgili yıllar boyu birçok araştırma yapılmıştır. Özellikle süperiletkenliğin keşfinden sonra bu araştırmalar hızla artmıştır. Katıların örgü dinamiği hesaplanırken, deneysel parametrelere gerek duymayan *ab-initio* yöntemi bulununcaya kadar yarı kuantum mekaniksel modeller kullanılıyordu. Her kristalin incelenmesinde yeterli deneysel veri olmadığından, yıllar boyu kristallerin titreşim özellikleri incelenememiştir. Bu yüzden *ab-initio* yönteminin keşfi, çalışmaların hızlanması açısından büyük öneme sahiptir. Bu kısımda *ab-initio* yöntemiyle katıların örgü dinamiğinin belirlenmesinden söz edilecektir

3.7.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri

Örgü, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ olmak üzere örgü geçiş vektörleri ile aşağıdaki gibi gösterilir [34,43];

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

Denklem (3.49)'daki I_1, I_2 ve I_3 katsayıları, sıfır dahil tamsayı değerleri alırlar. Birim hücrede tek bir atom varsa, bu denklem atomik pozisyonu da gösterir. Eğer birim hücrede p atoma sahipse, birim hücredeki her atomun konumu $\vec{x}(b)$ vektörleri ile ifade edilir. “b” burada birim hücredeki farklı tür atomları gösterir ve 1,2,...,p gibi değerler alır. Böylelikle ‘l.’ birim hücredeki ‘b.’ atomun konumu şöyledir;

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

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

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

halini alır [46]. Denklem (3.51)'de yer alan Φ_0 , atomların tamamının dengede olması durumunda kristalin potansiyel enerjisini belirtir ve bu örgü dinamiğinde önemsizdir. Zira, potansiyelin konuma göre türevi alındığında kuvveti verir ve dengedeyken kuvvet sıfırdır. $\Phi_{\alpha}(lb)$ ve $\Phi_{\alpha\beta}(lb; l'b')$ şöyledir:

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

Denklem (3.52)'deki iki ifade kristalin denge durumunu belirtir. Kristalin kararlı olması için denge durumunda $\Phi_{\alpha}(lb)$ sıfır olmalıdır. Kristalin hamiltonyenini harmonik yaklaşımı kullanarak yazabiliriz;

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

‘l’. birim hücredeki ‘b.’ atomun hareket denklemi aşağıdaki gibidir;

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

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

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

Her bir atomun yer değiştirmeleri eşit olması durumunda herhangi bir atoma etki eden kuvvet sıfırdır [34,43].

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

Yukarıdaki denklemlerde yazılan $\Phi_{\alpha\beta}(lb; lb)$ kuvvet sabiti öz-terimdir. Öte yandan örgü geçiş simetrisinden hareket denklemi;

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

yazılabilir. Denklem (3.57) için aşağıdaki gibi bir çözüm önerilebilir;

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

Burada yer alan $\vec{q}$, dalga vektörü olup $u_\alpha(b, \vec{q})$, l' 'den bağımsızdır. Bu ifadeyi hareket denkleminde kullanırsak hareket denklemi aşağıdaki gibi olur;

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

Denklem (3.59)'da, $D_{\alpha\beta}(bb', q)$ ifadesine 'D-tipi' dinamik matris adı verilir [43]. Bu matris 3x3 lük bir matrisdir. Aşağıdaki gibi yazılır;

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

Son olarak, fonon modları Denklem (3.61)'deki determinant çözülerek bulunur;

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

Ara sıra da çözüm şöyle seçilebilir;

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

Denklem (3.62) hareket denkleminde yazılırsa;

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

çözümü elde edilir. $C_{\alpha\beta}(bb', \vec{q})$ ifadesi de “C-tipi dinamik matris” dir [43] ve;

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

şeklinde yazılır [43].

3.7.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık

Kristal bir yapıda elektronları etkileyen dış potansiyel, $\lambda = \lambda_i$ parametrelerinin bir fonksiyonu olarak düşünülürse, kuvvet bu parametrelere bağlı olarak;

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

yazılabilir. E_{λ} , elektronların temel hal enerjisini, $n_{\lambda}(r)$ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade eder. Denklem (3.66) Taylor serisine açılırsa;

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

haline gelir. Denklem (3.7) yardımıyla $\lambda = 0$ civarında türevler hesaplanırsa aşağıdaki gibi olur;

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

Kullanılan λ parametreleri, $U_{ai}(R)$ şeklinde ifade edilen iyon yer değiştirmeleridir. Böylelikle enerjinin ikinci türevi, kuvvet sabiti matrisleri ile ilişkilidir ve bu ilişki aşağıdaki gibidir;

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}(R) \partial u_{bj}(R)} = & \Phi_{ai,bj}(R - R') \\ = & \Phi_{ai,bj}^{iyon}(R - R') + \Phi_{ai,bj}^{elektron}(R - R'), \end{aligned} \quad (3.68)$$

$$\Phi_{ai,bj}^{iyon}(R - R') = \frac{\partial^2 E_{iyon-iyon}}{\partial u_{ai}(R) \partial u_{bj}(R)}. \quad (3.69)$$

Denklem (3.69)'da yer alan $E_{iyon-iyon}$ terimi;

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

denklemini ile ifade edilir. Denklem (3.11)'de yer alan toplam, sonsuz bir kristalde yakınsamaz. Dolayısıyla ters örgü uzayında bu toplama işlemi yapılmıştır. Elektronik kuvvet sabitinin son halini ise şu şekilde yazabiliriz;

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

Denklem (3.67)'deki iyonik kuvvet sabiti ile Denklem (3.69)'da verilen elektronik kuvvet sabiti Denklem (3.57)'de yerine yazılarak dinamik matrisler bulunur. Denklem (3.59)'un çözülmesiyle de titreşim enerjileri hesaplanabilir.

BÖLÜM 4. SÜPERİLETKENLİK

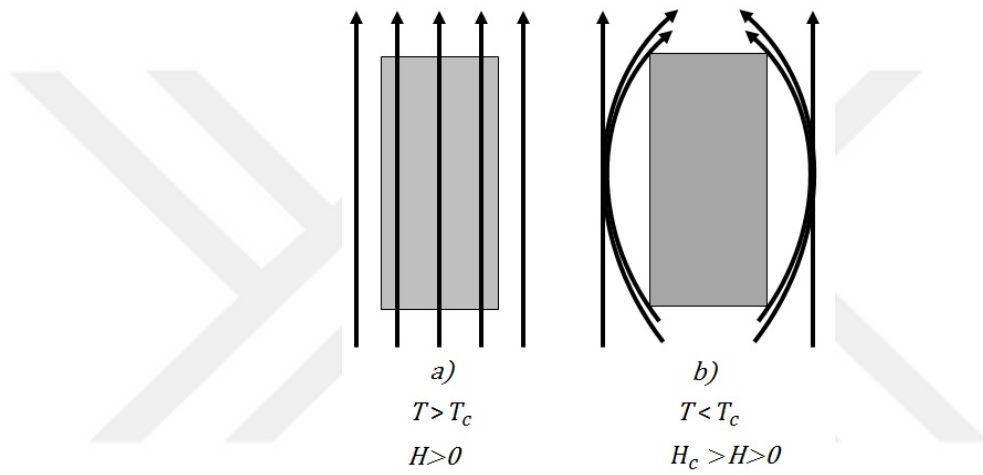
4.1. Giriş

Fiziğin gelişimiyle, karşımıza çıkan sorulardan biri de maddelerin direnci ve elektrik akımını iletmeleriyle alakalıdır “Bir malzeme mutlak sıfır sıcaklığına (0 K) kadar soğutulduğunda direnci nasıl değişir?” sorusuna farklı cevaplar alındı. Aralarından en çok dikkat çeken iki cevap, birbirlerinin tam zıttı olduğundan öne çıkmıştır. İngiliz fizikçi Lord Kelvin’in başında bulunduğu bir grup, bir malzemenin mutlak sıfır sıcaklığı civarına soğutulduğunda tüm titreşimlerin sonlanacağından direncin sonsuz olması, dolayısıyla akım geçişinin mümkün olmadığını ortaya koymuştur [49]. Heike Kamerlingh Onnes’in başını çektiği başka bir grup ise bu sorunun cevabına daha radikal yaklaşarak; bu sıcaklık civarında olan bir materyalin direncinin olmayacağını, akımın herhangi bir engel ile karşılaşmadan malzeme içerisinde rahatça akabileceğini savundu [49]. Başka bilim adamları tarafından da desteklenen bu fikirlerden hangisinin geçerli olacağı deneysel veriler olmadan mümkün değildi. Sıcaklığın çok düşük değerlere düşürülmesi bilinmiyordu.

1908 yılına kadar bu bilinmezlik devam etti. Bu yılın içinde Onnes, Helyum gazını 4 K seviyelerinde sıvılaştırarak malzemelerin düşük sıcaklıklara düşürülebileceğini gösterdi [43]. Ardından 1912 yılında civayı 4 K sıcaklığına düşürerek katılaşmasını sağladı ve bu malzeme ile ürettiği tele akım uyguladı [50]. Bir yıl sonra tel gözlemlendiğinde akımın aynen devam ettiği ve hemen hemen hiç akım kaybı olmadığı gözlemlenmiştir. Bu çalışma Onnes’in sıfır direnç teorisinin ispatı niteliğinde kaynaklara ‘Süperiletkenlik’ olarak yansımıştır. O zamandan bu zamana farklı bakış açılarıyla süperiletkenlik açıklanmak istense de süperiletkenliğin temeli hala güncelliğini koruyan araştırma konusudur.

4.2. Meissner Etkisi

Meissner ve Ochrenfeld, 1933 yılında süperiletken bir malzemenin süperiletkenlik özelliğine büründüğü kritik sıcaklığa soğutulmasından sonra uygulanan dış manyetik alan ile tamamen dışladığını gözlemlemişler [51]. Bu olay eşsiz bir diyamanyetik etkidir. (Şekil 4.1.) Ama bu olayın gözlenebilmesi için uygulanan manyetik alanın etkisi kritik manyetik alan değeri $H_c(T)$ 'den küçük olmalıdır. Teknoloji ile de hızla bağdaşmış olan bu etki MAGLEV trenlerinin temelini oluşturmaktadır.



Şekil 4.1. Bir süperiletken üzerine uygulanan manyetik akının davranışı (a) kritik sıcaklığın üzerinde (b) kritik sıcaklık ve manyetik alanın altında iken görülmektedir [52].

Ayrıca T_c 'den düşük sıcaklık seviyelerinde iç kısımda manyetik akıyı sıfırlamak adına yüzeyde akımlar devamlı indüklenir. Bu diyamanyetik olay için manyetik geçirgenlik ifadesi;

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

olur [31]. Denklem (4.1)' de yer alan M , manyetizasyon katsayısı; H , uygulanan dış manyetik alandır. χ ise manyetik geçirgenlik olup SI birim sisteminde $\chi = -\frac{1}{\mu_0}$ biçimindedir [31].

4.3. London Denklemleri

Fritz London ve Heinz London Meissner etkisini açıklamak için 1935 yılında bir model oluşturdular [53]. Süperiletkenliğin elektrodinamik özelliklerini açıklamaya çalışan bu teori; olayları görüldüğü şekliyle, esas özelliklerinde gözleme ve betimlemeyi amaçlayan sistematik bir teoridir [54]. Elektrik alan içerisinde bulunan süperelektronların London teorisine göre hareket denklemi;

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

şeklindedir. Burada m , elektronun kütlesi; e , elektronun yükü; $\vec{v}_s$, süperakışkanın hızı; n_s , süper sıvının elektron yoğunluğunu belirtir. Süperakımların yoğunluğu $j_s = n_s e \vec{v}_s$ olacak şekilde I. London denklemini yazmak istersek [54];

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

$\Lambda = \frac{m}{n_s e^2}$ olacak şekilde bir sabit değerdir. II. London denklemi de [54];

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

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

4.4. Süperiletkenlik Parametrelerinin Hesaplanması

Süperiletkenliğin ilk elektrodinamik özelliklerini açıklamaya çalışan, olayları görüldüğü şekliyle, esas özelliklerinde gözlemlemeyi amaçlayan bu teoriyi oluşturan üç kişi (Bardeen, Cooper ve Schrieffer) tarafından önerilmiş olan BCS teorisidir [55].

Buna göre süperiletkenliği oluşturan asıl etmen, “Cooper çifti” denilen ve itici Coulomb kuvvetinin üstesinden gelip çift oluşturan elektronlardır [55].

Kristal içinde bulunan atomların süperiletkenlik olayına katkılarını bulmak için elektronik durum yoğunluğu hesaplanmalıdır. “Cooper çiftleri”, enerjisi Fermi enerjisine yakın elektronlardan oluşturulduğundan Fermi seviyesindeki durum yoğunluğunu ($N(E_F)$) hesaplamak oldukça önemlidir. McMillan [56] ve Hopfield [57] Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu ile elektron-fonon parametresi arasındaki bağıntıyı Denklem (4.5)’teki gibi ifade etmiştir.

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

Burada “ λ ”, elektron-fonon etkileşim parametresi; “ I ”, elektron-fonon etkileşim matrisi; “ ω ”, fonon frekansı ve M ise atomik kütledir. Bu ifade net olarak Fermi seviyesindeki durum yoğunluğunun elektron-fonon etkileşim parametresine olumlu katkı yaptığını göstermektedir.

BCS teorisi de süperiletkenliğin kaynağı “Cooper çifti” denilen elektron çiftinden bahsedilmiştir. Cooper çiftlerini bir arada tutan faktör fonon alışverişidir. Bu sebeple malzemenin süperiletkenlik özellikleri titreşim özellikleri ile doğrudan bağıntılıdır. Cooper çiftlerinin oluşumuna katkı sağlayan atomik titreşimlerin belirlenmesi için fonon durum yoğunluğunun da hesaplanması gerekir.

Süperiletkenlik sıcaklığının bulunması için elektron-fonon etkileşim parametresinin net olarak bulunması gerekir. Bazen elektron-fonon etkileşim parametresi McMillan-Hopfield parametresi yardımıyla hesaplanır. Bu hesaplama için kullanılan $N(E_F)$ ve $\langle I^2 \rangle$ terimleri elektronik niceliklerdir. Fonon frekansları ve özdeğer vektörlerine ihtiyaç duyulmaz. Yalnızca $\langle \omega^2 \rangle$ terimi fonon frekansı içerir ve bu değer Debye sıcaklığından ($\theta_D^2/2$), Debye sıcaklığı da;

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

ifadesi ile bulunur [58]. Burada bulunan v_m , sesin ortamdaki hızı; h , Planck sabiti; k_B , Boltzmann sabiti; N_A , Avogadro sayısı; ρ , kütlece yoğunluk; M , moleküler ağırlık ve n , birim hücredeki atom sayısıdır. Bu yöntemle hangi fonon modlarının elektronlar ile etkileştiğini bulmak olanaksızdır. λ 'yı hesaplamamanın en doğru yolu “Eliashberg Spektral Fonksiyonu” nu ($\alpha^2 F(\omega)$) hesaplamaktır. Eliashberg Spektral Fonksiyonu, α^2 ve $F(\omega)$ terimlerinden oluşur. Burada α^2 , elektron-fonon etkileşimi matris elementini; $F(\omega)$, fonon durum yoğunluğunu belirtir. Bu fonksiyonun integrali alındığında elektron-fonon etkileşim parametresi bulunur [27];

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

Bu yöntem hem elektron hem de fonon katkısı içerdiği için süperiletkenlik araştırmalarında net sonuçlar verir.

Araştırmalar, BCS tipi süperiletkenlerde yapılan çalışmalarda bütün, elektronik spektrumu, fonon spektrumu ve elektron-fonon etkileşimini yansıtan Eliashberg spektral fonksiyonunun hesaplanması büyük önem arz etmektedir. Sadece bu hesaplamalarda hata payının yüksek olacağı Brillouin merkezi fonon modlar veya elektronik spektrum ile hesaplanan elektron-fonon etkileşimi çalışmalarıdır. Kritik süperiletkenlik (süperiletkenliğe geçiş) sıcaklığı T_c , Allen-Dynes ifadesiyle;

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

şeklinde [8,26,29]. ω_{ln} logaritmik ortalama frekans da Eliashberg spektral fonksiyonu [28];

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

şeklinde bulunur [29]. Süperiletkenlik sıcaklığı ifadesindeki μ^* Coulomb etkileşim parametresidir ve 0,1 ile 0,16 arasında değerler alır [8,26,29].

Elektron-fonon etkileşim parametresi, Eliashberg spektral fonksiyonu yardımıyla bulunur. Eliashberg spektral fonksiyonu;

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

denklemleri ile ifade edilir [28]. Öte yandan elektronik özısı ise [59];

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

ifadesiyle bulunmuştur. Çalışmamızda süperiletkenliğin incelenmesinde denklemler bu şekilde sıralanabilir.

BÖLÜM 5. SONUÇ

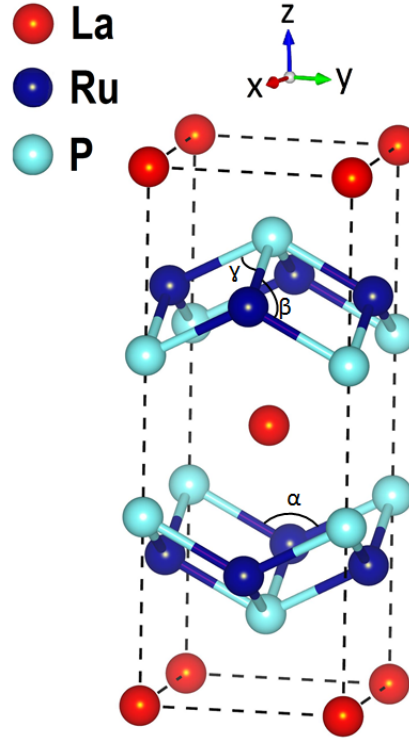
5.1. Giriş

RT_2X_2 (R = alkali veya toprak alkali metal, T = Geçiş metalleri, X = P, Si, As, Ge) yapısı süperiletkenlik özellik göstermesinden dolayı uzun zamandır çalışılmıştır. $ThCr_2Si_2$ -tipi yapıda kristalleşen $LaRu_2P_2$ malzemesinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak yapısal ve elektronik özellikleri incelendi ve Doğrusal Tepki Metodu ile titreşim özellikleri gözlemlenerek, malzemenin süperiletkenliği ile ilgili bilgi verilmiştir. İncelemelerde düzlem dalga ve pseudopotansiyel teorilerini baz alan “Quantum Espresso” [26] programı kullanılmıştır. Perdew-Burke-Ernzerhof tarafından parametrize edilmiş GGA [44] yaklaşımı kullanılarak değiş-tokuş ve korelasyon etkileşimlerini tanımlanmıştır. Elektron-iyon etkileşimi Ultrasoft pseudopotansiyeller [60] ile tanımlanırken elektronik yük yoğunluğu kesme enerjisi 240 Ry olarak alınmıştır. Kohn-Sham denklemleri [39] Brillouin bölgesi içerisinde bir set Monkhorst-Pack [61] özel k noktaları kullanılarak kararlaştırılmıştır. Fonon frekansları Doğrusal Tepki Metodu [27] ile hesaplanırken süperiletkenlik özellikleri Migdal ve Eliashberg yaklaşımları ile hesaplanmıştır[27].

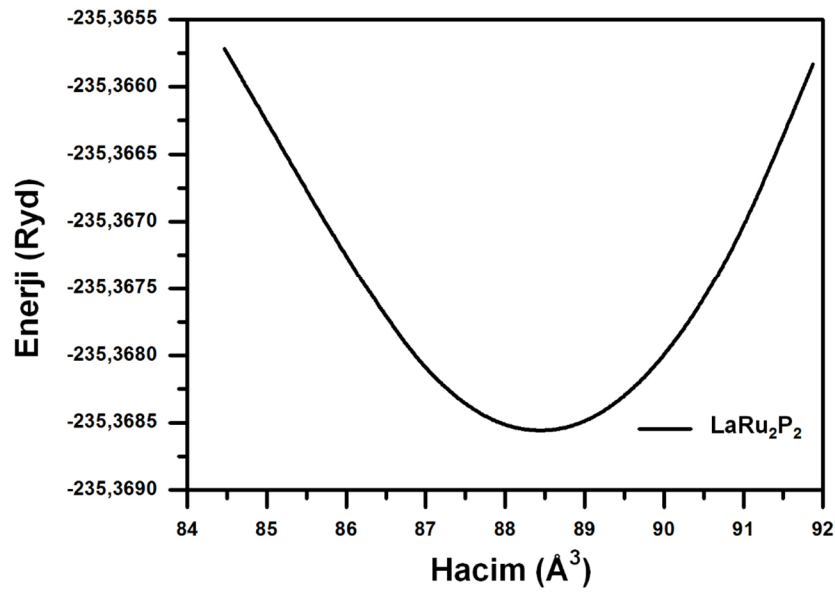
5.2. Yapısal Özellikleri

$LaRu_2P_2$ malzemesinin, yapısal hesaplarımız sonucunda Cisim Merkezli Tetragonal (Body Centred Tetragonal-BCT) yapıya sahip olan $ThCr_2Si_2$ kristal yapının bir türevidir. $LaRu_2P_2$ kristali, uzay grubu $I4/mmm$ olan ve hacim merkezli tetragonal örgü üzerine kurulmuş bir yapıdır. $LaRu_2P_2$ kristal yapısındaki atomlara ait Wyckoff konumları: La 2a (0, 0, 0), Ru 4d (0, 1/2, 1/4) ve P 4e (0, 0, z)’dir. Birim hücrede bulunan P atomlarının konumuna göre z iç parametresi tanımlanır ve buna göre değeri belirlenir. Bu sebepten $LaRu_2P_2$ malzemesinin kristal

yapısı, (a,c) sabitleri ve (z) iç parametre değeri ile ifade edilir. LaRu_2P_2 malzemesinin kristal yapısı Şekil 5.1.'deki gibidir.



Şekil 5.1. LaRu_2P_2 yapısı.



Şekil 5.2. LaRu_2P_2 malzemesinin hesaplamalar sonucu elde edilen enerji-hacim grafiği.

LaRu₂P₂, pozitif yüklü La tabakaları ile negatif yüklü tetrahedra yapı RuP₄ tabakasının z yönünde dizilimiyle oluşmuştur. RuP₄ tabakasında; Ru-P arasında güçlü kovalent bağ ve zayıf Ru-Ru etkileşimi mevcuttur. La ve RuP₄ arasında iyonik bağ da vardır.

Ab initio hesaplamalarımızın ilk aşamasında Enerji-Hacim grafiği çizilmiştir. (Şekil 5.2.) Bu grafiğe göre malzemenin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine göre en kararlı olduğu nokta hesaplandı. Bu nokta için malzemenin örgü parametreleri ve kristalin sertliğini belirten “Bulk modülü” ile “Bulk modülünün basınca göre birinci türevi” bulundu. LaRu₂P₂ malzemesinin örgü parametreleri $a = b = 4,067 \text{ Å}$, $c = 10,703 \text{ Å}$ ve iç parametre değeri kristal koordinatlar türünden $z = 0,359$ olarak hesaplandı. Bu değerlerimiz daha önce $a = b = 4,031 \text{ Å}$, $c = 11,675 \text{ Å}$ ile bulunan deneysel sonuçlar [2] ile uyum içerisindedir.

LaRu₂P₂ için bulk modülü (B) 78,20 GPa ve bulk modülün basınca göre birinci (B') türevi 1,00 bulundu. LaRu₂P₂ malzemesine ait teorik yapısal parametre değerleri ile daha önceki deneysel ve teorik değerler Tablo 5.1.'de verilmiştir. Ayrıca elektron-fonon etkileşimini etkileyebileceğini düşündüğümüz Rutenyum ve Fosfor atomları arasındaki mesafe ($d_{\text{Ru-P}}$), geçiş metalleri Rutenyumlar arasındaki mesafe ($d_{\text{Ru-Ru}}$) ve Fosfor atomları arasındaki mesafe ($d_{\text{P-P}}$) ile bağ açıları “ α , β ve γ ” değerleri hesaplandı.

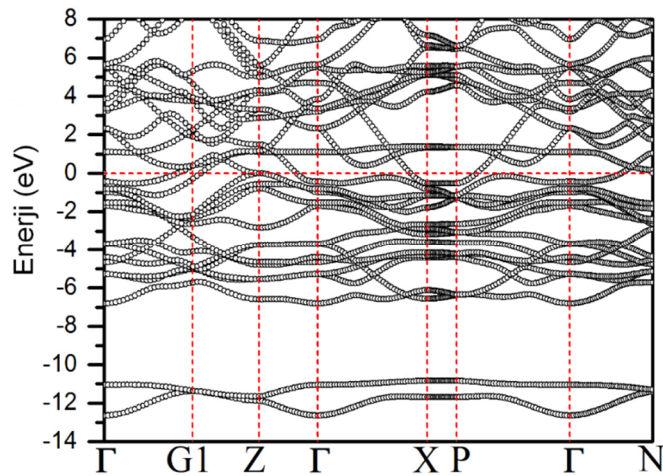
Tablo 5.1. LaRu₂P₂ malzemesinin bulunan değerleri ile daha önceki deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması.

	a (Å)	c (Å)	z	B(GPa)	B'	$d_{\text{Ru-P}}(\text{Å})$	α°	β°	γ°
Bu Çalışma	4,067	10,703	0,359	78,2	1,00	2,344	120,3	104,3	75,6
Deneysel [2]	4,031	10,675	0,359			2,329	119,8	104,3	75,4
Deneysel [22]	4,032	10,632							
GGA [24]	4,025	10,662							
Teorik [25]			0,362						

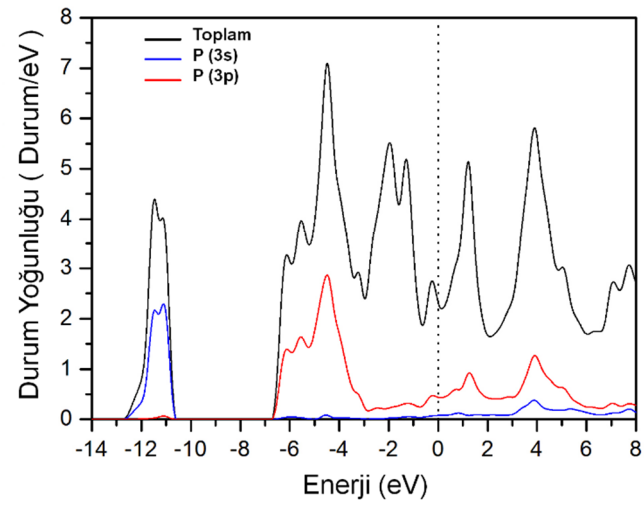
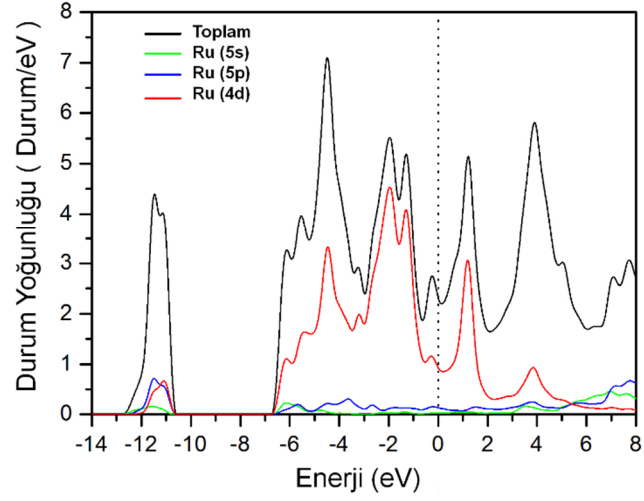
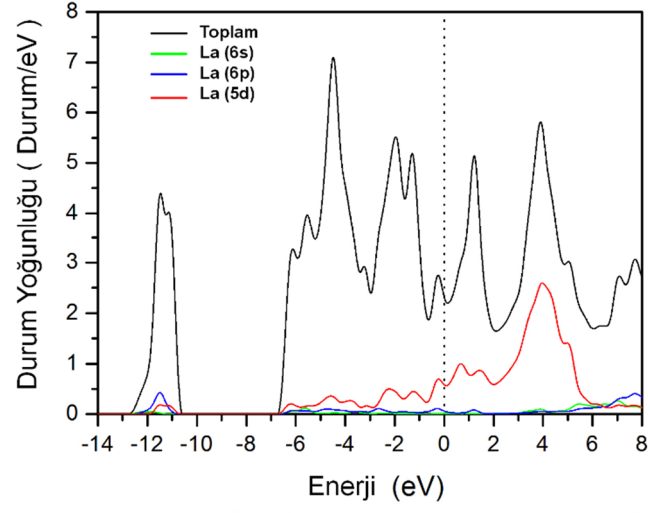
Çalışmamızda Ru ile P arası mesafe 2,344 Å olarak hesaplandı. Ru ile P'nin kovalent yarıçapları toplamı 2,53 Å'dur. Bu durum Ru ile P arasında güçlü bir kovalent bağ olduğunu gösterir. P-P arası mesafe (d_{P-P}) 3,018 Å olarak hesaplandı. P-P atomları arasında bağ olmadığından kristalimizin iki boyutlu yapıda olduğunu söyleyebiliriz. P atomları arasında bağ olması durumunda kristalimiz üç boyutlu bir yapıda olacaktı. Tablo 5.1.'de görüldüğü gibi bulduğumuz a ve c değerlerinin daha önceden bulunan deneysel ve teorik değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür. Aynı şekilde z iç parametre değeri de deneysel ve teorik değerlerle uyumludur. Dolayısıyla yaptığımız yapısal hesaplamaların güvenilir olduğu aşikârdır.

5.3. Elektronik Özellikleri

LaRu₂P₂ kristal yapısına ait elektronların, band enerjilerinin dalga vektörüne göre dağılımı Şekil 5.3.'te gösterilmiştir. Bütün enerjilerden E_F çıkarılarak Fermi enerjisi sıfır kabul edilmiştir ve yatay kesikli çizgi ile belirtilmiştir. Hesaplanan sonuçlarımız daha önce bulunan teorik çalışmalar ile uyum içerisindedir [24,25]. Şekil 5.3.'ü incelediğimizde değerlik ve iletkenlik bandlarının Fermi seviyesini kestiği açıkça görülmektedir. Yani dispersiyon gösteren bantlar Fermi seviyesini kesmiştir. Bu durum LaRu₂P₂ malzemesinin metalik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.3. LaRu₂P₂ için elektronik enerji bant yapısı.



Şekil 5.4. LaRu₂P₂ için elektron durum yoğunluğu.

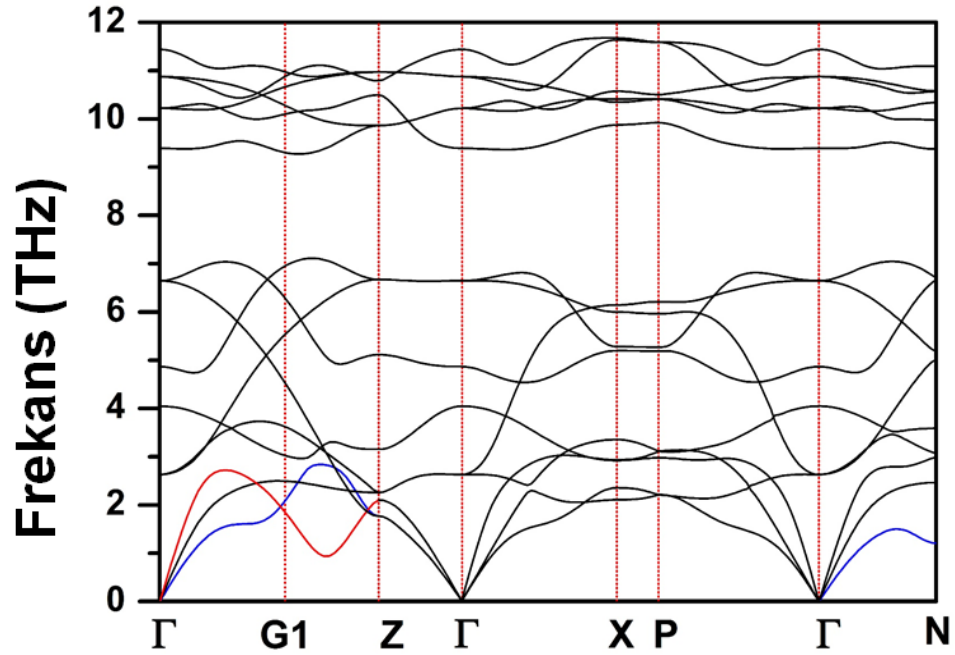
Düşük enerjili iki band, diğer valans bandlarından ayrılmıştır. Şekil 5.4.'te görüldüğü gibi enerji durum yoğunluğu grafiklerinde ana valans band bölgesi, -6,7 eV değeri ile Fermi seviyesi (0 eV) arasında olan bölgedir. -11,4 eV enerji değerinde güçlü bir tepe noktası bulunmaktadır. Bu tepe noktasına asıl katkı P atomunun s orbitalinden gelmektedir. Çünkü en düşük enerji seviyelerine en fazla s orbitali katkı yapmaktadır. Bu düşük enerjili bandlar ile ana valans band bölgesi arasında 4 eV' luk bir fark vardır. -6 eV ile -3 eV enerji aralığında Ru (4d) orbitali ile P (3p) katkısı hemen hemen aynıdır. Bu durum iki atom arasında hibritleşme olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla iki atom arasında kovalent bağ olduğunu söyleyebiliriz. -1,9 eV ile -1,2 eV ve -3 eV ile -1 eV arasında değişen iki tepe noktasına en çok katkı yapan Ru 4d orbitalidir. Bu iki tepe noktasına P (3p) orbitali, La (5d) orbitali ve Ru (5p) orbitallerinden düşük katkılar mevcuttur.

Fermi enerji seviyesinde en büyük katkı Ru(4d) orbitalinden gelmektedir. Daha sonra sırasıyla en büyük katkı La(5d) ve P(3p) orbitallerinden gelmektedir. Elde edilen bu değerler önceden yapılan teorik çalışma ile de uyum içerisindedir [24]. Fermi enerji seviyesinde elektronik durum yoğunlukları incelendiğinde durum yoğunluğu ($N(E_F)$) 2,38 durum/eV'tur. Bulduğumuz bu değer, Fermi enerji seviyesini 2,46 durum/eV olarak bulan deneysel çalışma ile uyum içerisindedir. [24]. Durum yoğunluğu ($N(E_F)$) elektron fonon etkileşimi ile doğru orantılıdır. Yani durum yoğunluğu, elektron-fonon etkileşimini pozitif yönde etkiler. $N(E_F)$ değerine %48 ile Ru atomu, %29 ile La atomu ve %23 ile P atomu katkıda bulunmaktadır. $N(E_F)$ değerine orbital olarak da %41 oranında Ru(4d), %26 oranında La(5d) ve %19 oranında P(3p) orbitalleri katkı sağlamaktadır. Dolayısıyla bu orbitaller, LaRu_2P_2 'nin süperiletkenlik özelliklerini belirlemektedir.

5.4. Titreşim Özellikleri

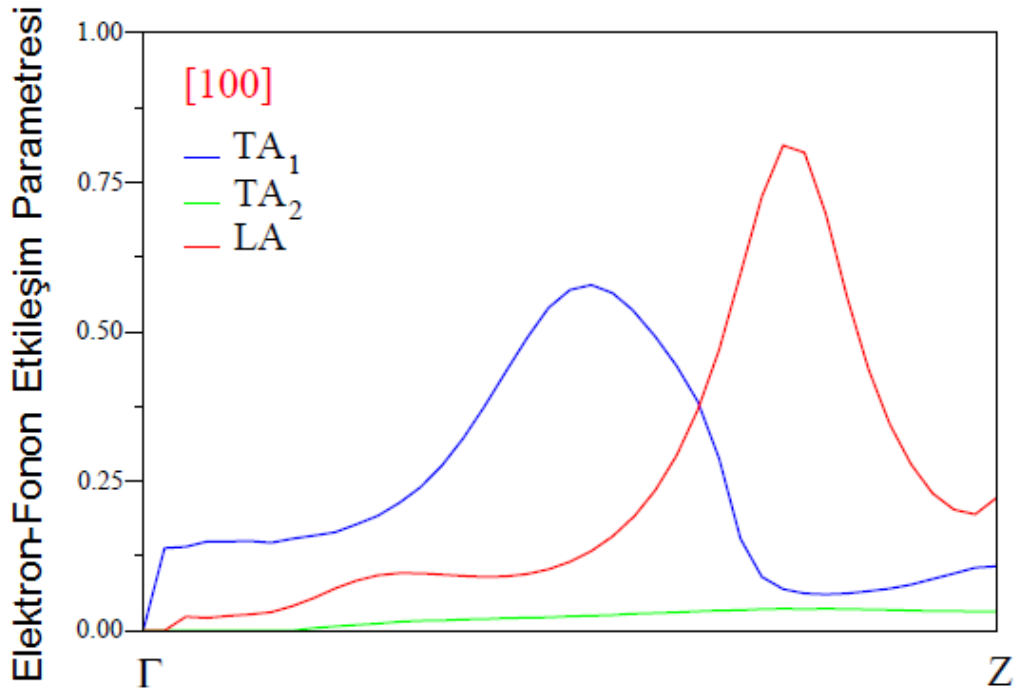
LaRu_2P_2 malzemesinin süperiletken özelliklerini inceleyebilmek için BCS teorisi gereği fonon özelliklerinin incelenmesi gerekir. Elektron-fonon etkileşim parametresini tam olarak hesaplamak için titreşim özelliklerinin incelemek önemlidir. Dolayısıyla bu malzemenin fonon yapısı ve fonon durum yoğunluğu

incelenmiştir. Ayrıca Eliashberg Spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresi hesaplanmıştır. Şekil 5.5.'te Brillouin bölgesinde hesapladığımız fonon dağılım eğrileri gösterilmiştir. Bütün fonon modları pozitif frekanslı olduğundan LaRu_2P_2 materyali Cisim Merkezli Tetragonal yapıda dinamik olarak kararlı durumdadır.

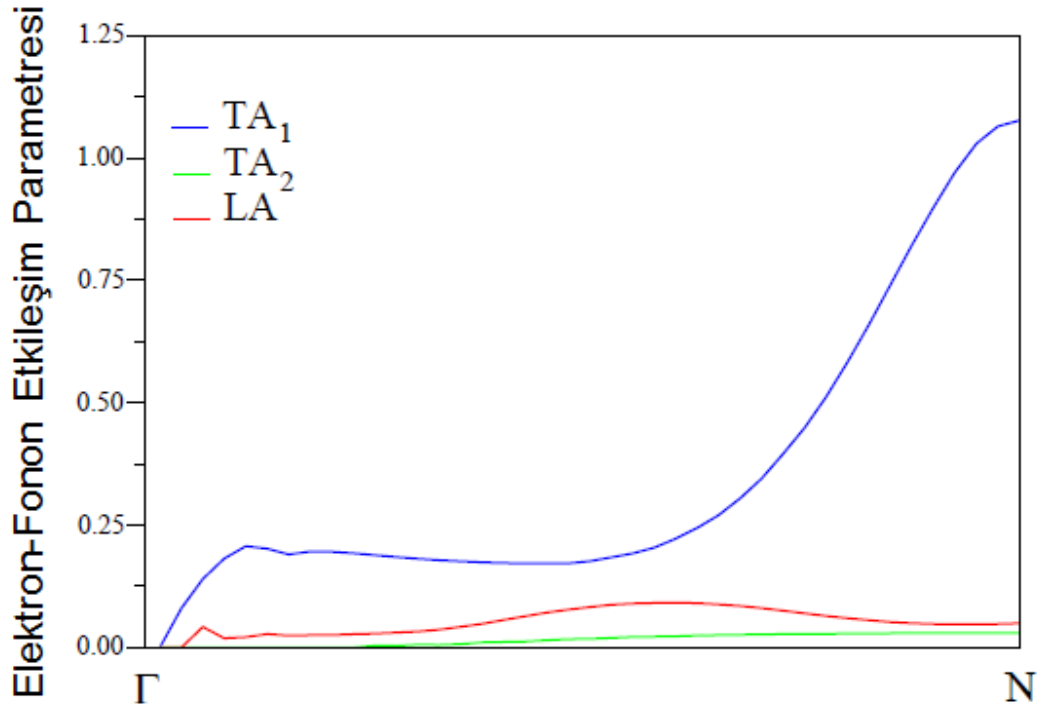


Şekil 5.5. Titreşim modlarının farklı yüksek simetri doğrultularında dağılımlarının gösterilmesi.

LaRu_2P_2 malzemesinin her bir birim hücresinde beş atom bulunduğundan onbeş adet fonon modu mevcuttur. Bu fonon modlarından üç tanesi akustik ve kalan on iki tanesi de optik moddur. Şekil 5.5.'te fonon dağılım eğrisi iki açık bölgeye ayrılmıştır. 0 ile 7,1 THz frekansları arasındaki bölge düşük frekans, 9,3 ile 11,7 THz frekansları arasındaki bölgede yüksek frekans bölgesidir. Düşük frekans bölgesinde üç tane akustik, altı tane optik mod bulunmaktadır. Diğer modlar ise yüksek frekans bölgesinde bulunmaktadır.



Şekil 5.6. Γ - Z yönündeki frekansın durumuna göre elektron fonon etkileşimi gösterimi.

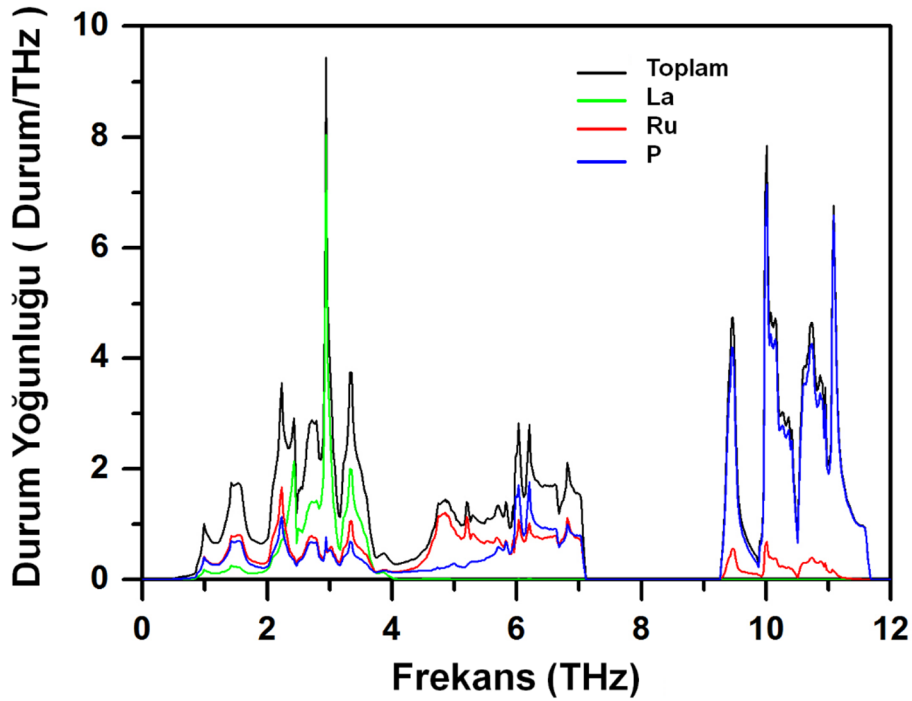


Şekil 5.7. Γ - N yönündeki frekansın durumuna göre elektron fonon etkileşimi gösterimi.

G_1 - Z aralığında boyuna akustiğin (LA), elektron-fonon etkileşimi artmıştır. Bunun sebebi fononların beklenmeyen durum göstermesidir. Frekansın minimum olduğu yerde fonon etkileşimi tepe oluşturmuştur. Yani bu fonon frekansı elektronlar

tarafından soğurulmuştur. Bu durum Γ -Z (1,0,0) yönünde LA modu için güçlü bir elektron-fonon etkileşimi olduğunu gösterir. (Şekil 5.6.).

Şekil 5.7.' de enine akustik (TA_1) için de fononun yine beklenmedik durumu G_1 'den önce gösterdiği görülmektedir. Frekansın minimum olduğu N noktasında elektron-fonon etkileşimi maksimumdur. Elektron-fonon etkileşiminin değeri 0 ile 0,6 arasında zayıf, 0,6 ile 1,0 arasında orta ve 1'den büyük değerlerde ise güçlü etkileşim olduğunu söyleyebiliriz. N noktasında yaklaşık olarak 1,0 değerini gösterdiği için güçlü etkileşim olduğu söylenebilir.



Şekil 5.8. Titreşim durum yoğunluğunun atomların katkısına göre gösterimi.

Fonon durum yoğunluğu eğrisi (Şekil 5.8.) frekans dağılımlarını gösterir. Aynı frekansın çok olduğu bölgede durum yoğunluğu daha fazladır. Durum yoğunluğuna bakarak fonon spektrumunu daha iyi anlarız. Çünkü durum yoğunluğu atomların hangi frekanslarda titreştiğini açıkça gösterir.

Fonon durum yoğunluğu 4 THz'e kadar Ru ve P atomları arasında güçlü bir hibritleşme olduğunu göstermektedir. Bu durum Ru ve P atomları arasında güçlü kovalent bağ olduğunu göstermektedir. 2 ile 4 THz arasında kalan bölgede fonon durum yoğunluğuna en fazla katkı La atomundan gelir. Ru ve P atomları bu bölgede daha az katkıda bulunmuştur. Bunun sebebi La atomunun kütesinin diğer bileşenlerin kütesinden daha büyük olmasıdır. 4 THz'den sonra La atomu neredeyse titreşmemektedir.

4 ile 6 THz arasındaki bölgede en çok katkı Ru atomundan gelir ve P atomundan da düşük katkı gelmektedir. 5 THz'den itibaren P atomunun titreşimi giderek artmıştır. Bunun sebebi P atomunun kütlesi, La ve Ru'ya göre daha küçüktür. Dolayısıyla yüksek frekanslarda P atomu daha çok titreşir.

5.5. Süperiletkenlik Özellikleri

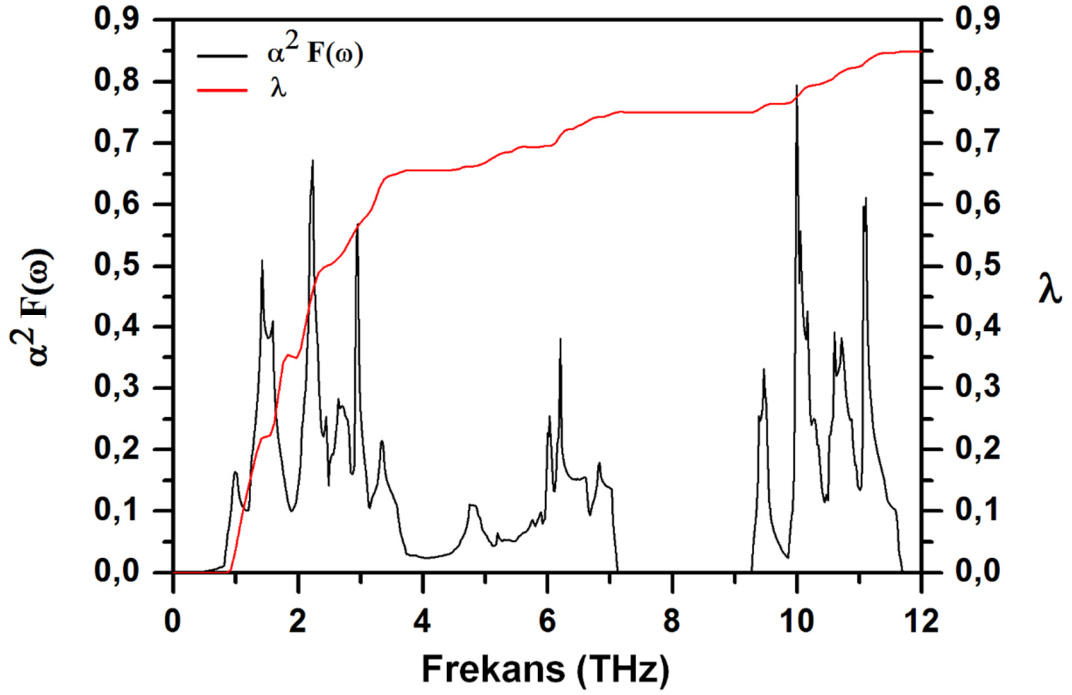
Tablo 5.2.'de LaRu_2P_2 malzemesi için hesaplanan teorik Fermi seviyesi durum yoğunluğu ($N(E_F)$), elektron-fonon etkileşim parametresi (λ), ortalama logaritmik frekansı (ω_{ln}), süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değerleri gösterildiği gibidir.

Tablo 5.2. LaRu_2P_2 malzemesi için elde edilmiş değerler.

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	λ	ω_{ln} (K)	$\gamma(\frac{mJ}{mol.K^2})$	$T_c(K)$
Bu Çalışma	2,38	0,85	127,74	10,35	3,74
Deneysel [2]		0,98			4,0
GGA [24]		0,98		11,50	
GGA [25]	2,46				

Görüldüğü üzere hesaplamalarımızda bulduğumuz teorik süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değeri ile deneysel süperiletkenliğe geçiş sıcaklık değeri uyum içerisindedir. Elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanmasında, Denklem

(4.10)'daki Eliashberg spektral fonksiyonu kullanılarak dağılımları Şekil 5.9.'da gösterilmiştir.



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

0 ile 3 THz bölgesinde elektron fonon etkileşimi neredeyse lineer bir şekilde artmıştır. Çünkü McMillan ifadesinden de anlaşılacağı gibi elektron-fonon etkileşim parametresi ile frekans ters orantılıdır. Ama büyük frekanslardan az da olsa P'den dolayı katkı gelmektedir. Dolayısıyla elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkıyı düşük frekanslı modların yaptığı açıkça görülmektedir.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA

Bu çalışmada LaRu_2P_2 malzemesinin kristal yapısı ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin'nin GGA şeması ve *ab-initio* düzlem dalga pseudopotansiyel yöntemleri kullanılarak incelendi. İncelemelerde düzlem dalga ve pseudopotansiyel teorilerini esas alan “Quantum Espresso” programından yararlanılırken; Perdew-Burke-Ernzerhof’un parametrik olarak ifade ettiği GGA yaklaşımından faydalanılarak değiş-tokuş ve korelasyon etkileşimlerini incelemek adına kullanılmıştır.

Çalışmanın devamında Doğrusal Tepki Metodu ile LaRu_2P_2 kristalinin titreşim özellikleri incelendi. Bu çalışmada asıl yapmak istenilen süperiletken malzemelerde, süperiletkenliğin kaynağının belirlenmesidir. Dolayısıyla bu çalışmadaki malzemelerde elektron-fonon etkileşimi ayrıntılı olarak incelendi.

Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu, Eliashberg spektral fonksiyonu, elektron-fonon etkileşme parametresi ve elektronik özgül ısı katsayısı bulunarak elektronik yapı hesaplandı. Kristalin gerçek yapısının iki boyutlu olmasına rağmen elektronik yapısının 3 boyutlu olduğu ve metalik karakterli olduğu gözlemlendi. Fonon dispersiyonu hesaplandı ve hiçbir negatif frekans gözlemlenmediğinden LaRu_2P_2 nin dinamik olarak kararlı olduğu gözlemlendi.

Boyuna akustik modların beklenmeyen durumlar göstermesinden dolayı elektron - fonon etkileşimine güçlü katkı yaptığı gözlemlendi. Elektron-fonon etkileşim parametresi 0,85 olarak hesaplandı. Bu sonuç LaRu_2P_2 ’nin BCS yapı süperiletken olduğu ve elektron – fonon etkileşiminin orta boyutlarda olduğunu gösterdi. Bulunan bu değerler kullanılarak LaRu_2P_2 ’nin T_c kritik sıcaklığı 3,74 K olarak hesaplandı. Bu sonuç deneyle çok iyi bir uyum içindedir.

Son olarak elektronik özgül ısı katsayısı $10,5 \frac{mJ}{mol.K^2}$ olarak bulundu. Bu sonuç deneysel değer olan $11,5 \frac{mJ}{mol.K^2}$ ile uyum içerisindedir. Kısacası Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin $LaRu_2P_2$ 'de süperiletkenliğin orijinini açıklamada başarılı olmuştur.



KAYNAKLAR

- [1] Hull, G.W., Wernick, J.H., Geballe, T.H., Waszczak, J.V., Bernardini, J.E., Superconductivity in the ternary intermetallics YbPd₂Ge₂, LaPd₂Ge₂, and LaPt₂Ge₂. Physical Review B, 24, 6715-6718, 1981.
- [2] Jeitschko, W., Glaum, R., Boonk, L., Superconducting LaRu₂P₂ and other alkaline earth and rare earth metal ruthenium and osmium phosphides and arsenides with ThCr₂Si₂ structure. Journal of Solid State Chemistry, 69, 93-100, 1987.
- [3] Ronning, F., Kurita, N., Bauer, E.D., Scott, B.L., Park, T., Klimczuk, T., Movshovich, R., Thompson, J.D., The first order phase transition and superconductivity in BaNi₂As₂ single crystals. Journal of Physics Condensed Matter, 20, 342203, 2008.
- [4] Fujii, H., Sato, A., Superconductivity in SrPd₂Ge₂. Physical Review B, 79, 224522, 2009.
- [5] Berry, N., Capan, C., Seyfarth, G., Bianchi, A., Ziller, J., Fisk, Z., Superconductivity without Fe or Ni in the phosphides BaIr₂P₂ and BaRh₂P₂. Physical Review B, 79, 180502, 2009.
- [6] Tomioka, Y., Ishida, S., Nakajima, M., Ito, T., Kito, H., Iyo, A., Eisaki, H., Uchida, S., Three-dimensional nature of normal and superconducting states in BaNi₂P₂ single crystals with the ThCr₂Si₂ -type structure. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 79, 132506, 2009.
- [7] Hirai, D., Takayama, T., Hashizume, D., Higashinaka, R., Yamamoto, A., Hiroko, A.K., Takagi, H., Superconductivity in 4d and 5d transition metal layered pnictides BaRh₂P₂, BaIr₂P₂ and SrIr₂As₂. Physica C- Superconductivity and Its Applications, 470, S296-S297, 2010.
- [8] Sung, N., Rhyee, J.-S., Cho, B., Superconductivity and anomalous transport in SrPd₂Ge₂ single crystals. Physical Review B, 83, 094511, 2011.

- [9] Kim, T.K., Yaresko, A.N., Zabolotnyy, V.B., Kordyuk, A.A., Evtushinsky, D.V., Sung, N.H., Cho, B.K., Samuely, T., Szabó, P., Rodrigo, J.G., Park, J.T., Inosov, D.S., Samuely, P., Büchner, B., Borisenko, S.V., Conventional superconductivity in SrPd_2Ge_2 . *Physical Review B*, 85, 014520, 2012.
- [10] Anand, V.K., Kim, H., Tanatar, M.A., Prozorov, R., Johnston, D.C., Superconducting and normal-state properties of APd_2As_2 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) single crystals. *Physical Review B*, 87, 224510, 2013.
- [11] Torikachvili, M.S., Bud'ko, S.L., Ni, N., Canfield, P.C., Pressure induced superconductivity in CaFe_2As_2 . *Physical review letters*, 101, 057006, 2008.
- [12] Miclea, C., Nicklas, M., Jeevan, H., Kasinathan, D., Hossain, Z., Rosner, H., Gegenwart, P., Geibel, C., Steglich, F., Evidence for a reentrant superconducting state in EuFe_2As_2 under pressure. *Physical Review B*, 79, 212509, 2009.
- [13] Ronning, F., Bauer, E.D., Park, T., Baek, S.H., Sakai, H., Thompson, J.D., Superconductivity and the effects of pressure and structure in single-crystalline SrNi_2P_2 . *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79, 134507, 2009.
- [14] Rotter, M., Tegel, M., Johrendt, D., Superconductivity at 38 K in the iron arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Physical Review Letters*, 101, 2008.
- [15] Sefat, A.S., Jin, R., McGuire, M.A., Sales, B.C., Singh, D.J., Mandrus, D., Superconductivity at 22 K in Co-doped BaFe_2As_2 crystals. *Physical review letters*, 101, 117004, 2008.
- [16] Jeevan, H., Hossain, Z., Kasinathan, D., Rosner, H., Geibel, C., Gegenwart, P., High-temperature superconductivity in $\text{Eu}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Physical Review B*, 78, 092406, 2008.
- [17] Shan, L., Gong, J., Wang, Y.-L., Shen, B., Hou, X., Ren, C., Li, C., Yang, H., Wen, H.-H., Li, S., Evidence of a spin resonance mode in the iron-based superconductor $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ from scanning tunneling spectroscopy. *Physical review letters*, 108, 227002, 2012.
- [18] Hirai, D., Von Rohr, F., Cava, R.J., Emergence of superconductivity in $\text{BaNi}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)_2$ at a structural instability. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 86, 2012.

- [19] Reehuis, M., Jeitschko, W., Möller, M.H., Brown, P.J., A Neutron diffraction study of the magnetic structure of EuCo_2P_2 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 53, 687-690, 1992.
- [20] Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., Electronic and structural properties of low-temperature superconductors and ternary pnictides ANi_2Pn_2 ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$ and $\text{Pn}=\text{P}, \text{As}$). *Physical Review B*, 79, 054510, 2009.
- [21] Zhang, Y.-Z., Kandpal, H.C., Opahle, I., Jeschke, H.O., Valentí, R., Microscopic origin of pressure-induced phase transitions in the iron pnictide superconductors AFe_2As_2 : An ab initio molecular dynamics study. *Physical Review B*, 80, 094530, 2009.
- [22] Schaak, R.E., Cava, R.J., Boron substitution in ternary metal phosphide superconductors. *Materials Research Bulletin*, 39, 1231-1235, 2004.
- [23] Ying, J.J., Yan, Y.J., Liu, R.H., Wang, X.F., Wang, A.F., Zhang, M., Xiang, Z.J., Chen, X.H., Isotropic superconductivity in LaRu_2P_2 with the ThCr_2Si_2 -type structure. *Superconductor Science and Technology*, 23, 2010.
- [24] Moll, P.J.W., Kanter, J., McDonald, R.D., Balakirev, F., Blaha, P., Schwarz, K., Bukowski, Z., Zhigadlo, N.D., Katrych, S., Mattenberger, K., Karpinski, J., Batlogg, B., Quantum oscillations of the superconductor LaRu_2P_2 : Comparable mass enhancement λ^{-1} in Ru and Fe phosphides. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 84, 2011.
- [25] Razzoli, E., Kobayashi, M., Strocov, V.N., Delley, B., Bukowski, Z., Karpinski, J., Plumb, N.C., Radovic, M., Chang, J., Schmitt, T., Patthey, L., Mesot, J., Shi, M., Bulk Electronic Structure of Superconducting LaRu_2P_2 Single Crystals Measured by Soft-X-Ray Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 108, 257005, 2012.
- [26] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., De Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Umari, P., Wentzcovitch, R.M., QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics Condensed Matter*, 21, 2009.
- [27] Migdal, A., Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. *Sov. Phys. JETP*, 7, 996-1001, 1958.

- [28] Eliashberg, G., Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. Sov. Phys.-JETP (Engl. Transl.);(United States), 11, 1960.
- [29] Allen, P.B., Neutron spectroscopy of superconductors. Physical Review B, 6, 2577-2579, 1972.
- [30] Allen, P.B.,Dynes, R., Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. Physical Review B, 12, 905-922, 1975.
- [31] Kittel, C., 'Katı Hal Fiziğine Giriş',Çev: Önengüt, G., Önengüt, D., Sekizinci baskıdan çeviri. Palme Yayınları, 1-22, 2014.
- [32] Setyawan, W.,Curtarolo, S., High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. Computational Materials Science, 49, 299-312, 2010.
- [33] Duman, S., III-N tipi yarıiletkenlerin örgü dinamiğinin adyabatik bağ yükü modeli ile incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [34] Tütüncü, H.M., Lattice Dynamics of Semiconductors And Their Surfaces. University of Exeter, Physics, Ph.D. Thesis, 1998.
- [35] Wilson, J.,Hawkes, J.F.B., Optoelectronics : and introduction. 2nd edition. Englewood Cliffs, N.J. : Prentice-Hall, 1988.
- [36] Stokes, H., Solid State Physics. Massachusetts, Allyn & Bacon, 1987.
- [37] Dove, M.T., Introduction Lattice Dynamics. Cambridge University Press, 1993.
- [38] Hohenberg, P.,Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev B., 136, 864-871, 1964.
- [39] Kohn, W.,Sham, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140, A1133, 1965.
- [40] Savrasov, S.Y., Savrasov, D.Y.,Andersen, O., Linear-response calculations of electron-phonon interactions. Physical review letters, 72, 372, 1994.

- [41] Ekinci, F., K bik yapıdaki Fe_2YSi ($\text{Y}=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ve Ni) heusler bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [42] Srivastava, G.P., The Physics of Phonons. Adam Hilger, Bristol, 1990.
- [43] Pavone, P., Lattice Dynamics of Semiconductors from Density-functional perturbation theory. ISASPhd Thesis, 1990.
- [44] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 77, 3865, 1996.
- [45] F., L.M., Modern semiconductor quantum physics. World Scientific Publishing Company, Pte. Ltd., 1994.
- [46] Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T., Joannopoulos, J., Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. Reviews of Modern Physics, 64, 1045, 1992.
- [47] Ceperley, D.M., Alder, B., Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical Review Letters, 45, 566, 1980.
- [48] Perdew, J.P., Zunger, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, 23, 5048, 1981.
- [49] Naci, B., Ayş , E.,  evremizdeki Fizik. T bitak Yayınları, 2 Baskı, 2006.
- [50] Onnes, H.K., Further experiments with liquid helium. Proceedings of the KNAW, 13, 1910-1911, 1911.
- [51] Meissner, W., Ochsenfeld, R., Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitf higkeit. Die Naturwissenschaften, 21, 787-788, 1933.
- [52] Uzunok, H.Y., $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ ve $\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$ malzemelerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.

- [53] London, F., London, H., The Electromagnetic Equations of the Supraconductor. Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences, 149, 71-88, 1935.
- [54] I., A., Süperiletkenlik Fiziğine Giriş, Gazi Kitabevi, 1. Baskı. 2005.
- [55] Bardeen, J., Cooper, L.N., Schrieffer, J.R., Microscopic theory of superconductivity [3]. Physical Review, 106, 162-164, 1957.
- [56] McMillan, W., Transition temperature of strong-coupled superconductors. Physical Review, 167, 331, 1968.
- [57] Hopfield, J., Angular momentum and transition-metal superconductivity. Physical Review, 186, 443, 1969.
- [58] Lazarević, Z., Jovalekić, Č., Milutinović, A., Sekulić, D., Slankamenac, M., Romčević, M., Romčević, N., Study of NiFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 spinel ferrites prepared by soft mechanochemical synthesis. Ferroelectrics, 448, 1-11, 2013.
- [59] Singh, D.J., Electronic structure and fermiology of superconducting LaNiGa_2 . Physical Review B, 86, 174507, 2012.
- [60] Shameem Banu, I.B., Rajagopalan, M., Vaitheeswaran, G., Structural and bonding properties of intermetallic compounds ARh_2P_2 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Solid State Communications, 116, 451-456, 2000.
- [61] Monkhorst, H.J., Pack, J.D., Special points for Brillouin-zone integrations. Physical review B, 13, 5188, 1976.

ÖZGEÇMİŞ

Serkan KARADAĞ, 01.10.1988'de Erzurum'da doğdu. İlk ve orta eğitimini Erzurum'da, lise eğitimini Adapazarı'nda tamamladı. 2006 yılında Sakarya Lisesinden mezun oldu. 2007 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi, Fizik Bölümü'nde eğitimine başladı. Daha sonra 2009 yılında Sakarya Üniversitesi'ne geçiş yaptı ve buradan mezun oldu. 2014 yılında Milli Eğitim Müdürlüğüne bağlı olarak ücretli fizik öğretmenliği yaptı. 2015 yılının Eylül ayında Sakarya Üniversitesi'nde yüksek lisansa başladı ve halen devam etmektedir.