

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SPİN-ORBİT ETKİLEŞİMİNİN SÜPERİLETKENLİĞE
ETKİSİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ
İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Hüseyin Yasin UZUNOK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ

Şubat 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

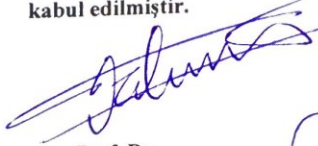
**SPİN-ORBİT ETKİLEŞİMİNİN SÜPERİLETKENLİĞE
ETKİSİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ
İLE İNCELENMESİ**

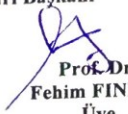
DOKTORA TEZİ

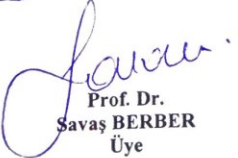
Hüseyin Yasin UZUNOK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 28.02.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Fehim FİNDİK
Üye


Prof. Dr.
Savaş BERBER
Üye


Prof. Dr.
Mahmut ÖZACAR
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.

Hüseyin Yasin UZUNOK

TEŞEKKÜR

Doktora yaptığım süreç boyunca desteğini ve bilgisini benden esirgemeyen, eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan keyif aldığım saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Hüseyin Murat Tütüncü'ye teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez yazımı boyunca sabrıyla evliyalığa ulaşan değerli eşim Feride'ye ve aklıma gelmeyen her şeyi aklıma getirmek için tepemde sıçrayan sevgili kızlarım Elif Naz ve Zeynep Sena'ya da teşekkürü borç bilirim. Yine her türlü desteğini benden esirgemeyen sevgili dostum Öğr. Gör. Dr. Ertuğrul Karaca'ya da gönülden teşekkür ederim.

Mızırdanmalarımı çeken sevgili oda arkadaşım Doç. Dr. Ömer Tamer'e, desteklerini her zaman arkamda hissettiğim Doç. Dr. Adil BAŞOĞLU, Doç. Dr. Sadık BAĞCI ve araştıma merkezinin tüm olankalarını önümüze seren BİMAYAM müdürümüz sevgili Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a da teşekkür ederim. Yine desteklerinden ötürü sayın Prof. Dr. G. P. Srivastavaya'da teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi olarak desteklenmesini sağlayan TÜBİTAK'a da (Proje no: MFAG-115F135) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	xii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
TEORİ	4
2.1. Süperiletkenlik	4
2.1.1. London teorisi	5
2.1.2. Ginzburg-Landau teorisi	6
2.1.3. BCS teorisi	7
2.1.4. Süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanması	8
2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	11
2.2.1. Çok-cisim problemi	12
2.2.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı	13
2.2.3. Thomas–Fermi yaklaşımı	13
2.2.4. Hohenberg-Kohn teoremleri	14
2.2.5. Kohn-Sham teoremi	15
2.3. Değiş tokuş-korelasyon Fonksiyonelleri	17
2.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	17

2.3.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)	18
2.3.3. Sözde-potansiyel(pseudopotansiyel) metodu	18
2.4. Spin-Orbit Etkileşimi	20
2.5. Örgü Sabitleri ve Hacim Modülünün Belirlenmesi	31
2.6. <i>Ab initio</i> Örgü Dinamiği Teorisi	31
 BÖLÜM 3.	
BaNiSn ₃ -TİPİ MALZEMELER	33
3.1. Genel Bilgi	33
3.2. Yöntem	36
3.3. Yapısal Sonuçlar	37
3.4. Elektronik Sonuçlar	39
3.5. Titreşim ve Süperiletkenlik Özellikleri	51
3.6. Sonuç	69
 BÖLÜM 4.	
SKUTTERUDITE BİLEŞİKLER	71
4.1. Genel Bilgi	71
4.2. Yöntem	72
4.3. Yapısal Özellikler	73
4.4. Elektronik Hesaplamalar	75
4.5. Titreşim ve Süperiletkenlik Özellikleri	80
4.6. Sonuç	82
 BÖLÜM 5.	
KÜBİK LAVES TİPİ BİLEŞİKLER	88
5.1. Genel Bilgi	88
5.2. Yöntem	89
5.3. Yapısal Hesaplamalar	90
5.4. Elektronik Hesaplamalar	92
5.5. Titreşim ve Süperiletkenlik Özellikleri	96
5.6. Sonuç	103

BÖLÜM 6.

AuCu ₃ -TİPİ BİLEŞİKLER	104
6.1. Genel Bilgi	104
6.2. Yöntem	105
6.3. Yapısal Özellikler	106
6.4. Elektronik Hesaplamalar	108
6.5. Titreşim Ve Süperiletkenlik Özellikleri	115
6.6. Sonuç	131

BÖLÜM 7.

LaPt ₃ Si, V ₃ Si, IrGe VE BaPtSb BİLEŞİKLERİ	132
7.1. LaPt ₃ Si Bileşiği	132
7.1.1. Genel bilgi	132
7.1.2. Yöntem	133
7.1.3. Yapısal özellikler	133
7.1.4. Elektronik özellikler	134
7.1.5. Titreşim ve süperiletkenlik özellikleri	138
7.2. V ₃ Si Bileşiği	142
7.2.1. Genel bilgi	142
7.2.2. Yöntem	143
7.2.3. Yapısal özellikler	144
7.2.4. Elektronik özellikler	146
7.2.5. Titreşim ve süperiletkenlik özellikleri	148
7.3. IrGe Bileşiği	154
7.3.1. Genel bilgi	154
7.3.2. Yöntem	156
7.3.3. Yapısal özellikler	156
7.3.4. Elektronik özellikler	158
7.3.5. Titreşim ve süperiletkenlik özellikleri	160
7.4. BaPtSb Bileşiği	164
7.4.1. Genel bilgi	164
7.4.2. Yöntem	165

7.4.3. Yapısal özellikler	165
7.4.4. Elektronik özellikler	167
7.4.5. Titreşim ve elektron-fonon özellikleri	169
7.5. Sonuç	173

BÖLÜM 8.

TARTIŞMA VE SONUÇ	174
-------------------------	-----

KAYNAKLAR	175
-----------------	-----

EKLER	206
-------------	-----

ÖZGEÇMİŞ	208
----------------	-----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

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

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. BaNiSn ₃ -tipi kristalin yapısı	37
Şekil 3.2. BCT yapı için indirgenmiş Brillouin bölgesinin gösterimi	38
Şekil 3.3. LaPdSi ₃ bileşiğinin elektronik yapısı	40
Şekil 3.4. LaPdSi ₃ bileşiğinin DOS grafiği	41
Şekil 3.5. LaRhSi ₃ için elektronik yapı	42
Şekil 3.6. LaRhSi ₃ bileşiğinin elektronik DOS	43
Şekil 3.7. LaPtSi ₃ için elektronik yapı	44
Şekil 3.8. LaPtSi ₃ bileşiğinde La ve Pt atomları için elektronik DOS grafiği	45
Şekil 3.9. LaPtSi ₃ bileşiğinde Si atomları için elektronik DOS	45
Şekil 3.10. LaIrSi ₃ için elektronik bant yapısı	46
Şekil 3.11. LaIrSi ₃ için elektronik DOS	48
Şekil 3.12. CaPtSi ₃ için elektronik yapı	49
Şekil 3.13. CaPtSi ₃ için elektronik DOS	49
Şekil 3.14. SrPtGe ₃ için elektronik yapı	50
Şekil 3.15. SrPtGe ₃ için elektronik DOS	51
Şekil 3.16. LaPdSi ₃ için fonon dağılım grafiği	53
Şekil 3.17. LaPdSi ₃ bileşiği için fonon DOS grafiği	53
Şekil 3.18. LaPdSi ₃ bileşiği için $\alpha^2(F)\omega - \lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	54
Şekil 3.19. LaRhSi ₃ malzemesinin fonon dağılım grafiği	55
Şekil 3.20. LaRhSi ₃ bileşiği için hesaplanmış fonon DOS grafiği	56
Şekil 3.21. LaRhSi ₃ bileşiği için $\alpha^2(F)\omega - \lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	57
Şekil 3.22. LaPtSi ₃ bileşiğinin bazı modlarının özvektörlerinin gösterilmesi	58
Şekil 3.23. LaPtSi ₃ için fonon dağılım grafiği	59
Şekil 3.24. LaPtSi ₃ fonon DOS grafiği	59

Şekil 3.25. LaPtSi ₃ için bileşiği için $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	60
Şekil 3.26. LaIrSi ₃ 'ün bazı modlarının özvektörlerinin gösterilmesi.....	61
Şekil 3.27. LaIrSi ₃ fonon dağılımı	62
Şekil 3.28. LaIrSi ₃ bileşiği için hesaplanmış fonon DOS grafiği	63
Şekil 3.29. LaIrSi ₃ için bileşiği için $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	63
Şekil 3.30. CaPtSi ₃ malzemesinin bazı modlarının özvektörler ile gösterimi	64
Şekil 3.31. CaPtSi ₃ için fonon dağılım grafiği	65
Şekil 3.32. CaPtSi ₃ bileşiği için hesaplanmış fonon DOS	66
Şekil 3.33. CaPtSi ₃ bileşiği için $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	66
Şekil 3.34. SrPtGe ₃ için fonon dağılım grafiği	68
Şekil 3.35. SrPtGe ₃ için fonon DOS grafiği	69
Şekil 3.36. SrPtGe ₃ bileşiği için $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	70
Şekil 4.1. MPt ₄ Ge ₁₂ malzemesinin yapısının gösterimi	74
Şekil 4.2. BCC yapı için indirgenmiş Brillouin bölgesinin gösterimi	74
Şekil 4.3. BaPt ₄ Ge ₁₂ için hesaplanmış elektronik bant yapısı	77
Şekil 4.4. SrPt ₄ Ge ₁₂ malzemesi için hesaplanmış elektronik bant yapısı	78
Şekil 4.5. ThPt ₄ Ge ₁₂ için hesaplanmış elektronik bant yapısı	78
Şekil 4.6. BaPt ₄ Ge ₁₂ için hesaplanmış toplam ve kısmi DOS grafikleri	79
Şekil 4.7. SrPt ₄ Ge ₁₂ bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi DOS grafikleri ...	79
Şekil 4.8. ThPt ₄ Ge ₁₂ için hesaplanmış toplam ve kısmi DOS grafikleri	80
Şekil 4.9. BaPt ₄ Ge ₁₂ bileşiği için hesaplanmış fonon dağılım eğrileri	84
Şekil 4.10. BaPt ₄ Ge ₁₂ bileşiği için hesaplanmış fonon DOS grafiği	84
Şekil 4.11. SrPt ₄ Ge ₁₂ bileşiği için fonon dağılım eğrileri	85
Şekil 4.12. SrPt ₄ Ge ₁₂ bileşiği için DOS grafiklerinin gösterimi	85
Şekil 4.13. ThPt ₄ Ge ₁₂ bileşiği için hesaplanmış fonon dağılım eğrileri	86
Şekil 4.14. ThPt ₄ Ge ₁₂ bileşiği için hesaplanmış fonon DOS grafiği	86
Şekil 4.15. (a) BaPt ₄ Ge ₁₂ , (b) SrPt ₄ Ge ₁₂ ve (c) ThPt ₄ Ge ₁₂ bileşikleri için $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	87

Şekil 5.1. Kübik Laves (C15) yapı	91
Şekil 5.2. FCC yapı için indirgenmiş Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktalarının gösterilmesi	91
Şekil 5.3. CaIr_2 bileşiği için elektronik bant yapısı.....	93
Şekil 5.4. CaIr_2 bileşiği için hesaplanmış elektronik DOS	93
Şekil 5.5. CaRh_2 bileşiği için hesaplanmış elektronik yapı	95
Şekil 5.6. CaRh_2 bileşiği için hesaplanmış elektronik DOS grafiği	95
Şekil 5.7. CaIr_2 bileşiği için hesaplanmış SOE'li ve SOE'siz fonon dağılımı	98
Şekil 5.8. CaRh_2 bileşiği için hesaplanmış SOE'li ve SOE'siz fonon dağılımı	98
Şekil 5.9. CaIr_2 bileşiği için hesaplanmış fonon DOS grafiği	99
Şekil 5.10. CaRh_2 bileşiği için hesaplanmış fonon DOS grafiği	99
Şekil 5.11. CaIr_2 bileşiği için $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	102
Şekil 5.12. CaRh_2 bileşiği için $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	102
Şekil 6.1. AuCu_3 -tipi kristal yapı	107
Şekil 6.2. LaIn_3 elektronik bant yapısı	109
Şekil 6.3. LaIn_3 elektronik DOS	109
Şekil 6.4. LaPb_3 elektronik bant yapısı	110
Şekil 6.5. LaPb_3 elektronik DOS	111
Şekil 6.6. LaBi_3 elektronik bant yapısı	112
Şekil 6.7. LaBi_3 elektronik DOS	112
Şekil 6.8. LaSn_3 için elektronik yapı	114
Şekil 6.9. LaSn_3 için elektronik DOS	114
Şekil 6.10. CaSn_3 için elektronik yapı	116
Şekil 6.11. CaSn_3 için elektronik DOS	116
Şekil 6.12. LaIn_3 için fonon dağılımı	118
Şekil 6.13. LaIn_3 için fonon DOS	118
Şekil 6.14. LaIn_3 bileşiği için $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	120
Şekil 6.15. LaPb_3 için fonon dağılımı	120
Şekil 6.16. LaPb_3 için fonon DOS	122

Şekil 6.17. LaPb ₃ bileşiği için $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	122
Şekil 6.18. LaBi ₃ için fonon dağılımı	124
Şekil 6.19. LaBi ₃ için fonon DOS	125
Şekil 6.20. LaBi ₃ bileşiği için $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	125
Şekil 6.21. LaSn ₃ için fonon dağılımı	127
Şekil 6.22. LaSn ₃ için fonon DOS	128
Şekil 6.23. LaSn ₃ bileşiği için $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	128
Şekil 6.24. CaSn ₃ bileşiği için fonon dağılımı	130
Şekil 6.25. CaSn ₃ bileşiği için fonon DOS	130
Şekil 6.26. CaSn ₃ bileşiği için $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	131
Şekil 7.1. LaPt ₃ Si kristal yapısı	135
Şekil 7.2. LaPt ₃ Si malzemesi için basit tetragonal yapının indirgenmiş Brillouin bölgesinin gösterimi	135
Şekil 7.3. LaPt ₃ Si bileşiği için elektronik yapı	136
Şekil 7.4. LaPt ₃ Si bileşiğinde La atomu için elektronik DOS	137
Şekil 7.5. LaPt ₃ Si bileşiğinde Pt atomu için elektronik DOS	137
Şekil 7.6. LaPt ₃ Si bileşiğinde Si atomu için elektronik DOS	137
Şekil 7.7. LaPt ₃ Si bileşiğinde elektron-fonon etkileşimine en büyük katkıyı yapan modların özvektör yöntemi ile gösterimi	140
Şekil 7.8. LaPt ₃ Si için hesaplanmış fonon dağılım eğrileri	140
Şekil 7.9. LaPt ₃ Si bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi fonon DOS	141
Şekil 7.10. LaPt ₃ Si için hesaplanan fonon dispersiyonunun(siyah çizgiler) $\Gamma - M$ yönünde deneysel veriler(kırmızı kareler)	141
Şekil 7.11. LaPt ₃ Si bileşiği için $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	142
Şekil 7.12. V ₃ Si için (a) Kübik Faz ve (b) Tetragonal Faz gösterimi	147
Şekil 7.13. Kübik V ₃ Si elektronik yapı	147
Şekil 7.14. Kübik V ₃ Si yapı elektronik DOS	147

Şekil 7.15. V_3Si bileşiğinin tetragonal fazının Fermi seviyesi yakınlarındaki elektronik yapısı	148
Şekil 7.16. V_3Si bileşiğinin kübik fazının fonon dağılım grafiği	150
Şekil 7.17. V_3Si bileşiğinin kübik fazının fonon DOS grafiği	150
Şekil 7.18. V_3Si bileşiğinin tetragonal fazı için fonon dağılım eğrileri	152
Şekil 7.19. V_3Si için fonon DOS	152
Şekil 7.20. V_3Si tetragonal faz için $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	154
Şekil 7.21. V_3Si kübik faz için $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi.....	154
Şekil 7.22. IrGe bileşiği için çizilmiş ortorombik yapı	157
Şekil 7.23. Basit ortorombik yapı için Brillouin bölgesi	158
Şekil 7.24. IrGe için hesaplanmış SOE'li ve SOE'siz elektronik bant yapısı	159
Şekil 7.25. IrGe bileşiğinin elektronik DOS grafiği	160
Şekil 7.26. IrGe bileşiği için hesaplanmış fonon dağılım eğrilerinin SOE'li ve SOE'siz olarak gösterimi	162
Şekil 7.27. IrGe bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi fonon DOS grafiği.....	163
Şekil 7.28. IrGe bileşiği için hesaplanmış $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	163
Şekil 7.29. BaPtSb için kristal yapının gösterimi	166
Şekil 7.30. Hekzagonal yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktalarının gösterimi	166
Şekil 7.31. BaPtSb için elektronik yapı	168
Şekil 7.32. BaPtSb bileşiği için hesaplanmış elektronik DOS grafiği	168
Şekil 7.33. BaPtSb bileşiğinde bazı özel modlar için hesaplanmış özvektörler. Parantez içerisinde SOE'siz değerler görülmektedir	171
Şekil 7.34. BaPtSb için fonon dağılım eğrileri	171
Şekil 7.35. BaPtSb için hesaplanmış fonon DOS grafiği	172
Şekil 7.36. BaPtSb malzemesi için hesaplanmış $\alpha^2(F)\omega-\lambda$ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi	172

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. BaNiSn ₃ -tipi malzemelerin hesaplanan örgü parametreleri, iç parametreler, atomlar arası mesafeler ve hacim modüllerinin daha önceki verilerle kıyaslanması	39
Tablo 3.2. LaPdSi ₃ için titreşim modlarının frekansları (THz biriminde) ve elektron-fonon etkileşim parametrelerinin (λ) gösterimi	53
Tablo 3.3. LaPdSi ₃ bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki mevcut deneysel verilerle karşılaştırılması	54
Tablo 3.4. LaRhSi ₃ için titreşim modlarının frekansları (THz), elektron-fonon etkileşim parametrelerinin (λ) gösterimi	55
Tablo 3.5. LaRhSi ₃ malzemesi için elde edilmiş bazı süperiletkenlik değerleri ve önceki deneysel veriler	57
Tablo 3.6. LaPtSi ₃ için titreşim modlarının frekansları (THz), elektron-fonon etkileşim parametrelerinin (λ) gösterimi	57
Tablo 3.7. LaPtSi ₃ malzemesi için elde edilmiş bazı süperiletkenlik değerleri ve daha önceki mevcut deneysel veriler	60
Tablo 3.8. LaIrSi ₃ malzemesi için titreşim modlarının frekansları (THz), elektron-fonon etkileşim parametrelerinin (λ) gösterimi	61
Tablo 3.9. LaIrSi ₃ malzemesi için elde edilmiş süperiletkenlik parametreleri ve mevcut önceki veriler	62
Tablo 3.10. CaPtSi ₃ için titreşim modlarının frekansları (THz), elektron-fonon etkileşim parametrelerinin (λ) gösterimi	64
Tablo 3.11. CaPtSi ₃ malzemesi için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve daha önceki mevcut deneysel verilerle karşılaştırılması	67
Tablo 3.12. SrPtGe ₃ malzemesi için hesaplanmış bazı süperiletkenlik değerleri ve mevcut önceki deneysel verilerle karşılaştırılması	70

Tablo 4.1. Skutterudite bileşikler için hesaplanmış iç parametreler ve atomlar arası mesafeler	75
Tablo 4.2. Doldurulmuş Skutterudite malzemeler için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri	83
Tablo 5.1. Yapısal parametrelerin ve bağ uzunluklarının SOE'li ve SOE'siz olarak kübik Laves yapıda CaM_2 (M=Ir, Rh) için değerleri ve daha önceki verilerle kıyaslanması	90
Tablo 5.2. CaIr_2 malzemesi için hesaplanmış alan-merkezi fonon SOE'li ve SOE'siz fonon modları, özvektör karakterleri ve aktif ışımların gösterimi (IR:infrared, R:Raman)	97
Tablo 5.3. CaRh_2 malzemesi için hesaplanmış alan-merkezi fonon SOE'li ve SOE'siz fonon modları, özvektör karakterleri ve aktif ışımların gösterimi (IR:infrared, R:Raman)	97
Tablo 5.4. CaIr_2 malzemesi için hesaplanmış süperiletkenlik değerleri ve önceki veriler	101
Tablo 5.5. CaRh_2 malzemesi için hesaplanmış süperiletkenlik değerleri ve önceki verilerle kıyaslanması	102
Tablo 6.1. AuCu_3 tipi bileşikler için hesaplanmış yapısal parametreler ve önceki veriler	107
Tablo 6.2. LaIn_3 malzemesi için hesaplanmış bazı süperiletkenlik özellikleri ve önceki verilerle kıyaslanması	119
Tablo 6.3. LaPb_3 malzemesi için hesaplanmış süperiletkenlik değerleri ve daha önceki sonuçlarla kıyaslanması	123
Tablo 6.4. LaBi_3 malzemesi için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki mevcut verilerle kıyaslanması	124
Tablo 6.5. LaSn_3 için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki verilerle kıyaslanması	127
Tablo 6.6. CaSn_3 için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki verilerle kıyaslanması	129
Tablo 7.1. LaPt_3Si malzemesi için hesaplanmış bazı yapısal özellikler ve önceki verilerle kıyaslanması	134

Tablo 7.2. LaPt ₃ Si malzemesi için hesaplanmış SOE'li ve SOE'siz fonon frekansları(THZ biriminde) ve λ değerleri	138
Tablo 7.3. LaPt ₃ Si malzemesi için hesaplanmış bazı süperiletkenlik değerleri ve önceki verilerle kıyaslanması	140
Tablo 7.4. V ₃ Si bileşiğinde hesaplanmış yapısal parametreler	145
Tablo 7.5. V ₃ Si malzemesi için hesaplanmış bazı süperiletkenlik özellikleri ve önceki verilerle kıyaslanması	153
Tablo 7.6. IrGe bileşiğinin hesaplanmış yapısal parametreleri ve önceki verilerle karşılaştırılması.....	157
Tablo 7.7. IrGe için alan-merkezi fonon modları(THZ biriminden) ve karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametreleri ile aynı modda titreşen atomlar	161
Tablo 7.8. IrGe bileşiğinin hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametrelerinin mevcut önceki verilerle kıyaslanması	164
Tablo 7.9. BaPtSb için hesaplanan yapısal parametreler ve mevcut deneysel verilerle kıyaslanması	167
Tablo 7.10. BaPtSb bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki verilerle kıyaslanması	170

ÖZET

Anahtar kelimeler: Süperiletkenlik, elektron-fonon etkileşimi, fononlar, spin-orbit etkisi

Tez çalışmasında deneysel olarak süperiletken oldukları belirlenmiş farklı kristal yapıya sahip malzemelerin yapısal, elektronik, titreşim ve elektron-fonon etkileşim özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi ile hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda spin-orbit etkisinin bileşiklerin incelenen fiziksel özellikleri üzerinde nasıl bir etki oluşturduğu araştırılmış ve elde edilen veriler tez kapsamında sunulmuştur. Farklı kristal yapılarıdaki bileşiklerin incelemesi sonucunda spin-orbit etkisinin her bir bileşik için farklı etkiler ortaya çıkardığı bulunmuştur. Bu sayede hangi bileşiklerde spin-orbit etkisi önemli, hangilerinde ihmal edilebilir olduğu ayrıntılı biçimde incelenmiştir.

İncelemelerimizde görülmüştür ki Fermi enerji seviyesi geçiş metalinin d-kabuğundan gelen elektronların etkisi altında olan bileşiklerde spin-orbit etkileşimi oldukça büyük önem arz etmektedir. Aynı zamanda merkezi-simetrik olmayan bileşiklerde Rashba tipi spin-orbit etkileşiminin görülmesi gradyan bir elektrik alanın bileşiğinin kristal yapısı içerisinde oluşması nedeniyle spin yoğunluğuna bağlı fonksiyonların önem kazanmasına neden olmaktadır.

INVESTIGATION OF SPIN-ORBIT EFFECT ON SUPERCONDUCTIVITY WITH DENSITY FUNCTIONAL THEORY

SUMMARY

Keywords: Superconductivity, electron-phonon interaction, phonons, spin-orbit interaction

In this study structural, electronic, vibrational and electron-phonon interaction properties of superconducting materials, which are possess different crystal structure, are investigated by using density functional theory. In this calculations the effect of spin-orbit interaction on physical properties for ths materials is investigated and presented. For each different crystal structure, the effect of spin-orbit interaction is thoroughly studied and differentiate if the spin-orbit interaction is important or not.

It is observed that when the materials' Fermi level is dominated with the transverse metals' d-shell, spin-orbit interaction is quite important. At the same time in a noncentrosymmetric material the Rashba type spin-orbit interaction cause a gradient electric field in the crystal and make the spin-dependent functions became important.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1911 senesinde sıvı helyumun 4 K sıcaklığına kadar indirilmesi fizikte ve teknolojide yepyeni bir çağır açılmasına neden olmuştu. Süperiletkenlik fenomeni olarak bilinen, [1] bu olayı keşfeden Kamerlingh Onnes'in ardından süperiletkenlik teorisi 1957'ye kadar mikroskobik boyutta bir teoriye sahip olamadı. 1957'de Bardeen-Cooper-Schrieffer [2;3] tarafından ortaya atılan ve isimlerinin baş harflerinden oluşan BCS teorisi ile süperiletkenliğin "Cooper çifti" adı verilen, aralarında sanal bir fonon alışverişi ile bağlı elektronlar sayesinde oluştuğu öngörüsünde bulunulmuştur. BCS teorisine göre bu çiftler Fermi seviyesine yakın serbest elektronlar tarafından oluşturulmaktadır. Bu elektron çiftleri spin-tekli bir s-dalga durumunu tercih etmekte ve karma bir parite yerine sadece tek durumu tercih eden bir süperiletkenlik örneği göstermektedir. Elementlerin ve alaşımların süperiletkenlik durumlarını açıklamak için Matthias deneysel kuralları [4] uygulanabilir. Bu kurallar aynı zamanda metal olmayan sistemler, ferromanyetler, antiferromanyetler ve çiftlenmemiş elektronlara sahip ender toprak sistemlerinde de süperiletkenlik görülmeyeceğini belirtmiştir [4;5]. İlginç bir şekilde, Referans 3 ve 4'te tersinir simetriye sahip olmayan bir süperiletken bulunamadığı belirlenmiştir. Buna karşılık merkezi-simetrik olmayan (noncentrosymmetric-NC) yapılarda süperiletkenliğin de var olduğu çok geçmeden anlaşılmıştır [6;7].

Her ne kadar kristal yapının çok önemi olmasa da, süperiletkenliğe genelde kübik ve hekzagonal yapılarda daha çok rastlandığı da bir gerçektir. Süperiletkenliğin ilk kuantum mekaniksel teorisi olarak kabul edilen BCS teorisi, ilk ortaya atıldığında 30 K'e kadar süperiletkenliğe geçiş sıcaklığına sahip süperiletkenler için çoğu kuralı açıklamaktaydı [8]. BCS teorisi ile açıklanabilen süperiletkenlik durumlarına "Geleneksel Süperiletkenlik-GS" adı verilmektedir. Buna karşılık, BCS teorisi ile

açıklanamayan süperiletkenlik durumları da mevcuttur. Bunlara ise “Geleneksel Olmayan Süperiletkenlik-GOS” adı verilir.

GOS bileşiklere ilk örnek 1969 senesinde Matthias ve ark. [9] tarafından keşfedilen U_2PtC_2 verilebilir. U_2PtC_2 malzemesi 1,47 K sıcaklığında süperiletkenlik özelliği göstermekte ve önceki süperiletkenlerden farklı olarak f-orbitalinden kaynaklı bir elektron-fonon etkileşimi içermektedir. Aynı şekilde 1975 senesinde bulunan $CeCu_2Si_2$ [10;11] malzemesi de çiftlenmemiş f- orbitali içermekte ve aynen U_2PtC_2 malzemesinde olduğu gibi 0,5 K civarında GOS özellikleri göstermektedir. Her iki malzeme de içerdiği ağır elementler (U ve Ce) nedeniyle ağır-Fermiyon (heavy fermion) özelliği gösteren bileşikler olup yüksek miktarda korelasyona sahiptirler. $CeCu_2Si_2$ malzemesinde elektronların korelasyonu ile orantılı olan elektronik özgül ısı katsayısı 1 J/mol.K^2 değerine kadar çıkmaktadır. Bu da bu bileşikte korelasyonun oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Yine farklı bir GOS gösteren baryum katkılı La_2CuO_4 malzemesi [12] 30 K civarında süperiletkenlik göstererek BCS teorisinden oldukça farklı bir yapı ortaya koymuştur. Bu kısma kadar bahsi geçen her malzemede merkezi simetrik yapı korunmuştur. Buna karşılık merkezi simetrik yapının korunmadığı ve spin-orbit etkileşiminin önemli olduğu yapıların keşfi ile süperiletkenlik yeni bir boyuta taşınmıştır.

NC olarak ilk keşfedilen malzeme $CePt_3Si$ [13] tetragonal yapıda kristallenmekte olup 0.75 K değerinde süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) göstermekteydi. Ağır Fermiyonik özellik gösteren bu malzemede süperiletkenliğin kaynağını incelemek sahip oldukları f-kabukları nedeniyle oldukça güç olmaktadır. Buna karşılık bu tarz malzemelerin sahip oldukları GOS, bilim dünyasının ilgisini üstüne çekmiş ve farklı çalışmalara yol açmıştır. Özellikle NC yapıda kristalleşen malzemeler üzerinde son yıllarda giderek artan bir bilimsel çalışma olduğu görülmektedir [14-74]. Özellikle NC yapıda malzemelerin d-kabuğuna sahip süperiletken bileşikleri teorik olarak incelemeye oldukça müsait özellikler göstermektedir.

Bu tez kapsamında $BaNiSn_3$ -tipi yapıda ($LaPtSi_3$, $LaPdSi_3$, $LaRhSi_3$, $LaIrSi_3$, $SrPtGe_3$ ve $CaPtSi_3$), Skudderudite kristal yapıda ($BaPt_4Ge_{12}$, $SrPt_4Ge_{12}$ ve $ThPt_4Ge_{12}$), kübik

Laves yapıda (CaIr_2 ve CaRh_2), AuCu_3 -tipi yapıda (LaIn_3 , LaPb_3 , LaBi_3 , LaSn_3 ve CaSn_3) ve diğer farklı kristal yapılarda (LaPt_3Si , V_3Si , IrGe ve BaPtSb) süperiletken malzemelerin yapısal, elektronik, titreşim ve süperiletkenlik özellikleri spin-orbit etki (SOE) altında incelenmiş olup SOE'siz durumlarla kıyaslanarak sunulmuştur. Bu bölüm tezin giriş bölümü olarak tez hakkında genel bir bilgi vermektedir. Tezin ikinci bölümünde tez kapsamında kullanılan teorik yöntemler belirtilmiştir. Üçüncü bölümden yedinci bölüme kadar ise incelenen malzemeler için sonuçlar sunulmuş daha önceki verilerle kıyaslamalar yapılmıştır. Sekizinci ve son bölümde ise incelenen bileşiklerin sonuçları genelleştirilerek tartışılmıştır.



BÖLÜM 2. TEORİ

2.1. Süperiletkenlik

Giriş kısmında da belirttiğimiz gibi 1911 senesinde Onnes'in sıvı helyumu bulması [1] ile düşük sıcaklık fiziğinde önemli bir adım atılmış ve yine aynı sene civarında 4 K sıcaklığı civarında öz direncinin bir anda sıfıra düştüğü gözlemlenmiştir. Hâlbuki normal bir metalde sıcaklık değeri sıfıra yaklaştıkça öz direnç değerinde doğrusal bir azalma olması ama asla tam sıfır olmaması beklenen bir durumdur. Onnes'in "süperiletkenlik" adını verdiği bu fenomen ilginç bir şekilde bazı malzemelerde kritik bir sıcaklığın altında elektrik akımının herhangi bir dirence maruz kalmadan malzeme içerisinde hareket etmesini sağlıyor görünüyordu. Onnes sonradan fark ettiği kritik sıcaklığın altında yer alan bir malzeme dışarıdan uygulanan manyetik alanlardan etkilenmekte ve yine kritik bir manyetik alandan sonra eski dirençli durumuna geri dönmekteydi. Bu durumda bir süperiletken olağanüstü olan direnç kaybının yanı sıra iki kritik parametre olan kritik sıcaklık ve kritik manyetik alanla tanımlanabilirdi [75]. 1933 senesine gelindiğinde Meissner ve Oschenfeld kritik sıcaklığın altında süperiletkenlerin mükemmel bir diyamanyetizma göstererek üzerlerine uygulanan tüm dış manyetik alanı dışladığını keşfettiler [76]. Bu mükemmel diyamanyetizma olayına "Meissner etkisi" adı verildi. Her ne kadar Meissner etkisi süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının altında meydana geliyor olsa da bu etkinin direncin kaybolması ile bir ilgisi olmadığı ortaya çıktı. Bir süperiletkende gözlemlenen direnç kaybı ve mükemmel diyamanyetizma fenomenleri birbirlerinden bağımsız iki olay olarak gözlemlenmişti. Bu da süperiletkenliğin nedeninin açıklanması zorunluluğunu ortaya çıkardı. İlk çalışmalar deneysel veya yarı-deneysel modellemelere dayalı olarak bilim dünyasına sunuldu. Bu teorilerden fenomenolojik London teorisi ve Ginzburg-Landau teorileri ile süperiletkenliği mikroskobik olarak ilk defa açıklayan BCS teorisi sırasıyla ayrıntılı bir biçimde bu kısımda sunulmuştur.

2.1.1. London teorisi

Süperiletkenliğin varlığının deneysel olarak gözlemlendiğin direncin yok olması [1] ve mükemmel diyamanyetizma [76] süperiletkenlik üzerine çalışmaların ilgisini çeken temel konular olmuştur. Süperiletkenlik için henüz mikroskobik bir teori mevcut olmadığı zamanlarda elektrodinamik özellikler incelemek için kullanılan London denklemleri;

$$\vec{E} = \frac{m_e}{n_s e^2} \frac{d\vec{J}_s}{dT} \quad (2.1)$$

ve;

$$\vec{\nabla} \times \vec{J}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \vec{B} \quad (2.2)$$

olarak verilmiştir [77-79]. Burada $\vec{E}$ elektrik alan, $\vec{B}$ manyetik alan, $\vec{J}_s$ süperakım yoğunluğu ve n_s süperakışkan yoğunluğu ile orantılı bir sabit olmaktadır. Denklem 2.1, ideal bir süperiletkeni temsil etmektedir. Denklem 2.2 ise Ampere yasasından $\vec{J}_s$ ifadesi çekilerek;

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{\vec{B}}{\lambda_L^2} \quad (2.3)$$

olarak verilir. Burada London giricilik derinliği λ_L^2 ;

$$\lambda_L^2 = \frac{m_e c^2}{4\pi n_s e^2} \quad (2.4)$$

ile hesaplanabilir [77-79]. London ayar alanı olarak adlandırılan ifade ise [77-79];

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad (2.5)$$

olup $\vec{A}$ ifadesi vektör potansiyelini temsil etmektedir. Bu ifadede ayar değişimi;

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \vec{\nabla}_x \quad (2.6)$$

olarak verilir ve London denklemlerinin en genel hali [77-79];

$$\vec{J}_s = -\frac{n_s e^2}{mc} \vec{A} \quad (2.7)$$

olarak ifade edilebilir [77-79].

2.1.2. Ginzburg-Landau teorisi

Süperiletken fenomenolojisinin durum kuramlarından birisi Ginzburg ve Landau tarafından ortaya atılmış olup Ginzburg-Landau teoremi (GLT) [79;80] olarak bilinir. Bu teorinin genişletilmiş şeklinde düzen parametresi $\psi(\vec{r})$ 'yi;

$$\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) = n_s(\vec{r}) \quad (2.8)$$

olarak tanımlayalım [79]. Bu durumda Landau fonksiyoneli için kanonik momentum kinetik momentumla yer değiştirir [78-80];

$$\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \vec{A}. \quad (2.9)$$

$\vec{A}$ parametresi daha önce de belirtildiği gibi vektör potansiyelini temsil etmektedir. Bu durumda manyetik alan yoğunluğunu dâhil ederek elde edeceğimiz fonksiyonel;

$$F[\psi, \vec{A}] = \int d^3r \left[\alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \vec{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{B^2}{8\pi} \right] \quad (2.10)$$

olarak GLT gereğince hesaplanır. Bu serbest enerji fonksiyoneli minimize ederek;

$$\left[\frac{1}{2m^*} \left(\hbar \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + \alpha + \beta |\psi|^2 \right] \psi = 0 \quad (2.11)$$

elde edilir. Bu denklem GLT'nin ilk denklemdir [78-80]. Gauss teoremi ve Ampere yasalarını kullanarak;

$$\vec{J} = \frac{c}{4\pi} \vec{\nabla} \times \vec{B} = i \frac{q\hbar}{2m^*} ([\vec{\nabla} \cdot \psi^*] - \psi^* \vec{\nabla}) \psi + \frac{q^2}{m^*c} |\psi|^2 \vec{A} = 0 \quad (2.12)$$

denklemini elde ederiz. Bu eşitlik de ikinci GLT eşitliği olarak bilinir [78-80].

2.1.3. BCS teorisi

Bu zamana kadar kuantum mekaniksel olarak eksik kalan süperiletkenlik fenomeninin ilk mikroskobik açıklaması 1957 senesinde BCS teorisi olarak Bardeen, Cooper ve Schrieffer tarafından ortaya atılmıştır [2;78;79;81]. BCS teorisine göre Fermi denizinde Fermi seviyesinin hemen üstünde iki adet elektron aralarında çekici bir etkileşim oluşturarak bir çift oluştururlar. Bu bir çift elektrona “Cooper çifti” adı verilir [2;78;79;81]. GS’de bu çiftin oluşmasının temel nedeni elektronlar arasında değiş-tokuşu gerçekleşen bir sanal fonondur. Bu da elektron-fonon etkileşimi ile tanımlanır. BCS teorisi Fermi denizinin bozulmasından sorumlu olan $|k, \uparrow\rangle$ ve $|-k, \downarrow\rangle$ parçacık çiftlerinden oluşan BCS dalga fonksiyonunu tanımlar. Bu iki farklı spine ait olan elektronlar Cooper çiftleri olarak adlandırılırlar ve bu çifti birbirine bağlayan BCS dalga fonksiyonu;

$$|\psi_{BCS}\rangle = \prod_k (u_k + v_k c_{k,\uparrow}^\dagger c_{-k,\downarrow}^\dagger) \quad (2.13)$$

olarak verilir [2;78;79;81]. Normalizasyon şartı olarak $u_k^2 + v_k^2 = 1$ olmalıdır. Cooper çiftlerinin zıt spine sahip olmaları gerektiği bu dalga fonksiyonunun antisimetrik olması gerekliliği ile gösterilmiştir. Sözdeparçacık değişimi için enerji ifadesi ise;

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2} \quad (2.14)$$

ile verilip ϵ_k kimyasal potansiyel vasıtasıyla ölçülmüş bant enerjisi olup Δ_k uyarılmış sistemde k 'ye bağlı bant aralığıdır. S-dalga durumunda Cooper çiftleri tarafından oluşturulan bu tip süperiletkenliğe “s-dalga boşluklu BCS tipi süperiletkenlik” adı verilir. k 'ye bağlı bant aralığının kendi kendini doğrulayan çözümü;

$$\Delta_k = - \sum_{k'} (1 - 2F_{k'}) \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} V_{kk'} \quad (2.15)$$

olup $V_{kk'}$ parametresi k ve k' durumlarındaki elektronlar arasındaki etkileşim matrisidir. $F_{k'}$ Fermi-Dirac fonksiyonu olarak adlandırılıp;

$$F_k = (1 + e^{E_k/k_b T})^{-1} \quad (2.16)$$

şeklindeir. Cooper çiftleri arasındaki çekici etkileşimi tanımlayacak birimsiz elektron-fonon etkileşim parametresi olarak tanımlanır. Bu etkileşimin hesaplanması bir sonraki başlık altında sunulmuştur.

2.1.4. Süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanması

Fonon durum yoğunluğu;

$$g_{(k+q)m;kn}^{qj} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{qj}}} \langle \Phi_{(k+q)m} | \mathbf{e}_{qj} \cdot \vec{\nabla} V^{\text{SCF}}(\mathbf{q}) | \Phi_{kn} \rangle \quad (2.17)$$

şeklinde verilebilir. Burada M atomik kütle ve $\vec{\nabla} V^{\text{SCF}}(\vec{q})$, q dalga vektörlü bir fonondan kaynaklanan atomik yerdeğiştirmeye göre kararlı etkin potansiyelin türevidir.

Elektron-fonon matris elemanları kullanılarak;

$$\gamma_{qj} = 2\pi\omega_{qj} \sum_{knm} \left| g_{(k+q)m;kn}^{qj} \right|^2 \delta(\varepsilon_{kn} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{(k+q)m} - \varepsilon_F) \quad (2.18)$$

eşitliğinden γ_{qj} fonon çizgi genişliği hesaplanabilir. Malzemenin elektron-fonon etkileşimi ise;

$$\lambda_{qj} = \frac{\gamma_{qj}}{\pi N(E_F) \omega_{qj}^2} \quad (2.19)$$

bağıntısından belirlenebilir. Burada $N(E_F)$ Fermi seviyesinde elektronik durum yoğunluğudur. Elektron-fonon etkileşme parametresi ve fonon genişliği hesaplamalarında fonon spektrumlarında görülen beklenmedik durumlar etkili olmaktadır. Elektron-fonon etkileşim parametresini elde edebilmek için izotropik Eliashberg spektral fonksiyonunu kullanmak uygundur [82;83]. Spin-tekli süperiletkenlik için bağlı Eliashberg eşitlikleri;

$$Z_m = 1 + \frac{\pi T}{\omega_m} \sum_{m'} \frac{\omega_{m'}}{\sqrt{\omega_{m'}^2 + \Delta_m^2}} \lambda(\omega_m - \omega_{m'}) \quad (2.20)$$

ve

$$\Delta_m = \frac{\pi T}{Z_m} \sum_{m'} \frac{\Delta(\omega_{m'})}{\sqrt{\omega_{m'}^2 + \Delta_m^2}} \lambda(\omega_m - \omega_{m'} - \mu^*) \quad (2.21)$$

olarak verilir. Z_m kütle renormalizasyon fonksiyonu, Δ_m çift-frekanslı spin-tekli süperiletkenlik fonksiyonu, μ^* Anderson-Morsel Coulomb itme potansiyelini ve λ ise elektron-fonon etkileşmesini ifade etmektedir[84]. Bu iki denklem kullanılarak momentuma bağlı izotropik Eliashberg spektral fonksiyonu $\omega_{\vec{q}j}$ fonon frekansları olmak üzere;

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_F)} \sum_{\vec{q}j} \frac{\gamma_{\vec{q}j}}{\hbar\omega_{\vec{q}j}} \delta(\omega - \omega_{\vec{q}j}) \quad (2.22)$$

eşitliği ile bulunur. Elektron-fonon etkileşim parametresini elde etmek için momentuma bağlı isotropik Eliashberg spektral fonksiyonu kullanılır. Buradan momentuma bağlı ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi λ_{ep} [85;86];

$$\lambda_{ep} = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.23)$$

formülünden elde edilir. Süperiletkenlik çalışmalarında anafikirlerden birisi elektron-fonon etkileşiminin gücünü tayin etmektir. λ_{ep} parametresi hesaplandıktan sonra süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı;

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1,2} \exp\left(-\frac{1,04(1 + \lambda_{ep})}{\lambda_{ep} - \mu^*(1 + 0,62\lambda_{ep})}\right) \quad (2.24)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Bu ifadeye Migdal-Eliashberg yaklaşımı [87] adı verilir. Burada ω_{ln} , logaritmik ortalama fonon frekansı aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$\omega_{ln} = \exp\left(2\lambda_{ep}^{-1} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \ln\omega\right). \quad (2.25)$$

μ^* Coulomb itme sabiti ise özellikle geçiş metalinin baskın olduğu malzemeler için sıradaki denklem ile hesaplanabilir;

$$\mu^* = \frac{0.20 N(E_F)}{(1 + N(E_F))}. \quad (2.26)$$

μ^* parametresinin değeri 0,10 ile 0,16 arasında değişmektedir[81]. Bu parametrelere ek olarak ortalama fonon frekansları;

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int_0^\infty \omega^n \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega}{\int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega} \quad (2.27)$$

formülüyle hesaplanır. Özellikle $\langle \omega^2 \rangle$ değeri oldukça önemlidir çünkü bu değerin büyük olması elektron-fonon etkileşimine negatif katkı yapmaktadır. Bu negatif etki aşağıdaki formülden;

$$\lambda = \frac{\eta}{M \langle \omega^2 \rangle} \quad (2.28)$$

açık bir şekilde görülebilir. BCS teorisinde Cooper çiftlerinin ayrılması için gerekli olan boşluk enerjisi $2\Delta_k$, T_c 'ye aşağıdaki gibi bağlıdır;

$$2\Delta_k = 3.53 k_B T_c. \quad (2.29)$$

Burada k_B , Boltzmann sabitidir. Elektron-fonon etkileşim parametresi, elektronik özgül ısı sığası katsayısının hesaplanmasında kullanılabilir. Elektronik özgül ısı sığası katsayısı(γ) bileşiğin elektronları arasındaki korelasyon büyüklüğünü tanımlayan bir parametre olup;

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) (1 + \lambda + \mu^*). \quad (2.30)$$

eşitliği ile hesaplanabilir.

2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Temeli yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan *ab initio* teorileri, kristallerin yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerini araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin temelleri 1960'lı yıllarda Hohenberg-Kohn [88] ve Kohn-Sham [89] tarafından atılmıştır. Günümüzde

bilgisayar sistemlerinin gelişmesi ve bu sayede bilgisayarların işlemleri çok daha hızlı bir şekilde yapabilmeleri, bu metotların önemini iyice artırmıştır. Şimdiye kadar bu metotlarla yapılan araştırmalar, deneysel sonuçlarla mükemmele varan uyumlar vermiştir. Bununla birlikte deneysel çalışma yapmanın çok zor olduğu kristallerin taban durum özellikleri de bu metotlarla belirlenerek, katıhal fiziğinin ve elektronüğün kullanımına sunulabilir. Şimdi yoğunluk fonksiyonel teorisinin uygulanişından kısaca bahsedelim.

2.2.1. Çok-cisim problemi

Kuantum mekaniğinde katı bir sistemi tanımlanması için çok-cisim (elektron ve çekirdek) dalga fonksiyonunun tanımlanması gerekir. Bu sistemi tanımlamak için ilk önce zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde yola çıkılır;

$$\hat{H}\psi = \hat{E}\psi. \quad (2.31)$$

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

$$\begin{aligned} E_{el}[n] = & - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \\ & + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \end{aligned} \quad (2.32)$$

olarak yazılır. $R = \{R_I, I = 1, 2, \dots, N\}$ olacak şekilde çekirdek koordinatlarını temsil ederken $r = \{r_i, i = 1, 2, \dots, n\}$ elektron koordinatlarını temsil eder. Denklem 2.32'de ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim elektron-elektron arası etkileşimi, üçüncü terim çekirdeğin kinetik enerjisini, dördüncü terim elektron-çekirdek arası potansiyel etkileşimi temsil ederken beşinci terim çekirdek-çekirdek etkileşimini temsil etmektedir. Bu denklemin çözülmesi analitik olarak çok zordur ve bazı yaklaşımların yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

2.2.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Bu yaklaşımda elektronların durumları çekirdeğin hareketinden bağımsız olarak ele alınır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük olduğu için çekirdeklerin kinetik enerjileri ihmal edilebilir bir seviyededir. Bu durumda elektronlar çekirdeklerin oluşturduğu sabit bir potansiyel altında hareket eden yüklü parçacıklar gibi düşünülebilir. Böylece Denklem 2.32’de üçüncü terim ihmal edilirken son terim sabit bir potansiyel halini alır;

$$E_{el}[n] = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + E_{sabit} \quad (2.33)$$

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

2.2.3. Thomas–Fermi yaklaşımı

DFT gereğince n elektronlu bir sistemdeki elektron yoğunluğunu [90;91];

$$\rho(r) = n \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (2.31)$$

olarak tanımlayabiliriz. Toplam elektron sayısı ise;

$$n = \int d^3r \rho(r) \quad (2.31)$$

şeklinde tanımlanabilir. Thomas ve Fermi [92;93] birbirlerinden bağımsız olarak 1927 senesinde kinetik enerjiyi elektronların yoğunluğu $\rho(r)$ cinsinden ifade ettiler. Bu yaklaşımı kullanarak her bir parçacığın kinetik enerjisi parçacık yoğunluğu ρ cinsinden;

$$\epsilon_{kin}(\rho) = C_F \rho^{\frac{2}{3}}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (2.32)$$

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

$$E_{kin} \approx \int d^3r \rho(r) \epsilon_{kin}(\rho) = C_F \int d^3r \rho^{\frac{5}{3}}(r) \quad (2.33)$$

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

2.2.4. Hohenberg-Kohn teoremleri

1964 senesinde Hohenberg ve Kohn [88] iki adet teorem ortaya attılar. İlk teoreme göre elektron yoğunluğu dış potansiyeli belirlemekteydi ve taban durumu için parçacık yoğunluğu $\rho_o(r)$ ile tanımlanmaktaydı. Bu durumda $\rho_o(r)$ ifadesinin verilmesi durumunda taban durum dalga fonksiyonu $\psi_o(r)$ bulunabileceği gibi bu durumun tersi de geçerliydi. Her iki durumda da aynı sonuçlar ortaya çıkmaktadır.

İkinci teoreme göre ise yoğunluğa bağlı genel bir $E(\rho)$ fonksiyoneli tanımlanabilir ve terimleri yine yoğunluğa bağlı olarak yazılabilir. Kesin taban durumu bu tanımlanan fonksiyonelin minimum değerini aldığı yer olarak belirlenir. Bu durumda verilmiş taban durumu yoğunluğu için enerji ifadesi;

$$E_o = \min_{\psi \rightarrow \rho_o} \langle \psi | T_e + V_{dış} + V_H | \psi \rangle \quad (2.33)$$

olur. T_e elektronların kinetik enerjisi, $V_{dış}$ elektronlara etkiyen çekirdekten kaynaklı dış potansiyel enerjiyi tanımlarken V_H Hartree enerjisi olup elektronların Coulomb potansiyel enerji ifadesini tanımlamaktadır.

2.2.5. Kohn-Sham teoremi

Yukarıda sözünü ettiğimiz denklemler Kohn ve Sham'ın önerileriyle 1965 yılında çözüme ulaşmıştır [89]. Bu kısımda Denklem 2.33 ile verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun $\rho_o(r)$ olduğunu kabul edeceğiz. Bu durumda Hohenberg ve Kohn tarafından yazılan enerji ifadesi;

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \iint dr' dr \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{XC}[n] \quad (2.34)$$

şeklini alır. Öncelikle aşağıdaki gibi tanımlanan bir $\rho(r)$ elektron yoğunluğu tanımlayabiliriz;

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(r)|^2. \quad (2.35)$$

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

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{den}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r). \quad (2.36)$$

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

$$\sum_i \varepsilon_i = \sum_i \left[\Phi_i \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{den}(r) \right) \Phi_i \right] = T_0[\rho] + \int dr V_{den}(r) \rho(r). \quad (2.37)$$

Bu durumda denklem 2.34 aşağıdaki şekli alacaktır;

$$E_{el}[\rho] = \sum_j \varepsilon_j + \int dr V_{den}(r) \rho(r) + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int \int dr' dr \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} + E_{XC}[\rho]. \quad (2.38)$$

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

$$V_{den}(r) = V_{dış}(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} = V_{KS}(r) + E_{sabit}. \quad (2.39)$$

Denklemdaki V_{KS} , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilir[89];

$$\begin{aligned} V_{KS}(r) &= V_{dış}(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \\ &= V_{dış}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r). \end{aligned} \quad (2.40)$$

Daha önce de belirttiğimiz gibi V_H “Hartree enerjisi” olarak bilinen enerjidir ve Coulomb potansiyeline eşdeğerdir. Yukarıdaki eşitlikte karşılığı;

$$V_H(r) = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.41)$$

şeklindedir. V_{XC} ifadesi ise;

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.42)$$

olup etkin bir tek elektron değiş-tokuş potansiyelidir. Artık Denklem 2.36 ve denklem 2.35'i sırasıyla, temel hal durumunu temsil edecek şekilde aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \Phi_j(r) = \varepsilon_j \Phi_j(r) \quad (2.43)$$

$$\rho_o(r) = \sum_{j=1}^N |\Phi_j(r)|^2. \quad (2.44)$$

Denklem 2.43'te köşeli parantez içindeki ifade Kohn-Sham hamiltoniyeni ($\hat{H}_{KS}$) olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebilmektedir. Bu yüzden bu denklemlere “kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri” adı verilir [89]. Enerjinin minimum değerini veren $\rho_o(r)$ fonksiyonu bizim aradığımız doğru taban hali yoğunluk fonksiyonu olur.

2.3. Değiş-tokuş-korelasyon Fonksiyonelleri

Yukarıda bahsi geçen eşitliklerin çözülenebilmesi için bir yaklaşım yapma orunluluğu doğmuştur. DFT kapsamında değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonellerini tanımlamak için iki adet şema mevcuttur. Bunlar “Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)” ve “Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA)” olarak adlandırılır.

2.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

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

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int dr \epsilon_{XC}^{homojen}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (2.45)$$

olarak yazılır [94]. $\epsilon_{XC}^{homojen}$ ifadesi $\rho(\vec{r})$ yoğunluğunda etkileşen homojen elektron gazındaki her bir parçacık için değiş-tokuş-korelasyon enerjisini temsil etmektedir. LDA özellikle zayıf şekilde pertürbe olan elektron gazı için ideal bir yaklaşım olarak

karşımıza çıkmaktadır. Özellikle metal karakteristik gösteren bileşikler için ideal bir yaklaşım olsa da bütünleşik enerjiyi ve bulk modülünü daha büyük hesaplarken örgü parametrelerini daha küçük hesaplama eğilimi vardır.

2.3.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)

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

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int f^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.47)$$

sayısal olarak ifade edilmiştir [95-97].

2.3.3. Sözde-potansiyel (pseudopotansiyel) metodu

Çoğu malzemenin tüm fiziksel ve kimyasal özelliklerini sahip oldukları değerlik elektronları ile ifade edebileceğimiz için malzemelerdeki elektronik özellikleri çekirdek(core) ve değerlik elektronları olarak ayırıp sözde-potansiyel metodunu uygulayabiliriz. Bu tip sistemlerde çekirdek elektronlarının birebir etkileşimi yerine sözde-potansiyel ifadesi yazılarak hesaplamalar yapılacaktır. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme “iyon çekirdeği” adı verilir. Böyle bir sistemdeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile iyon çekirdeği elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olsun. Sözde-potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon çekirdeği hiçbir rol oynamaz. Denklem 2.31.'de verilen Schrödinger dalga fonksiyonu ψ ise, değerlik elektronlarından gelen etkisi az olan bir ϕ fonksiyonu ile, iyon çekirdeklerinden kaynaklanan ϕ_c fonksiyonlarının toplamı şeklinde aşağıdaki gibi yazılabilir [98];

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c. \quad (2.48)$$

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

$$\langle \psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (2.49)$$

şeklinde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Sistem için elektronik enerji ifadesini yeniden yazarsak;

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c) |\phi_c \rangle \langle \phi_c | \phi \rangle = \varepsilon \phi \quad (2.50)$$

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

$$(H + V_R)\phi = \varepsilon \phi, \quad (2.51)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon \phi. \quad (2.52)$$

Yukarıdaki ilk denklemde tanımlanan V_R , itici bir potansiyel operatörüdür. İkinci denklemdeki V_{ps} potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar ve onlardan bağımsız olarak Artencik tarafından yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan sözde-potansiyel operatörüdür [98];

$$V_{ps} = V_A + V_R. \quad (2.53)$$

Bu potansiyel itici bir potansiyel olan V_R ile etkin bir potansiyel olan V_A 'nın birbirleriyle yaptıkları etkileşmelerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan V_{ps} potansiyeline zahiri potansiyel ve ϕ 'ye de zahiri dalga fonksiyonu denir.

2.4. Spin-Orbit Etkileşimi

İncelediğimiz malzemelerde SOE'nin katkısının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle yapılan hesaplamalar SOE'li ve SOE'siz olarak yapılmış ve bu iki hesaplama birbirleri ile kıyaslanmıştır. SOE'nin hesaplamalara katılmasında aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır.

Bir malzemenin elektronik yapı üzerinde göreceliliğin etkisini tanımlamak için kullanılacak denklem;

$$m_{\vartheta} = \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{\vartheta^2}{c^2}}} \quad (2.54)$$

olarak verilebilir [99]. m_{ϑ} parametresi ϑ hızı ile hareket eden bir elektronun kütlesini temsil ederken m durgun kütleyi, c ise ışık hızını temsil etmektedir. Bu ifadeden ϑ hızı arttıkça Bohr yarıçapı;

$$a_o = \frac{\hbar^2}{m_{\vartheta} e^2} \quad (2.55)$$

olduğundan a_o değerinin azaldığı görülmektedir. Atomik birim (a.u.) cinsinden hidrojen benzeri bir atomda elektronun hızı $\vartheta = Z(\text{atom numarası})$ olarak alınabilir. Buradan da görülebileceği üzere a_o değeri azaldığında s- ve p- kabuklarında bir küçülme meydana gelirken bu orbitaldeki elektronların çekirdek yüküne çok daha fazla perdeleme meydana getirmesi nedeniyle d- ve f- orbitallerinden bir genişleme görülür. Bu olay göreceliğin nicel etkisi olarak karşımıza çıkmaktadır.

Tek elektronlu bir sistemin göreceli tanımlamasını yapmak için Dirac denkleminin çözümü başlangıç noktası olarak kabul edilebilir [100];

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = (c\alpha p + \beta mc^2)\Psi(\vec{r}, t). \quad (2.56)$$

Buradaki m durgun kütle, c ışık hızı iken α ve β 4x4'lük matris temsilleridir. Pauli matrisleri $\sigma_i (i = x, y, z)$;

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \quad (2.57)$$

olmak üzere $\alpha_i (i = x, y, z)$ ve β matrisleri;

$$a_i = \begin{vmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{vmatrix} \text{ ve } \beta = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \quad (2.58)$$

olarak tanımlanır. Bu Dirac denkleminin çözümleri dört-bileşeni spinörler olup;

$$\Psi(\vec{r}, t) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}, t) \\ \Psi_2(\vec{r}, t) \\ \Psi_3(\vec{r}, t) \\ \Psi_4(\vec{r}, t) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \Psi_A(\vec{r}, t) \\ \Psi_B(\vec{r}, t) \end{vmatrix} \quad (2.59)$$

olarak hesaplanır. $\Psi_A(\vec{r}, t)$ ve $\Psi_B(\vec{r}, t)$, her biri çift-bileşiğe sahip spinörlerdir. Elektronun bir elektromanyetik alanla etkileşmesini bir skaler $\phi(\vec{r})$ ve bir vektörel $\vec{A}(\vec{r})$ potansiyelleri ile tanımlayabiliriz. Bu iki potansiyel standart dönüşüm olan;

$$E \rightarrow E - q\phi(\vec{r}), \vec{p} \rightarrow \vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}) \quad (2.60)$$

ile gösterilirler. İki-bileşenli $\Psi_A(\vec{r}, t)$ ve $\Psi_B(\vec{r}, t)$ cinsinden;

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_A(\vec{r}, t)}{\partial t} = (c\hat{\sigma} \cdot \hat{\pi} \Psi_B(\vec{r}, t) + (mc^2 + q\phi(\vec{r}))\Psi_A(\vec{r}, t). \quad (2.61)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_B(\vec{r}, t)}{\partial t} = (c\hat{\sigma} \cdot \hat{\pi} \Psi_A(\vec{r}, t) - (mc^2 - q\phi(\vec{r}))\Psi_B(\vec{r}, t). \quad (2.62)$$

elde edilir. Burada $\pi = \vec{p} - q\vec{A}(\vec{r})$ olup q negatif elektron yükünü temsil etmektedir.

Dirac denklemini zamandan bağımsız çözümünde $\phi(\vec{r})$ ve $\vec{A}(\vec{r})$ zamandan bağımsız düşünülüp çözüm aranır. Bunun için

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \Psi(\vec{r}) \quad (2.63)$$

şeklinde bir çözüm aranır ve bunun sonucunda;

$$c\hat{\sigma} \cdot \hat{\pi} \Psi_B(\vec{r}) + (mc^2 + q\phi(\vec{r}) - E) \Psi_A(\vec{r}) = 0, \quad (2.64)$$

$$c\hat{\sigma} \cdot \hat{\pi} \Psi_A(\vec{r}) - (E + mc^2 - q\phi(\vec{r})) \Psi_B(\vec{r}) = 0, \quad (2.65)$$

eşitlikleri elde edilir. Düşük v/c limitinde Dirac denkleminin çözümü için;

$$E' = E - mc^2 \quad (2.66)$$

dönüşümü yapıp Denklem 2.65'te yazılır ve Taylor serisine açılırsa;

$$\Psi_B(\vec{r}) = \frac{c\hat{\sigma} \cdot \hat{\pi} \Psi_A(\vec{r})}{E' + 2mc^2 - q\phi(\vec{r})} \approx \frac{1}{2mc} \hat{\sigma} \cdot \hat{\pi} \Psi_A(\vec{r}) \quad (2.67)$$

denklemini elde edilir. Elde edilen bu denklemi 2.64'te yazarsak;

$$\left[\frac{1}{2m} (\hat{\sigma} \cdot \hat{\pi})(\hat{\sigma} \cdot \hat{\pi}) + q\phi(\vec{r}) - E' \right] \Psi_A(\vec{r}) = 0, \quad (2.68)$$

şeklinde bir Pauli denklemi elde ederiz. Pauli denklemini yeniden düzenlemek için;

$$(\hat{\sigma} \cdot \hat{\pi})(\hat{\sigma} \cdot \hat{\pi}) = \hat{\pi}^2 - \hbar q \hat{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}), \quad (2.69)$$

eşitliğini kullanırsak Pauli denklemini;

$$\left[\frac{\hat{\pi}^2}{2m} - \frac{\hbar q}{2m} \hat{\sigma} \cdot \vec{B}(\vec{r}) + q\phi(\vec{r}) - E' \right] \Psi_A(\vec{r}) = 0, \quad (2.70)$$

olarak yazabiliriz. Bu denklem elektronun orbitali hareketinden kaynaklı manyetik momente ek olarak spin açısal momentumundan kaynaklı;

$$\mu = \mu_B \hat{\sigma}, \quad \mu_B = \frac{\hbar q}{2m}, \quad (2.71)$$

şeklinde bir manyetik momente sahip olduğunu gösterir. Burada μ_B parametresi “Bohr manyetonu” olarak tanımlanmıştır. Taylor serisine açtığımız terimleri $(v/c)^2$ ’ye kadar alıp iki-bileşenli spinörler için $\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi$ eşitliğini kullanırsak Hamiltonyen ifadesi;

$$\hat{H} = \hat{H}_{Pauli} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2 q}{8m^2c^2} \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \phi(\vec{r}) + \frac{\hbar q}{4m^2c^2} \hat{\sigma} \cdot [\hat{\pi} \times \vec{\nabla} \phi(\vec{r})] \quad (2.72)$$

olarak elde edilir. İlk terim Pauli Hamiltonyeni, ikinci terim kütle-hız Hamiltonyeni, üçüncü terim Darwin Hamiltonyeniyken dördüncü terim spin-orbit Hamiltonyeni olarak bilinir.

Bir sonraki adım için Dirac denklemini küresel simetrik bir elektronlu sisteminde yazalım;

$$\hat{H}\Psi = (\alpha \hat{p} + \beta mc^2 + q\phi(\vec{r}))\Psi(\vec{r}) = \hat{E}\Psi(\vec{r}). \quad (2.73)$$

Bu ifadeden $\hat{L}$ yörünge açısal momentumu, $\hat{S}$ spin açısal momentumu ve $\hat{J}$ toplam açısal momentum olmak üzere;

$$[\hat{H}, \hat{L}] \neq 0, \quad [\hat{H}, \hat{S}] \neq 0, \quad [\hat{H}, \hat{J}] = 0, \quad \hat{J} = \hat{L} + \hat{S} \quad (2.74)$$

yazılabilir.

Spin-açı fonksiyonları toplam açısal momentumun iki-bileşenli spinör öz durumları olup;

$$\hat{J}^2 \hat{Y}_{l, \frac{1}{2}}^{j, m_j}(\Omega, \sigma) = \hbar^2 j(j+1) \hat{Y}_{l, \frac{1}{2}}^{j, m_j}(\Omega, \sigma) \quad (2.75)$$

$$\hat{J}_z \hat{Y}_{l, \frac{1}{2}}^{j, m_j}(\Omega, \sigma) = \hbar m_j \hat{Y}_{l, \frac{1}{2}}^{j, m_j}(\Omega, \sigma) \quad (2.76)$$

olarak yazılırlar. İki-bileşenli spinörlerle küresel simetrik potansiyelde Dirac denkleminin çözümü ise;

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P(r) \hat{Y}_{l, \frac{1}{2}}^{j, m_j}(\Omega, \sigma) \\ iQ(r) \hat{Y}_{l, \frac{1}{2}}^{j, m_j}(\Omega, \sigma) \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

olur. Çok-cisimli bir sistemde elektromanyetik alan içerisinde spini de dahil ederek etkileşen elektronlar için Hamiltonyeni yazacak olursak ;

$$\hat{H} = \sum_i \left[\frac{\hat{\pi}_i^2}{2m} - \mu_B \hat{\sigma}_i \cdot \vec{B}(\vec{r}_i) + q\phi(\vec{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.78)$$

Bu Hamiltonyeni DFT ile yazmadan önce yapılması gereken bir yaklaşım daha vardır; $\hat{\pi}_i = \vec{p}_i$ olarak ayarlayıp elektron yörünge momentumunun manyetik alanla etkileşmesini eleriz. Burada dikkat edilmesi gereken şey bir dış tek-cisim potansiyeli altında Hamiltonyen 2x2'lik bir matris şeklinde gösterilebilir;

$$V_{dis}^{\sigma, \sigma'}(\vec{r}) = \begin{vmatrix} q\phi(\vec{r}) - \mu_B \vec{B}_z(\vec{r}) & -\mu_B (\vec{B}_x(\vec{r}) - i\vec{B}_y(\vec{r})) \\ -\mu_B (\vec{B}_x(\vec{r}) + i\vec{B}_y(\vec{r})) & q\phi(\vec{r}) + \mu_B \vec{B}_z(\vec{r}) \end{vmatrix}. \quad (2.79)$$

Buradaki temel değişken spine bağlı yoğunluğu olup çok-cisimli Hamiltonyenin temel enerji durumu;

$$n(\vec{r}, \hat{\sigma}, \hat{\sigma}') = N \sum_{\sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_N} \int d^3r_2 \dots d^3r_N \Psi^*(\vec{r}, \hat{\sigma}, \vec{r}_2, \hat{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N, \hat{\sigma}_N) \times \Psi(\vec{r}, \hat{\sigma}, \vec{r}_2, \hat{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N, \hat{\sigma}_N) \quad (2.80)$$

şeklinde spine bağlı yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazılabilir. Ne yazık ki $V_{dış}^{\sigma, \sigma'}(\vec{r})$ potansiyeli spine bağlı yoğunluk ile kesin olarak tayin edilemez.

Kohn-Sham denklemleri yardımı ile çok-cisimli bir sistemin spine bağlı yoğunluk değerlerini, birbiri ile etkileşmeyen bir elektron gazı sistemi ile çözümleyebiliriz. Bu sistemin dalga fonksiyonları tek-elektron dalga-fonksiyonlarının iki-bileşenli spinörlerinin Slater determinantıdır. Bu durumda böyle bir sistemin spine bağlı yoğunluğu;

$$n(\vec{r}, \hat{\sigma}, \hat{\sigma}') = \sum_i \Psi_i^*(\vec{r}, \hat{\sigma}) \cdot \Psi_i(\vec{r}, \hat{\sigma}) \quad (2.81)$$

olur. Bundan sonra kullanacağımız atomik birimler cinsinden kinetik enerji ise;

$$\hat{T}_o = \sum_{i, \sigma} \left\langle \Psi_{i, \sigma}^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_{i, \sigma} \right\rangle \quad (2.82)$$

olarak verilir. Elektronlarla dış potansiyel enerjinin etkileşiminden doğan enerji değeri ifadesi aşağıdaki gibidir;

$$E_{dış} = \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r V_{dış}^{\sigma, \sigma'}(\vec{r}) n(\vec{r}, \hat{\sigma}, \hat{\sigma}'). \quad (2.83)$$

Yük yoğunluğu cinsinden Coulomb potansiyel enerjisi;

$$n(\vec{r}) = \sum_{i, \sigma} \Psi_i^*(\vec{r}, \hat{\sigma}) \cdot \Psi_i(\vec{r}, \hat{\sigma}) = \sum_{i, \sigma} n(\vec{r}, \hat{\sigma}, \hat{\sigma}'). \quad (2.84)$$

$$E_H = \frac{1}{2} \int d^3r \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.85)$$

Toplam olarak yazılan enerji bilinmeyen değiş-tokuş-korelasyon (E_{XC}) kısmıyla birlikte;

$$E_{Toplam} = T_o + E_{dış} + E_H + E_{XC}[n(\vec{r}, \hat{\sigma}, \hat{\sigma}')] \quad (2.86)$$

şeklini alır. Doğrudan olmayan manyetizasyonun etkileşmeyen elektron gazı için yazımı;

$$\vec{m}(\vec{r}) = \mu_B \sum_{i, \sigma_1, \sigma_2} \Psi_i^*(\vec{r}, \hat{\sigma}_1) \hat{\sigma}^{\sigma_1, \sigma_2} \Psi_i(\vec{r}, \hat{\sigma}_2) = \mu_B \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \hat{\sigma}^{\sigma_1, \sigma_2} n(\vec{r}, \hat{\sigma}, \hat{\sigma}') \quad (2.87)$$

olur. Manyetizasyon yoğunluğunun üç bileşenini de açık şekilde yazabiliriz;

$$\vec{m}_x(\vec{r}) = \mu_B \sum_i [\Psi_i^*(\vec{r}, \uparrow) \Psi_i(\vec{r}, \downarrow) + \Psi_i^*(\vec{r}, \downarrow) \Psi_i(\vec{r}, \uparrow)] \quad (2.88)$$

$$\vec{m}_y(\vec{r}) = -i\mu_B \sum_i [\Psi_i^*(\vec{r}, \uparrow) \Psi_i(\vec{r}, \downarrow) - \Psi_i^*(\vec{r}, \downarrow) \Psi_i(\vec{r}, \uparrow)] \quad (2.89)$$

$$\vec{m}_z(\vec{r}) = \mu_B \sum_i [|\Psi_i(\vec{r}, \uparrow)|^2 - |\Psi_i(\vec{r}, \downarrow)|^2] \quad (2.90)$$

Toplam enerji fonksiyoneli minimum yapıp tek-elektron dalga fonksiyonunu ortogonalleştirerek;

$$\sum_{\sigma} \langle \Psi_{i, \sigma} | \Psi_{j, \sigma} \rangle = \delta_{ij} \quad (2.91)$$

denkleminde;

$$\frac{\partial E_{Toplam}}{\partial \Psi_i^*(\vec{r}, \sigma)} = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}, \sigma) \quad (2.92)$$

eşitliği elde edilir. Bu denklem daha açık olarak;

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}, \sigma) + \sum_{\sigma'} V_{dis}^{\sigma, \sigma'}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}, \sigma') + V_H(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}, \sigma) + \frac{\partial E_{XC}}{\partial n} \Psi_i(\vec{r}, \sigma) \\ + \mu_B \sum_{\sigma, \sigma'} \frac{\partial E_{XC}}{\partial m_\alpha} \sigma_\alpha^{\sigma, \sigma'} \Psi_i(\vec{r}, \sigma') = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}, \sigma) \end{aligned} \quad (2.93)$$

şeklinde yazılabilir. Yazımı daha da kısaltmak için değiş tokuş-korelasyon potansiyeli V_{XC} ve manyetik alanı B_{XC} ;

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial n}, \quad B_{XC, \alpha}(\vec{r}) = -\frac{\partial E_{XC}}{\partial m_\alpha} = -\frac{\partial E_{XC}}{\partial |m|} \frac{m_\alpha}{|m|} \quad (2.94)$$

olarak yazılabilir ve spine bağlı kendi kendini doğrulayan bir yerel yoğunluk tanımlanır;

$$V_{yrel}^{\sigma, \sigma'}(\vec{r}) = V_{dis}^{\sigma, \sigma'}(\vec{r}) + [V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})] \delta^{\sigma, \sigma'} - \mu_B \sum_{\alpha} B_{XC, \alpha}(\vec{r}) \sigma_\alpha^{\sigma, \sigma'}. \quad (2.95)$$

Bu denklemlerden elde edilen eşitlik ise aşağıdaki gibidir;

$$\sum_{\sigma'} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \delta^{\sigma, \sigma'} + V_{yrel}^{\sigma, \sigma'}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}, \sigma') = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}, \sigma) \quad (2.96)$$

Yerel spin-yoğunluğu yaklaşımında tüm elektronların spin oryantasyonları z eksenine boyunca yerleştirilmiştir. Bu durumda spin-yukarı ve spin-aşağı olmak üzere iki elektronumuz mevcuttur. Spinörler de;

$$\Psi_i(\vec{r}) = \begin{vmatrix} \Psi_i(\vec{r}, \uparrow) \\ 0 \end{vmatrix}, \quad \Psi_j(\vec{r}) = \begin{vmatrix} 0 \\ \Psi_j(\vec{r}, \downarrow) \end{vmatrix} \quad (2.97)$$

olurlar. Manyetizasyon yoğunlukları hesaplandığında $m_x = m_y = 0$ olarak bulunurken;

$$m_z(\vec{r}) = \mu_B \left[\sum_i^{N_\uparrow} |\Psi_i(\vec{r}, \uparrow)|^2 - \sum_i^{N_\downarrow} |\Psi_i(\vec{r}, \downarrow)|^2 \right] \quad (2.98)$$

olur. Burada $N_\uparrow$ spin-yukarı elektron sayısı iken $N_\downarrow$ spin-aşağı elektron sayısını temsil etmektedir. $\vec{B}_{XC}$ 'nin tanımından aynı zamanda $\vec{B}_{XC,x} = \vec{B}_{XC,y} = 0$ olarak bulunur. Bu durumda $\Psi_i(\vec{r}, \uparrow)$ ve $\Psi_i(\vec{r}, \downarrow)$ aynı spinörün bileşenleri olmaktan çıkıp farklı durumları temsil eden iki farklı dalga fonksiyonu olarak karşımıza çıkarlar. Bu iki dalga fonksiyonunu artık $\Psi_{i,\uparrow}(\vec{r})$ ve $\Psi_{i,\downarrow}(\vec{r})$ ile gösterelim. Bu durumda spin-yukarı elektronlar için;

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{dış}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) - \mu_B B_{XC,\alpha}(\vec{r}) \right] \Psi_{i,\uparrow}(\vec{r}) = \varepsilon_{i,\uparrow} \Psi_{i,\uparrow}(\vec{r}) \quad (2.99)$$

ve spin-aşağı elektronlar için;

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{dış}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) + \mu_B B_{XC,\alpha}(\vec{r}) \right] \Psi_{i,\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_{i,\downarrow} \Psi_{i,\downarrow}(\vec{r}) \quad (2.100)$$

denklemleri elde edilir. Yerel spin-yoğunluğu yaklaşımı ile;

$$n(\vec{r}) = n_\uparrow(\vec{r}) + n_\downarrow(\vec{r}), \quad m_z(\vec{r}) = \mu_B (n_\uparrow(\vec{r}) - n_\downarrow(\vec{r})) \quad (2.101)$$

veya eşdeğer olarak;

$$n_\uparrow(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left(n(\vec{r}) + \frac{m_z(\vec{r})}{\mu_B} \right), \quad n_\downarrow(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left(n(\vec{r}) - \frac{m_z(\vec{r})}{\mu_B} \right) \quad (2.102)$$

yazılabilir. Bu durumda bir önceki iki denklem ile spin-yoğunluk yaklaşımı şu şekilde benzerlik gösterir;

$$V_{XC}(\vec{r}) - \mu_B B_{XC,z}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial n_{\uparrow}}, \quad V_{XC}(\vec{r}) + \mu_B B_{XC,z}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial n_{\downarrow}}. \quad (2.103)$$

Yukarıdaki formalizmi gerçek bir malzemeye uygulamak için bir dış potansiyel olarak sözde potansiyel kullanırız. Genel olarak herhangi bir dış manyetik alan uygulanmaz ve $V_{yerel}^{\sigma,\sigma'}$ spin indekslerine diagonal yer alır. Buna karşılık uygulanacak olan sözdepotansiyelde hem yerel hem de yerel olmayan kısımlar mevcuttur. Lokal olmayan kısım yörünge açısal momentumuna eklenen parçalar vasıtasıyla tekrar yazılabilir;

$$V_{NL} = \sum_I \sum_{l,m_l} E_l^I |\beta_l^I Y_{l,m_l}^I\rangle \langle \beta_l^I Y_{l,m_l}^I|. \quad (2.104)$$

Bu sözdepotansiyel skaler rölativistik etkiler göz önünde bulundurularak oluşturulabilirken spin-orbit etkileşimini tanımlayamaz. Eğer sözde potansiyel Dirac denkleminin geniş çözümünden yola çıkarak oluşturulmaya başlanırsa her bir yörünge açısal momentumu l ve toplam açısal momentum j değerleri için parçacık sabitleri $\beta_{l,j}$ ve sözdepotansiyel sabitleri $E_{l,j}$ elde edilecektir. İyi tanımlanmış toplam açısal momentumu parçacık durumlarına uygulayabilmek için spin-açısal fonksiyonlara ihtiyaç duyulur;

$$V_{NL} = \sum_I \sum_{l,j,m_j} E_{l,j}^I \left| \beta_{l,j}^I Y_{l,\frac{1}{2}}^{I,j,m_j} \right\rangle \left\langle \beta_{l,j}^I Y_{l,\frac{1}{2}}^{I,j,m_j} \right|. \quad (2.105)$$

Buradan da görülebileceği gibi V_{NL} spin indeklerini de içeren 2x2'lik bir matris şeklindedir. Bu sözdepotansiyel hem skaler rölativistik hem de spin-orbit etkileşimi etkilerini içermektedir. Spin-açısal fonksiyonlar ise sırasıyla $j = l + \frac{1}{2}$ ve $j = l - \frac{1}{2}$ için;

$$Y_{l, \frac{1}{2}}^{l, j, m_j} = \begin{vmatrix} \left(\frac{l+m+1}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} & \hat{Y}_{l, m} \\ \left(\frac{l-m}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} & \hat{Y}_{l, m+1} \end{vmatrix}, \quad Y_{l, \frac{1}{2}}^{l, j, m_j} = \begin{vmatrix} \left(\frac{l-m+1}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} & \hat{Y}_{l, m-1} \\ -\left(\frac{l-m}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} & \hat{Y}_{l, m} \end{vmatrix}. \quad (2.106)$$

şeklinde yazılır. İlk terim için $m = m_j - \frac{1}{2}$ ve ikinci terim için $m = m_j + \frac{1}{2}$ 'dir. Yukarıdaki eşitlikleri özetleyecek şekilde $\alpha_{m_j}^{\sigma, l, j}$ Clebsch-Gordon katsayılarını ve $U_{m_j, m'}^{\sigma, l, j}$ şeklinde bir birim matris kullanırsak;

$$Y_{l, \frac{1}{2}}^{l, j, m_j} = \alpha_{m_j}^{\sigma, l, j} \sum_{l, j, m_j} U_{m_j, m'}^{\sigma, l, j} Y_{l, m'} \quad (2.107)$$

şeklinde uygun bir küresel harmonik oluşturabiliriz. Bu ifadeyi yerel olmayan sözde potansiyelde kullanarak [101];

$$V_{NL}^{\sigma, \sigma'} = \sum_I \sum_{l, j, m, m'} E_{l, j, m, m'}^{I, \sigma, \sigma'} |\beta_{l, j}^I Y_{l, m}^I\rangle \langle \beta_{l, j}^I Y_{l, m'}^I|. \quad (2.108)$$

ifadesini elde ederiz. Burada $-l < m < l$ ve $-l < m' < l$ olarak sınırlandırılır. Bu şekilde yerel olmayan sözdepotansiyelin katsayıları artık spine bağlı olup spin-orbit enerji ifadesini de içermektedir;

$$E_{l, j, m, m'}^{I, \sigma, \sigma'} = E_{l, j}^I \sum_{m_j=-j}^j \alpha_{m_j}^{\sigma, l, j} U_{m_j, m}^{\sigma, l, j} \cdot \alpha_{m_j}^{\sigma', l, j} U_{m_j, m'}^{*, \sigma, l, j}. \quad (2.109)$$

Bu şekilde spin-orbit etkileşimi tam-rölativistik sözde potansiyeller sayesinde incelenerek yapmış olduğumuz hesaplamalara dâhil edilecek ve skaler-rölativistik sözde potansiyeller ile yapılmış hesaplamalarla kıyaslanarak sunulacaktır.

2.5. Örgü Sabitleri ve Hacim Modülünün Belirlenmesi

Bir kristalin toplam enerjisinin bulunması oldukça önemlidir. Çünkü toplam enerjinin bulunması ile materyalin fiziksel özelliklerinin tayini mümkün olur. Toplam enerjiyi hesaplamak için denge durumundaki örgü sabitlerinin tayin edilmesi gerekir. Örgü sabitlerinin belirlenebilmesi için öncelikle kristalin yapısı bilinmelidir. Bu kristal yapıda denge durumu örgü sabitlerini belirlemek için Denklem 2.109'da verilen enerji ifadesi kullanılarak farklı hacim değerlerine karşılık gelen enerjiler hesaplanır. Elde edilen sonuçlardan yararlanılarak, enerji-hacim grafiği çizilir. Bu grafikte enerjinin minimum olduğu yerde hacmin değeri belirlenir. Toplam enerji ve denge durumundaki örgü sabiti bulunduktan sonra aşağıda verilen Murnaghan eşitliklerinden [102];

$$P = \frac{B_0}{B_0'} \left[\left(\frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (2.110)$$

$$E = \frac{\Omega_0 B_0}{B_0'} \left[\frac{1}{B_0' - 1} \left(\frac{\Omega}{\Omega_0} \right)^{B_0' - 1} + \frac{\Omega}{\Omega_0} \right] - \frac{\Omega_0 B_0}{B_0' - 1} + E(\Omega_0) \quad (2.111)$$

hacim modülü (B_0) ve onun basınca göre birinci türevi (B') hesaplanacaktır.

2.6. *Ab initio* Örgü Dinamiği Teorisi

Bu metotta kristaldeki elektron-iyon potansiyeli atomik yerdeğiştirmelere bağlı olan bir $\lambda=(\lambda_i)$ parametresi cinsinden ifade edilebilir [98]. Böylece elektronların temel hal enerjisinin bu parametreye göre türevi;

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (2.112)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada $n_\lambda(r)$ elektron yoğunluk dağılımını ifade eder. Kullandığımız λ parametreleri, $u_{ai}(R)$ ile ifade edilirse, sistemin kuvvet sabiti, atomik ve elektronik kuvvet sabitlerinin toplamı şeklinde aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} = \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{iyon}}(R - R') + \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{elektron}}(R - R'). \quad (2.113)$$

İyonik kuvvet sabitleri aşağıda belirtilen iyonik enerjinin, yerdeğiştirmeye göre ikinci türevinden hesaplanabilir;

$$E_{\text{iyon-iyon}} = \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|}. \quad (2.114)$$

Elektronik kuvvet sabitleri ise iyon-elektron etkileşiminden oluşan potansiyellerle kısaca aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{elektron}}(R - R') \\ = \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)} \frac{\partial V_{\text{iyon}}(r)}{\partial u_{\beta j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{\text{iyon}}(r)}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \right) dr. \end{aligned} \quad (2.115)$$

Toplam kuvvet sabiti aşağıdaki gibi bir hareket denkleminde yerine konularak, hem iyonların titreşim vektörleri hem de titreşim enerjileri hesaplanır;

$$M_i \ddot{u}_i(R) = - \sum_{R', j} \Phi_{\alpha \beta}^{\text{iyon+elektron}} u_{\beta}(R'). \quad (2.116)$$

BÖLÜM 3. BaNiSn₃-TİPİ MALZEMELER

3.1. Genel Bilgi

BaNiSn₃ tipi malzemeler NC özellikleri nedeniyle tersinir bir simetriye sahip olmayıp simetrinin kırınımı ile aynı yönde değişken bir elektrik alan içermektedirler. Bu elektrik alanının oluşmasının sebebi yüklerin kristal yapı içerisinde simetrinin kırıldığı doğrultuda homojen olarak dağılmamasıdır. Bu da elektronik bant yapılarında “Rashba tipi” olarak adlandırılan “Antisimetrik Spin-Orbit Etki-ASOE” özelliğini ortaya çıkarmaktadır. Bu etki çift dejenere bantların Brillouin bölgesi içerisinde simetrinin kırıldığı yöne dik olan yönlerde spin-yukarı ve spin-aşağı elektronlarının birbirinden ayrılmasına neden olmaktadır. Bu özellik ilginç bir şekilde aralarında sanal bir fonon etkileşimi bulunan GS yerine, Fermi seviyesi civarında ASOE nedeniyle oluşmuş, aralarında spin-etkileşimi bulunan Cooper çiftleri oluşturmakta, bu da GOS özelliğinin bu tip malzemelerde görülmesine neden olmaktadır. Özellikle ağır fermiyon özelliği gösteren malzemelerde bu özellik görülmektedir.

İncelenecek olan BaNiSn₃ kristal yapısı BaAl₄ kristal yapısının bir türevidir. Bu kristal yapının diğer türevleri ise ThCr₂Si₂ ve CaBe₂Ge₂ kristal yapılarıdır. Bu tip kristal yapılarda kristalleşen malzemelerin süperiletkenlik özelliği göstermesi bu malzemeler üzerine ilgiyi gün geçtikçe arttırmıştır. ThCr₂Si₂ ve CaBe₂Ge₂ kristal yapılarından farklı olarak BaNiSn₃ kristal yapısı tersinir simetriye sahip değildir. Alışageldik süperiletkenlerde kristal yapının tersinir simetrisi Cooper çiftlerinin biçimlenmesinde etkin rol oynar. Bu nedenle BaNiSn₃ tipi c-ekseni boyunca tersinir simetrisi olmayan materyallerde süperiletkenliğin incelenmesi hem deneysel açıdan hem de teorik açıdan oldukça ilgi çekici ve güncel bir konudur. CeTSi₃ (T= Co,Ru,Rh,Pd,Os,İr ve Pt) ve CeTGe₃ (T=Fe,Co,Rh ve Ir) malzemeleri BaNiSn₃ kristal yapıya sahiptirler. Bunların içinde CeRhSi₃, CeIrSi₃, CeCoGe₃ ve CeIrGe₃ basınç altında süperiletkenlik

özellikleri göstermektedir. 2004 yılında tersinir simetriye sahip olmayan CePt_3Si malzemesinin de süperiletkenlik özellik gösterdiği deneysel olarak bulundu [103]. Bu malzeme için süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı 0,5 K ile 0,75 K arasındaydı. Fakat Seryum içeren bu süperiletkenlerin büyük bir kısmı antiferromanyetik ve sadece basınç altında süperiletkenlik göstermekteydi. Son yıllarda Seryum içermeyen ve atmosfer basıncında süperiletkenlik özelliği gösteren BaNiSn_3 kristal yapılı malzemeler bulundu. Bu süperiletkenler BaPtSi_3 [104], CaIrSi_3 [105-108], CaPtSi_3 [105;108], SrAuSi_3 [109] ve LaPtSi_3 [110;111] malzemeleridir.

1984 yılında Lejay ve arkadaşları BaNiSn_3 -tipi kristal yapıdaki LaIrSi_3 , LaRhSi_3 malzemelerinin 1,9 K ile 2,7 K arasında süperiletkenlik özelliği gösterdiklerini deneysel olarak kanıtladı [112]. Günümüzde de La içeren BaNiSn_3 yapıdaki malzemeler üstüne deneysel ilgi devam etmektedir. Bunun nedeni hem yüzey merkezli kübik kristal yapıda (fcc) hem de çift hekzagonal sıkı-paket (dhcp) yapıda kristalleşen lantanyumun her iki fazının da süperiletken olmasıdır [113;114]. LaPdSi_3 üzerine yapılan ısı ölçümleri bu materyalin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının 2,6 K olduğunu gösterdi [115]. 2007 yılında LaIrSi_3 'ün manyetik ve süperiletkenlik özellikleri deneysel olarak Okuda ve arkadaşları tarafından incelendi [116]. 2008 yılında LaRhSi_3 süperiletkeninin elektronik özellikleri deneysel olarak incelendi [117]. Anand ve arkadaşları müon spektroskopisi kullanarak LaRhSi_3 materyalinin süperiletkenlik sıcaklığını 2,16 K olarak buldu [118]. 2014 yılında ısı sığası ölçümleri ile LaIrSi_3 süperiletkeninin fiziksel özellikleri incelendi [119]. 2014 yılında LaPdSi_3 ve LaPtSi_3 malzemeleri üzerine yapılan ısı sığası ölçümleri bu malzemelerin sırası ile 2,65 K ve 1,2 K'de süperiletken olduklarını gösterdi [111]. 2014 Aralık'ta yaptığımız çalışmalar sonucunda LaIrSi_3 , LaPtSi_3 , LaPdSi_3 materyalleri için herhangi bir teorik çalışmaya rastlanmamıştır. Fakat LaRhSi_3 'ün elektronik yapısının 2008 yılında yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ile çalışıldığı tespit edilmiştir [117]. Süperiletkenlikte elektronların oynadığı rolden dolayı bu malzemelerin elektronik özelliklerinin teorik olarak detaylı bir şekilde incelenmesi gereklidir.

2011 yılında BaNiSn_3 kristal yapıya sahip olan yeni süperiletken malzemeler keşfedildi [105]. Bu süperiletkenler CaIrSi_3 ($T_c=3,6$ K) ve CaPtSi_3 ($T_c=2,3$ K)

malzemeleridir. 2013 yılında CaIrSi_3 materyalindeki süperiletkenlik de deneysel olarak incelendi [107]. Bu çalışmada bu materyalin elektronik durum yoğunluğu x-ışınları fotoemisyon spektroskopisi ile incelendi. 2014 yılında CaIrSi_3 ve CaPtSi_3 malzemelerinin süperiletkenlik özellikleri müon spektroskopisi ile incelenerek daha önceki deneysel çalışmalara destek olundu [108]. Bu malzemelerde süperiletkenliğin bulunması bazı teorik çalışmaların yapılmasına vesile olmuştur. 2010 yılında Bannikov ve arkadaşları genelleştirilmiş gradyan yaklaşımını kullanarak CaIrSi_3 ve CaPtSi_3 malzemelerinin elektronik özelliklerini inceledi [120]. Bu malzemelerin elektronik özellikleri Kaczowski ve Jeziersky tarafından da hem yerel yoğunluk yaklaşımı hem de genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanılarak incelendi [115]. Eguchi ve arkadaşları da yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak CaIrSi_3 materyalinin elektronik yapısını ve elektronik durum yoğunluğunu hesapladılar [107].

2014 yılında Isobe ve arkadaşları SrAuSi_3 materyalinin 1,54 K'de süperiletkenlik özelliği gösterdiğini deneysel olarak buldular [109]. Ayrıca bu çalışmada bu süperiletkenin elektronik bant yapısı ve elektronik durum yoğunluğu GGA kullanılarak teorik olarak da incelendi. Altın içeren bu malzemede süperiletkenlik özelliği gözlemlenmesi ilgi çekicidir çünkü iyi iletkenler süperiletkenlik özelliği göstermezler.

Sonuç olarak bu literatür araştırması göstermiştir ki BaNiSn_3 tipi kristal yapıdaki malzemeler süperiletkenlik özelliklerinden dolayı 1980'lerden günümüze kadar güncelliğini korumuştur. Fakat teorik çalışmalar deneysel çalışmaların yanında kısıtlı kalmıştır. Ayrıca incelenecek olan LaPtSi_3 , LaPdSi_3 , LaRhSi_3 , LaIrSi_3 , SrAuSi_3 , CaIrSi_3 ve CaPtSi_3 malzemelerinin hiçbirinde elektron-fonon etkileşim özellikleri Migdal-Eliashberg teorisi kullanılarak incelenmemiştir. Bu teori daha önce de belirttiğimiz gibi hem elektronlardan hem de fononlardan gelen katkıyı içerdiğinden elektron-fonon etkileşim parametresini elde etmek için en sağlıklı metottur. Yaptığımız çalışmada bu materyaller üzerine ne teorik ne de deneysel fonon çalışmasına rastlanmamıştır. Cooper çiftlerinin oluşumunda bir aktör elektron ise diğer aktör ise fonondur. Bu yüzden hangi fonon modlarının süperiletkenliğe sebep olduğunun belirlenmesi için fonon çalışmaları olmazsa olmazdır. Bu malzemelerde

süperiletkenliğin kaynağının belirlenmesi için yapısal, elektronik, fonon ve elektron-fonon etkileşimi özelliklerinin incelenmesi temel ihtiyaçtır. Tezin bu kısmında LaPtSi₃, LaPdSi₃, LaRhSi₃, LaIrSi₃, SrPtGe₃ ve CaPtSi₃ kristallerinin yapısal, elektronik, titreşim özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak detaylı bir şekilde incelenmiş ve bu malzemelerde süperiletkenliğin kaynağı elektronik ve titreşim özellikler yardımı ile detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Ayrıca elde edilen teorik çalışma sonuçları daha önceki deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

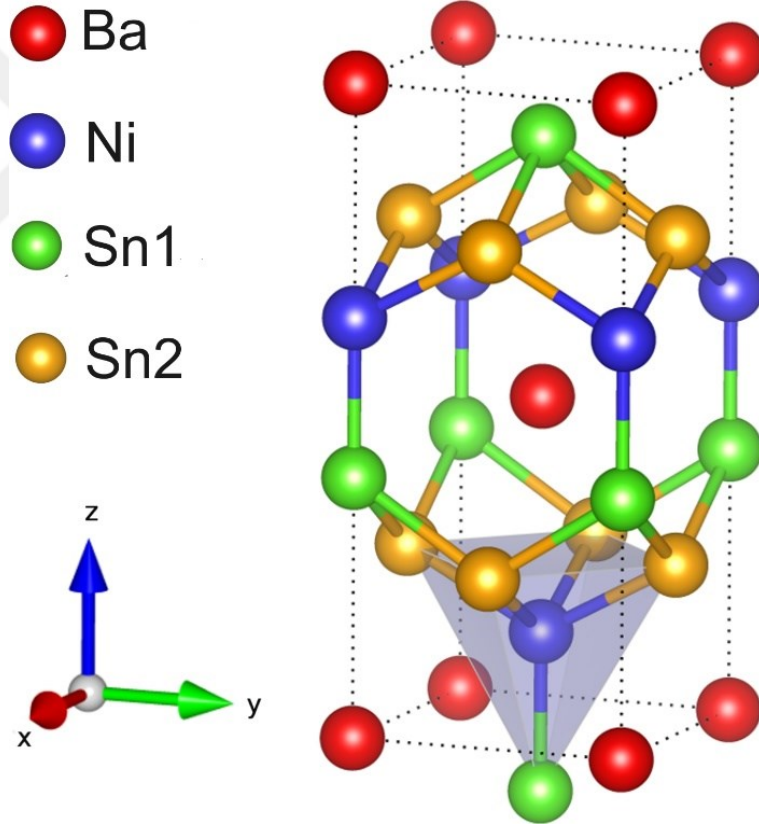
3.2. Yöntem

Hesaplamalarımızda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak kodlanmış Quantum Espresso [121;122] programı kullanılmıştır. Bileşiklerin hesaplamalarında GGA şeması ile Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [123] tarafından parametrize edilmiş ultrasoft pseudopotansiyeller kullanılmıştır. SOE'li ve SOE'siz hesaplamalarda Lantanyum atomu için skalar-rölativistik pseudopotansiyeller kullanılırken diğer tüm elementler için SOE'siz hesaplamalarda skalar-rölativistik pseudopotansiyeller; SOE'li hesaplamalarda ise tam-rölativistik pseudopotansiyeller kullanılmıştır. Dalga fonksiyonları için ayırma enerjisi 60 Ry seçilirken yük yoğunluğu için bu değer 600 Ry olarak seçilmiştir. Toplam enerji hesaplamalarında $(8 \times 8 \times 8) \vec{k}$ – noktası kafesi kullanılmıştır. Elektronik özelliklerin hesaplanmasında ise bileşikler için $(24 \times 24 \times 24) \vec{k}$ – noktası kafesi kullanılmıştır. Hesaplamalar indirgenemez Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack [124] şeması yardımıyla $\vec{k}$ – noktalarına ayrılmış ve enerji ifadeleri kendi kendini doğrulayan Kohn-Sham [89] denklemleri yardımıyla elde edilmiştir.

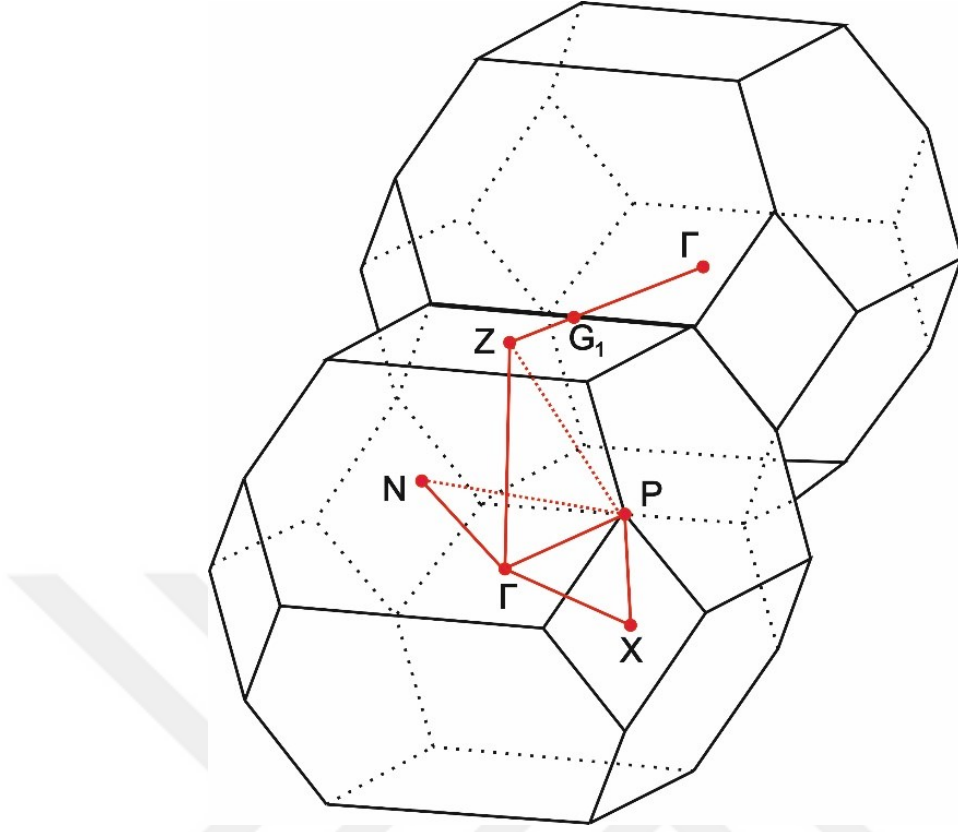
Örgü titreşim hesaplamaları için Doğrusal Tepki Yaklaşımı kapsamında Yoğunluk Fonksiyonel Tedirgeme Teorisi kullanılmıştır [121;122]. Fonon hesaplamaları için indirgenmiş Brillouin bölgesinde $(8 \times 8 \times 8) \vec{k}$ – noktası kafesi kullanılırken dinamik matrislerin hesaplanmasında $(4 \times 4 \times 4) \vec{q}$ – noktası kafesi kullanılmıştır. Elde edilen dinamik matrisler Fourier dönüşümü ile gerçek uzaya aktarılmış ve istenilen $\vec{q}$ – noktasında fonon modları incelenecek şekle dönüştürülmüştür. Elde edilen sonuçlar Migdal-Eliashberg [125;126] yaklaşımı kullanılarak süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

3.3. Yapısal Sonuçlar

Ba_{Ni}Sn₃-tipi malzemeler “Cisim Merkezli Tetragonal-BCT” yapıda kristalleşirler. BCT yapıda I4mm (no:107) uzay grubuna sahip olan malzemelerin gelenekel birim hücresi Şekil 3.1.’de, indirgenmiş Brillouin bölgesi ise Şekil 3.2.’de görülmektedir. Ba_{Ni}Sn₃-tipi ATX₃ (A=La, Ca ve Sr) bileşiklerinde birim hücredeki dört adet eşdeğer olmayan kristal konum belirlenmiştir. Bu konumların atomik pozisyonları A(2a) (0,0,0), T(2a) (0,0,z_T), X1 (2a) (0,0,z_{X1}), X2 (4b) (0,1/2,z_{X2}), (1/2,0,z_{X2}). Burada “z” ile belirtilenler iç parametreleri ifade etmektedir. Ba_{Ni}Sn₃ malzemelerinde Ni atomları tabanda dört adet Sn2 ve uçta bir adet Sn1 atomu ile sarılıdır. Şekilde de görüleceği üzere z-ekseni boyunca gidildiğinde tersinir simetri kırılması gerçekleşmektedir.



Şekil 3.1 Ba_{Ni}Sn₃-tipi kristalin yapısı



Şekil 3.2. BCT yapı için indirgenmiş Brillouin bölgesinin gösterimi

Tüm malzemeler için toplam enerji hesaplamaları sonucunda elde ettiğimiz yapısal değerler ve daha önceki mevcut sonuçlar Tablo 3.1.'de verilmiştir. Örgü parametreleri (a ve c), hacim (V), iç parametreler (Z_T , Z_{X1} ve Z_{X2}), X atomları arasındaki mesafeler (d_{x1-x2}) ve malzemelerin bulk modülü (B) verilmiştir. Buna göre yapılan hesaplamalarla deneysel veriler kıyaslandığında uyumun oldukça iyi olduğu görülmektedir. Bu da kullandığımız yöntemin yapısal özellik hesaplaması için ideal olduğunu göstermektedir. X1 ve X2 atomları arasındaki mesafelere bakıldığında, bu bağ uzunluklarının hepsinin elmas yapıda kristalleşen Si için 2,352 Å ve yine elmas yapıda kristalleşen Ge için 2,450 Å olan bağ mesafesinden uzun oldukları görülmektedir. Bu da incelenen bileşiklerde oluşan yarıiletken elementlerin (Si ve Ge) arasındaki kovalent bağ yapısı etkileşmesinin kendi içlerinde yaptıkları elmas yapıdaki kovalent bağ yapısı etkileşmelerinden zayıf olduğunu göstermektedir. Bu sayede Fermi seviyesine elektron sayısı olarak daha fazla katkıda bulunabilmektedirler.

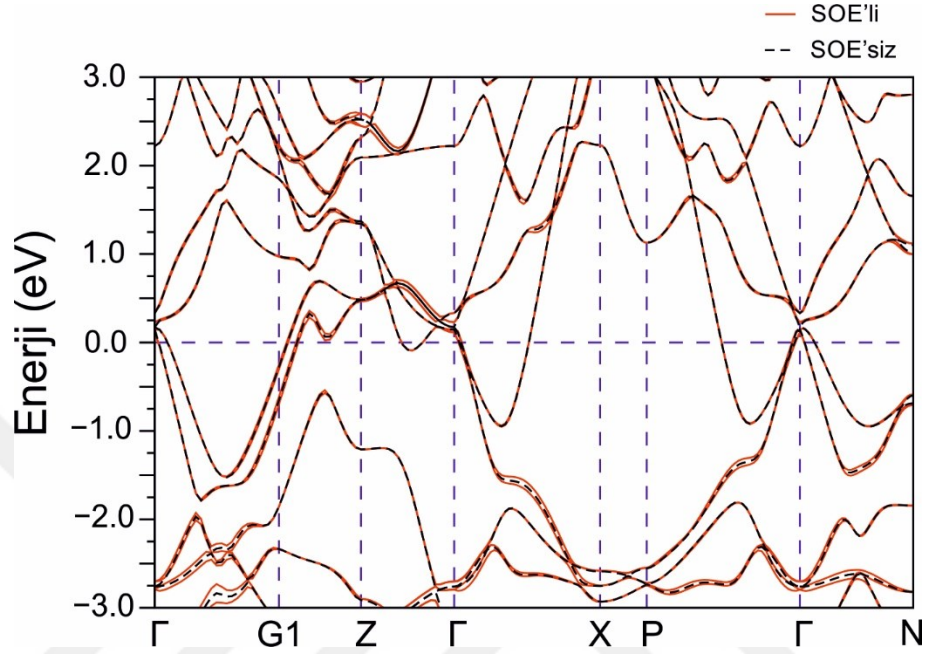
Tablo 3.1. BaNiSn₃-tipi malzemelerin hesaplanan örgü parametreleri, iç parametreler, atomlar arası mesafeler ve hacim modüllerinin daha önceki verilerle kıyaslanması

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	Z_T	Z_{X1}	Z_{X2}	$d_{x1-x2}(\text{\AA})$	B(GPa)
LaPdSi ₃	4,375	9,677	92,61	0,6445	0,3915	0,2596	2,533	106,2
Deneyssel[111]	4,354	9,664	91,61	-	-	-	-	-
LaRhSi ₃	4,310	9,878	91,75	0,6559	0,4137	0,2643	2,598	115,1
Deneyssel[117]	4,269	9,829	89,58	0,6577	0,4135	0,2650	-	-
LaPtSi ₃	4,376	9,672	95,63	0,6473	0,3950	0,2610	2,544	117,1
Deneyssel[111]	4,3474	9,6368	91,07	-	-	-	-	-
LaIrSi ₃	4,302	9,882	91,43	0,6542	0,4109	0,2625	2,610	123,2
Deneyssel[119]	4,278	9,831	89,98	0,6554	0,4110	0,2624	-	-
CaPtSi ₃	4,260	9,830	89,20	0,641	0,398	0,259	2,533	103,2
Deneyssel[105]	4,198	9,811	86,48	0,643	0,396	0,258	-	-
SrPtGe ₃	4,540	10,260	105,70	0,644	0,400	0,254	2,723	79,3
Deneyssel[127]	4,479	10,137	101,62	0,645	0,401	0,257	-	-

3.4. Elektronik Sonuçlar

LaPdSi₃ malzemesi için elde edilen elektronik bant yapısı Şekil 3.3.'de görüldüğü gibidir. Fermi seviyesini kesen iki bant malzemenin metallik özelliğini ortaya koymaktadır. Elektronik yapıdan da görülebildiği gibi SOE'li hesaplamalar ile SOE'siz hesaplamalar arasında neredeyse hiç bir fark görülmemektedir. Simetrisinin kırıldığı z-ekseni boyunca $Z - \Gamma$ yönünde çift-dejenere bantlarda ayrışma mevcut değildir. Diğer tüm yönlerde ise çift-dejenere bantlar, kristal yapının içerisinde gradyan dağılan elektrik alan nedeniyle, spin-yukarı ve spin-aşağı ayrışmalara uğramaktadır. Fermi seviyesi civarında SOE nedeniyle oluşan dikey ayrışmalar oldukça küçük bir enerji farklılığına neden olmakta, bu da SOE'yi bu malzeme için

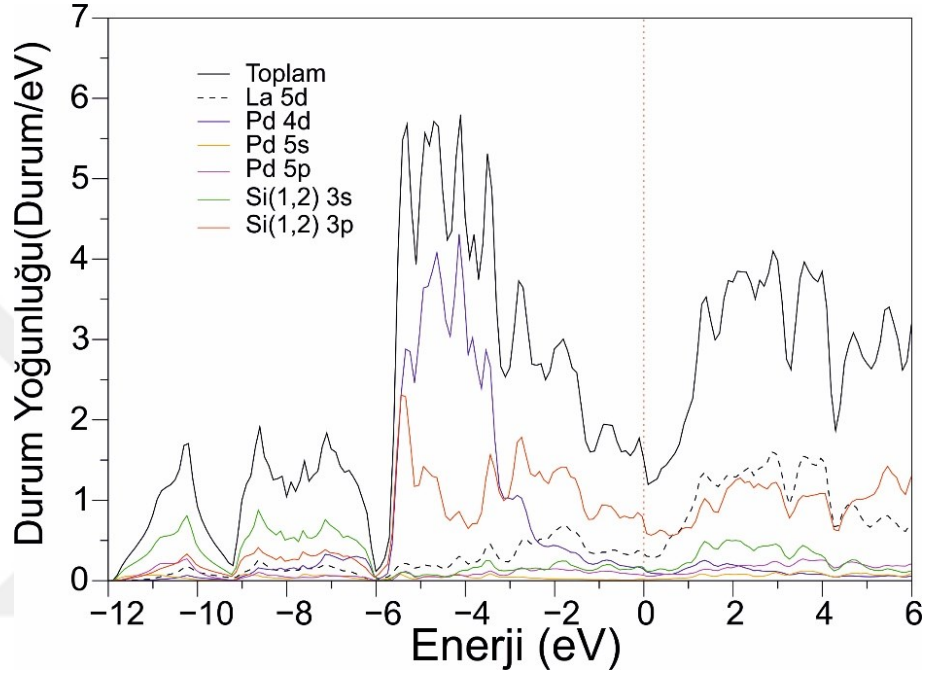
önemsiz kılmaktadır. Fermi seviyesini keserken oluşan yatay ayrılmalar ise Fermi yüzeylerinde önemli bir fark oluşturacak kadar büyük olmadığından ASOE etkili Cooper çiftlerinin oluşması mümkün görülmemektedir.



Şekil 3.3. LaPdSi₃ bileşiğinin elektronik yapısı

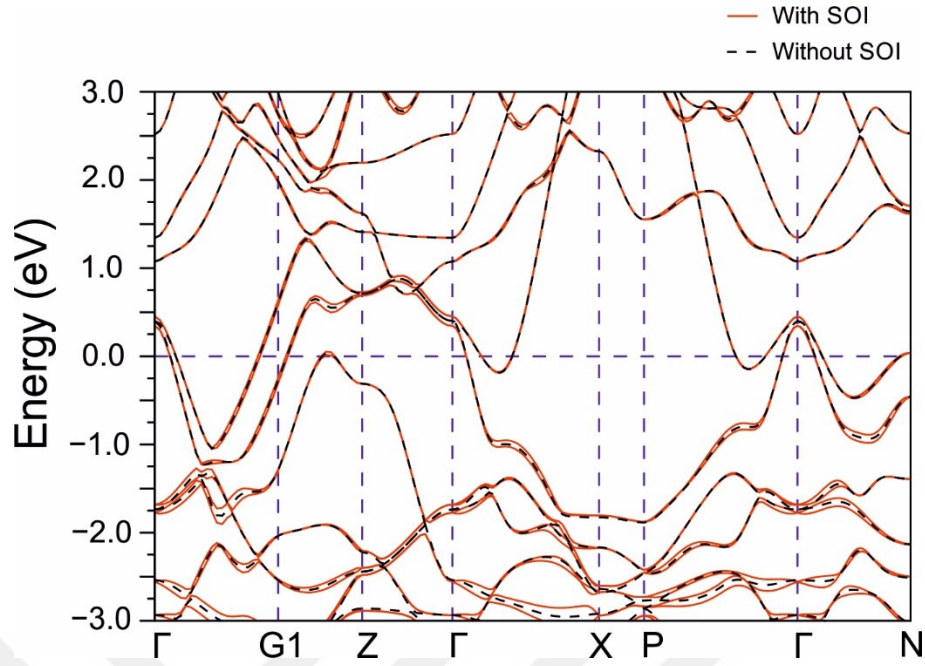
Şekil 3.4.'te ise LaPdSi₃ malzemesinin elektronik durum yoğunluğu görülmektedir. Değerlik bandı neredeyse -12 eV değerine kadar uzanmaktadır. -12 eV ile -6 eV arasında Si 3s orbitali en büyük katkıyı yaparken Si 3p, Pd 5p ve La 5d ile hibritleşmektedir. BCS teorisine göre Cooper çiftleri Fermi seviyesine yakın serbest elektronlar tarafından oluşturulduğundan Fermi seviyesinde durum yoğunluğuna ($N(E_F)$) bakarak süperiletkenliğe katkı yapan orbitalleri bulabiliriz. $N(E_F)$ değerine en büyük katkıyı silisyum atomunun 3p orbitalinin yaptığı görülmektedir. Sonraki en büyük katkı ise La 5d orbitalinden kaynaklanmaktadır. $N(E_F)$ seviyesine tüm atomlardan katkı gelmektedir. Bu olaydan bileşiğin elektronik olarak üç boyutlu (3D) bir yapı gösterdiğini söyleyebiliriz. LaPdSi₃ malzemesi için hesaplanan SOE'li $N(E_F)$ değeri 1,49 Durum/eV iken aynı parametrenin SOE'siz hesaplanan değeri 1,50 Durum/eV'a kadar yükselmektedir. Bu iki değer arasındaki fark ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Buradan SOE etkisinin LaPdSi₃ malzemesinin elektronik yapı hesaplamaları için önemsiz olduğu sonucu rahatlıkla çıkarılabilir. $N(E_F)$ değerine

katkı sıralaması yapıldığında en büyük katkıyı %49 ile Si 3p orbitali yapmaktadır. Bu değeri %29 ile La 5d takip etmektedir. Bu sonuç süperiletkenliğin Si atomlarından kaynaklandığı öngörüsünü oluşturmaktadır. NCS'lerde beklenen spin-tekli ve spin-üçlü karma durumun yerine elektronik yapıda spin-tekli durum baskın olup BCS tipi bir süperiletkenlikten bahsedilebilir.



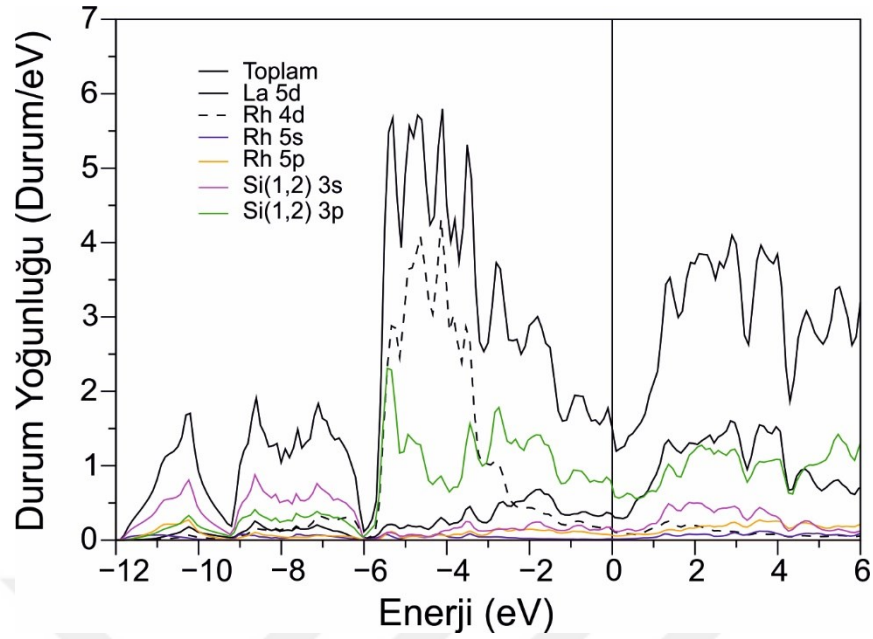
Şekil 3.4. LaPdSi₃ bileşiğinin DOS grafiği

LaRhSi₃ bileşeni için elektronik bant yapısı Şekil 3.5.'te sunulmuştur. Burada görülen yapılar daha önceki teorik hesaplamalar ile uyum içerisindedir [116;117;128]. Üç malzemenin de elektronik yapısı benzerlikler göstermektedir. X-P yönü dışında tüm yönlerde iyi bir dağılım göstererek üç boyutlu metal yapı gösterebilirler de X-P doğrultusunda iletkenlik ve değerlik bantları birbirlerinden oldukça iyi bir biçimde ayrılmıştır. SOE göz önüne alındığında Fermi seviyesinin hemen üstünde Γ noktasında bir ayrışma görülmektedir. Elektrik alanın gradyan dağılımı bu ayrışmaya neden olmaktadır. Z- Γ ve X-P yönlerinde ASOE kaynaklı ayrışma ise yine daha önce belirttiğimiz simetrinin kırılma eksenine dik olmaması nedeniyle gözlemlenmemektedir. G1-Z doğrultusunda hemen Fermi seviyesinin üstünde dikey ayrışmanın en büyük olduğu değer görülmektedir. Bu değer 0.1 eV kadar bile değildir.



Şekil 3.5. LaRhSi₃ için elektronik yapı

Şekil 3.6.'da ise LaRhSi₃ bileşiğinin elektronik DOS grafiği görülmektedir. LaRhSi₃ için $N(E_F)$ değerine atomlardan gelen katkılarının büyüklük sıralaması sırasıyla Si(1,2), Rh ve La olarak bulunmuştur. En büyük katkı, Si2 3p orbitalinden gelmektedir. Buna karşılık La atomunun değerlik banda katkısı Fermi civarı hariç bir hayli küçüktür. Bu sonuç La atomunun elektronegatifliği nedeniyle elektronlarını RhSi₃ kısmına vererek katyon oluşturduğu için beklenen bir durumdur. Bu sebeple La ve RhSi₃ arasında iyonik bir etkileşim bulunmaktadır. Fermi seviyesi etrafında Rh ve Si atomlarının katkılarının benzerlik göstermesi, bu iki atom arasında güçlü bir kovalent bağ oluşturup hibritleştiklerinin kanıtıdır. Değerlik özelliklerinin incelenmesi LaRhSi₃'te kovalent ve iyonik bantların mevcut olduğunu göstermiştir. Her ne kadar Si(1,2) atomları Fermi seviyesi yakınlarında baskın olsa da diğer atomlardan da Fermi seviyesine ve hemen üstüne katkılar gelmektedir. Bu da La +3 seviyesine yükseltgenmediğini gösterir. $N(E_F)$ değeri SOE dâhilken 1,78 Durum/eV, SOE etkin değilken 1,76 Durum/eV olarak hesaplanmıştır.

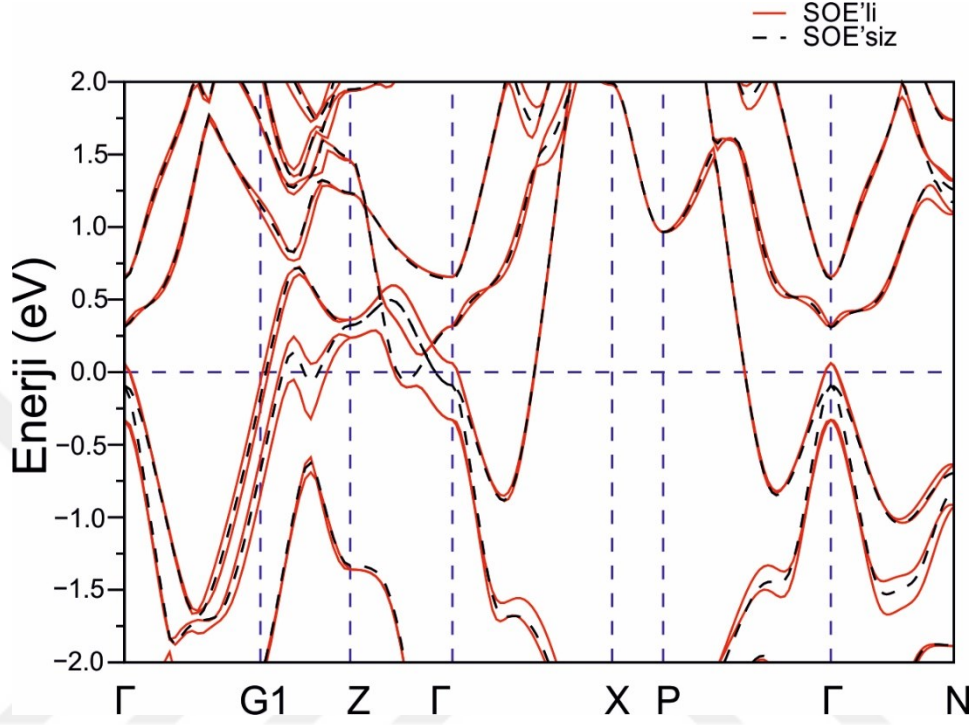


Şekil 3.6. LaRhSi₃ bileşiğinin elektronik DOS grafiği

LaPtSi₃ bileşeni için elektronik bant yapısı Şekil 3.7.'de sunulmuştur. LaPtSi₃ malzemesinin elektronik bant yapısı bu şekilde SOE'li ve SOE'siz olarak verilmiştir. SOE mevcut iken yüksek simetri noktalarında ayrışmalar tüm bileşiklerde gözlemlenebilen bir etkidir. Buna karşılık yüksek simetri noktaları arasında ilerlerken tersinir simetrinin kırıldığı yöne dik yönlerde ASOE etkin olur. Bu da iki-kat yozlaşmaları kaldırarak bantta ayrışmaların olmasına neden olur. Malzeme için $\Gamma - Z$ yönü simetrinin kırıldığı yön olduğu için ASOE etkilememiş ve bu yönde ayrışma olmamıştır. Diğer yönlerde oluşan ayrışmalar çok küçük (5-200meV arası) olmaları nedeniyle ihmal edilebilir düzeydedirler ve bu da sistemin klasik süperiletkenlik gösterdiğinin ilk kanıtı olarak görülebilir.

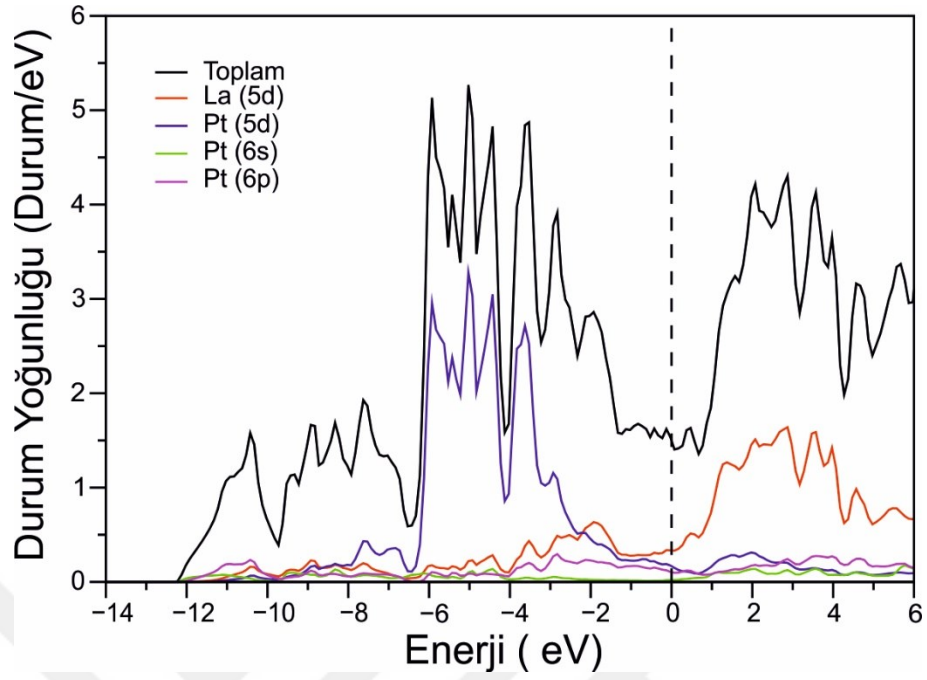
Şekil 3.8. ve Şekil 3.9.'da ise LaPtSi₃ bileşiğinin elektronik DOS grafiği görülmektedir. Değerlik bandı neredeyse -12 eV değerine kadar uzanmaktadır. Elektronik durum yoğunluğuna bakıldığında (Şekil 3.8.) görüldüğü gibi -6,5 eV'den düşük enerjilerde katkı daha çok Si(1,2) elektronik durumlarından meydana gelmiştir. -6,5 eV ile -3,0 eV arasındaki enerji bantları en fazla Pt d ve Si(1,2) p orbitallerinin hibritleşmesi ile oluşmuştur. Bu da Pt ve Si atomları arasındaki kovalent etkileşimi göz önüne sermektedir. Buradan da görüldüğü gibi malzemede iyonik, kovalent ve metalik bağların tamamı mevcuttur. Fermi seviyesine katkılar göz önüne alındığında

%23 La atomu, %20 Pt atomu, %18 Si1 atomu ve %39 Si2 atomunun katkısı vardır. Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu ($N(E_F)$) SOE'li olarak 1,50 durum/eV olarak hesaplanırken SOE'siz 1,51 durum/eV olarak hesaplanmıştır.

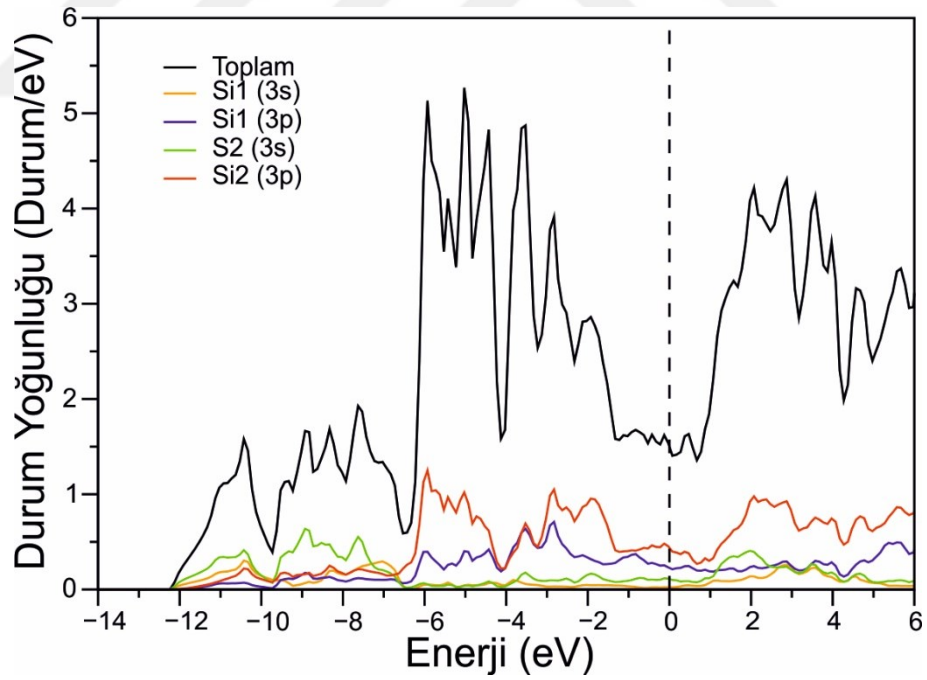


Şekil 3.7. LaPtSi₃ için elektronik yapı

Buradan da görüldüğü gibi SOE ihmal edilebilir bir düzeydedir. $N(E_F)$ 'ye gelen katkılar atomların orbitalleri bazında incelendiğinde Si(1,2) 3p orbitalinin katkısı %50 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar Si atomunun malzemenin süperiletkenlik özelliklerinde oldukça önemli bir yer tuttuğunun kanıtıdır. $N(E_F)$ seviyesine tüm atomlardan katkı gelmektedir. Bu nedenle bileşiğin elektronik olarak üç boyutlu (3D) bir yapı gösterdiğini söyleyebiliriz. LaPtSi₃ malzemesi için hesaplanan SOE'li $N(E_F)$ değeri 1,49 Durum/eV iken aynı parametrenin SOE'siz hesaplanan değeri 1,50 Durum/eV'a kadar yükselmektedir. Bu iki değer arasındaki fark ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Buradan SOE etkisinin LaPdSi₃ malzemesinin elektronik yapı hesaplamaları için önemsiz olduğu sonucu rahatlıkla çıkarılabilir. Bu sonuç süperiletkenliğin Si atomlarından kaynaklandığı öngörüsünü oluşturmaktadır. NCS'lerde beklenen spin-tekli ve spin-üçlü karma durumun yerine elektronik yapıda spin-tekli durum baskın olup BCS tipi bir süperiletkenlikten bahsedilebilir.



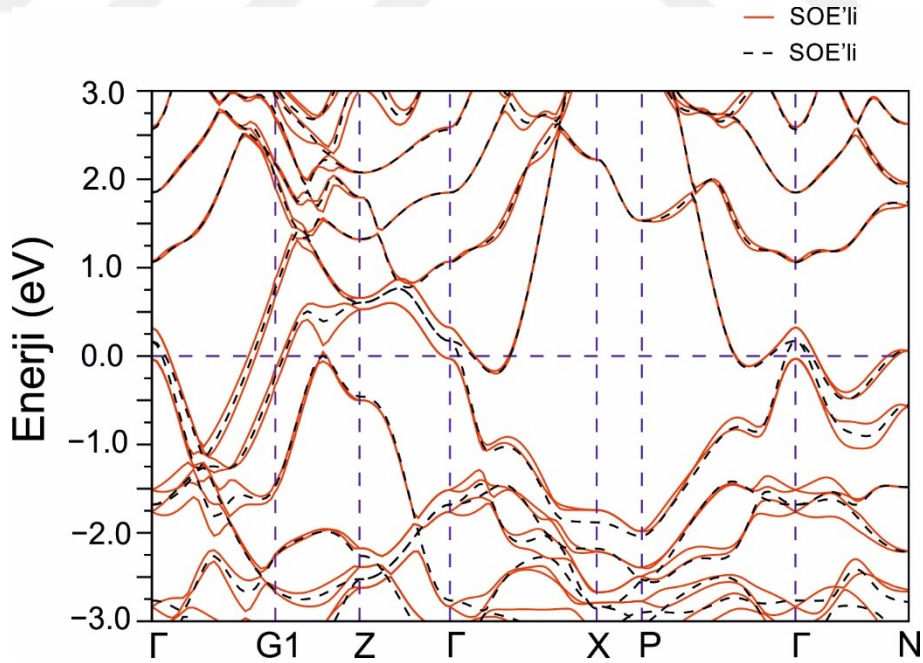
Şekil 3.8. LaPtSi₃ bileşiğinde La ve Pt atomları için elektronik DOS grafiği



Şekil 3.9. LaPtSi₃ bileşiğinde Si atomları için elektronik DOS

LaIrSi₃ bileşeni için elektronik bant yapısı Şekil 3.10.'da sunulmuştur. Fermi seviyesini kesen iki bant malzemenin metalik özelliğini ortaya koymaktadır.

Elektronik yapıdan da görülebildiği gibi SOE'li hesaplamalar ile SOE'siz hesaplamalar arasında neredeyse hiç bir fark görülmemektedir. Simetrisinin kırıldığı z-ekseni boyunca Z- Γ yönünde çift-dejenere bantlarda ayrışma mevcut değildir. Diğer tüm yönlerde ise çift-dejenere bantlar, kristal yapının içerisinde gradyan dağılan elektrik alan nedeniyle, spin-yukarı ve spin-aşağı ayrışmalara uğramaktadır. Burada görülen yapı daha önceki teorik hesaplamalar ile uyum içerisindedir [116]. LaIrSi₃ malzemesinde Ir atom kütlelerinin daha büyük olması nedeniyle SOE daha fazla bant ayrışmalarına neden olmuştur. X-P yönü dışında tüm yönlerde iyi bir dağılım göstererek üç boyutlu metal yapı gösterebilir de X-P doğrultusunda iletkenlik ve değerlik bantları birbirlerinden oldukça iyi bir biçimde ayrılmıştır. SOE göz önüne alındığında LaIrSi₃ için Fermi seviyesinin hemen üstünde Γ noktasında 0,3 eV'lik bir ayrılma görülmektedir. Elektrik alanın gradyan dağılımı bu ayrışmaya neden olmaktadır. Z- Γ ve X-P yönlerinde ASOE kaynaklı ayrışma ise yine daha önce belirttiğimiz simetrisinin kırılma eksenine dik olmaması nedeniyle gözlemlenmemektedir. LaIrSi₃ için G1-Z doğrultusunda hemen Fermi seviyesinin üstünde 0,35 eV olarak dikey ayrışmanın en büyük değeri görülmektedir.



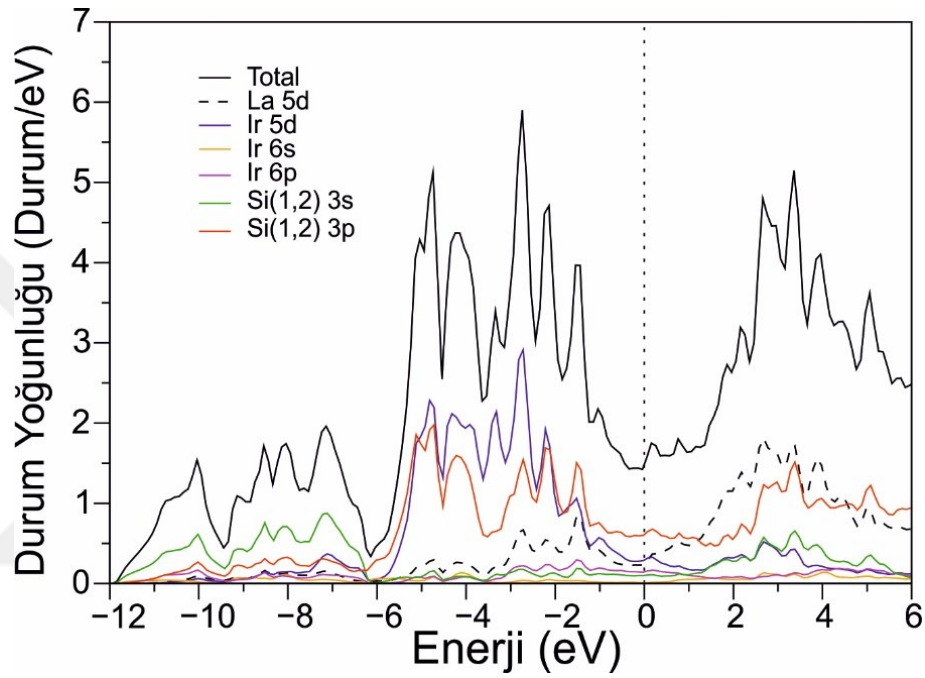
Şekil 3.10. LaIrSi₃ için elektronik bant yapısı

Şekil 3.11.'de ise LaIrSi_3 bileşiğinin elektronik DOS grafiği görülmektedir. Toplam durum yoğunluğu değerleri daha önceki verilerle uyum içerisinde [116;117;128]. LaIrSi_3 için -6,0 eV ve -3,0 eV aralığında genel olarak Ir atomunun 5d durumlarının baskın olduğu görülmektedir. Buna karşılık La atomunun değerlik bandına katkısı Fermi civarı hariç bir hayli küçüktür. Bu sonuç La atomunun elektronegatifliği nedeniyle elektronlarını IrSi_5 kısmına vererek katyon oluşturduğu için beklenen bir durumdur. Bu sebeple La ve IrSi_5 arasında iyonik bir etkileşim bulunmaktadır. Fermi seviyesi etrafında Ir ve Si atomlarının katkılarının benzerlik göstermesi, bu iki atom arasında güçlü bir kovalent bağ oluşturup hibritleştiklerinin kanıtıdır. Değerlik özelliklerinin incelenmesi LaIrSi_3 'te kovalent ve iyonik bantların mevcut olduğunu göstermiştir. Her ne kadar Si(1,2) atomları Fermi seviyesi yakınlarında baskın olsa da diğer atomlardan da Fermi seviyesine ve hemen üstüne katkılar gelmektedir. Bu da La'nin +3 seviyesine yükseltgenmediğini gösterir. $N(E_F)$ değerleri ise SOE'li olarak 1,47 Durum/eV iken SOE'siz olarak 1,57 Durum/eV olarak hesaplanmıştır. SOE'nin en büyük olduğu LaIrSi_3 için dahi bu sonuçlar SOE hesaplamalarının ihmal edilebilir seviyede olduğunu göstermektedir.

LaIrSi_3 için $N(E_F)$ değerine atomlardan gelen katkılar sırasıyla La, Ir ve Si(1,2) için %18, %32, %50 olarak hesaplanmıştır. Özel olarak Si2 3p'den %23, Ir 5d'den %21, Si1 3p'den %20, La 5d'den %17 ve Ir 6p'den %10 katkı gelmektedir. Diğer iki malzeme için de (LaPdSi_3 ve LaRhSi_3) benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuç süperiletkenliğin Si atomlarından kaynaklandığı öngörüsünü oluşturmaktadır. NC süperiletkenlerde beklenen spin-tekli ve spin-üçlü karma durumun yerine elektronik yapıda spin-tekli durum baskın olup BCS tipi bir süperiletkenlikten bahsedilebilir.

CaPtSi_3 bileşeni için elektronik bant yapısı Şekil 3.12.'de sunulmuştur. Elektronik yapıdan da görülebildiği gibi SOE'li hesaplamalar ile SOE'siz hesaplamalar arasında neredeyse hiç bir fark görülmemektedir. Simetrinin kırıldığı z-ekseni boyunca Z- Γ yönünde çift-dejenere bantlarda ayrışma mevcut değildir. Diğer tüm yönlerde ise çift-dejenere bantlar, kristal yapının içerisinde gradyan dağılan elektrik alan nedeniyle, spin-yukarı ve spin-aşağı ayrışmalara uğramaktadır. CaPtSi_3 'ün elektronik yapısına bakıldığında Fermi seviyesini kesen elektronik bantlar rahatlıkla görülmektedir.

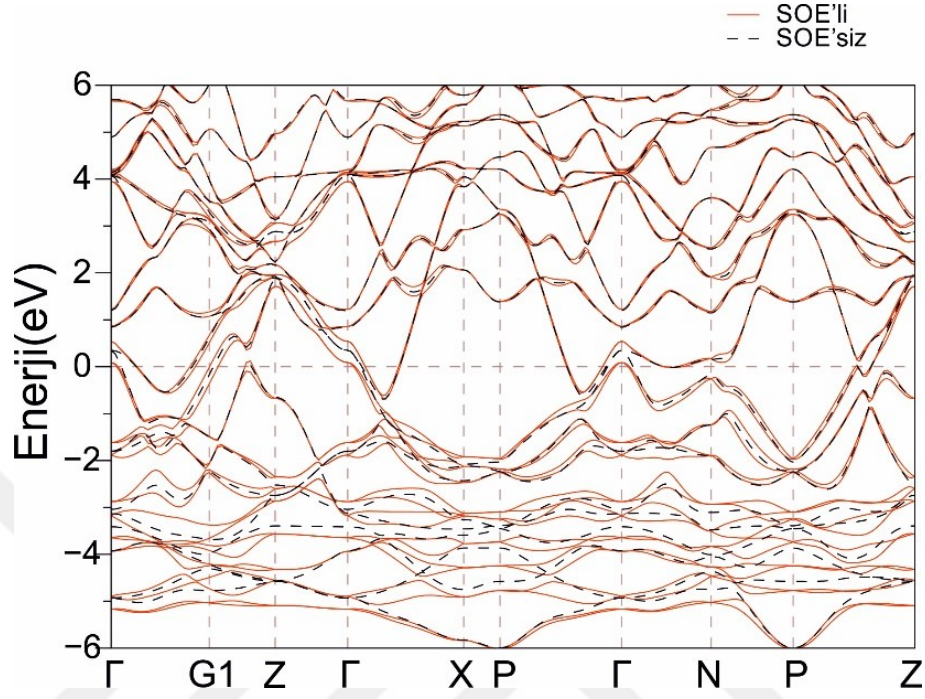
Buradan malzemenin metalik özellik gösterdiğini söyleyebiliriz. SOE ile hesaplanmış yapı, yüksek simetri noktaları arasında ayrılımlar göstermektedir. Sadece Z- Γ ve X-P yönlerinde ikili-yozlaşmış modların ayrışmadığı görülmektedir. Bunun nedeni ASOE'nin sadece tersinir simetrisinin kırıldığı doğrultuya dik yönler etkilidir. Bu bölgeye Si atomlarının yanı sıra Ca ve Pt'nin elektronik durumlarından da katkı geldiği görülmektedir. Bu bölgedeki bantların karmaşık özellik gösterdiğini söyleyebiliriz.



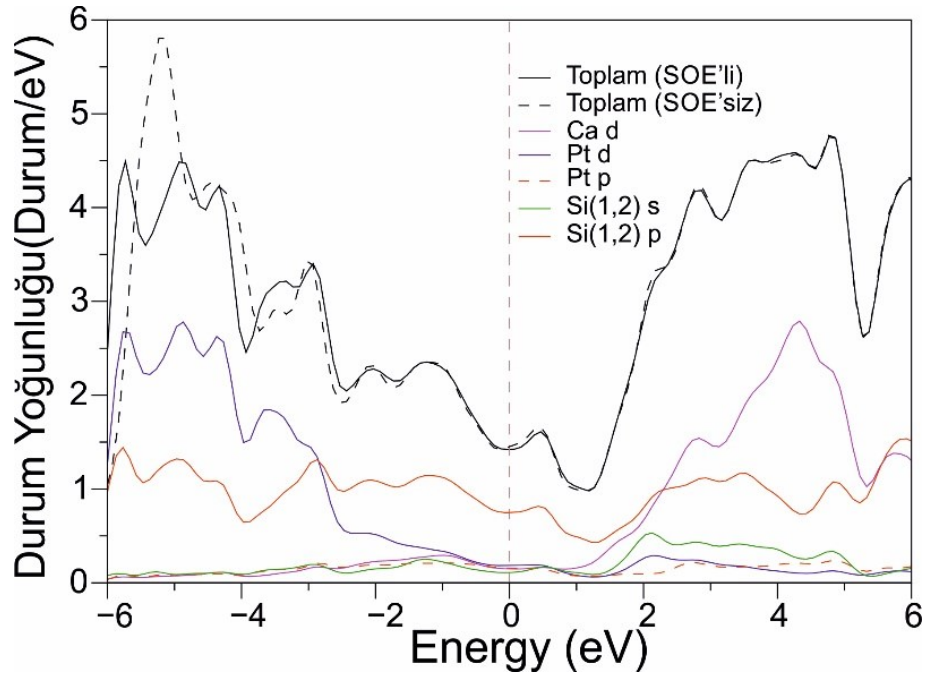
Şekil 3.11. LaIrSi₃ için elektronik DOS

Şekil 3.13.'te ise CaPtSi₃ bileşiğinin elektronik DOS grafiği görülmektedir. CaPtSi₃ malzemesi için $N(E_F)$ 'ye gelen katkılar büyüklük sırasıyla Si(2)'den %42, Pt'den %26, Si1'den %21 ve Ca'dan %11 olarak hesaplanmıştır. Buradan da görüleceği gibi Si atomlarını katkısı oldukça büyük olup süperiletkenliğe neden olan en önemli faktör olarak alınabilirler. CaPtSi₃ için $N(E_F)$ değerleri SOE dâhil edildiğinde 1,44 Durum/eV, SOE dâhil edilmediğinde 1,49 Durum/eV olarak hesaplanmıştır. Buradan da anlaşılacağı üzere SOE'nin $N(E_F)$ üzerine etkisi ihmal edilebilir seviyededir. Buradan SOE etkisinin CaPtSi₃ malzemesinin elektronik yapı hesaplamaları için önemsiz olduğu sonucu rahatlıkla çıkarılabilir. $N(E_F)$ değerine katkı sıralaması yapıldığında en büyük katkıyı %49 ile Si(1,2) 3p orbitali yapmaktadır. NCS'lerde

beklenen spin-tekli ve spin-üçlü karma durumun yerine elektronik yapıda spin-tekli durum baskın olup BCS tipi bir süperiletkenlikten bahsedilebilir.

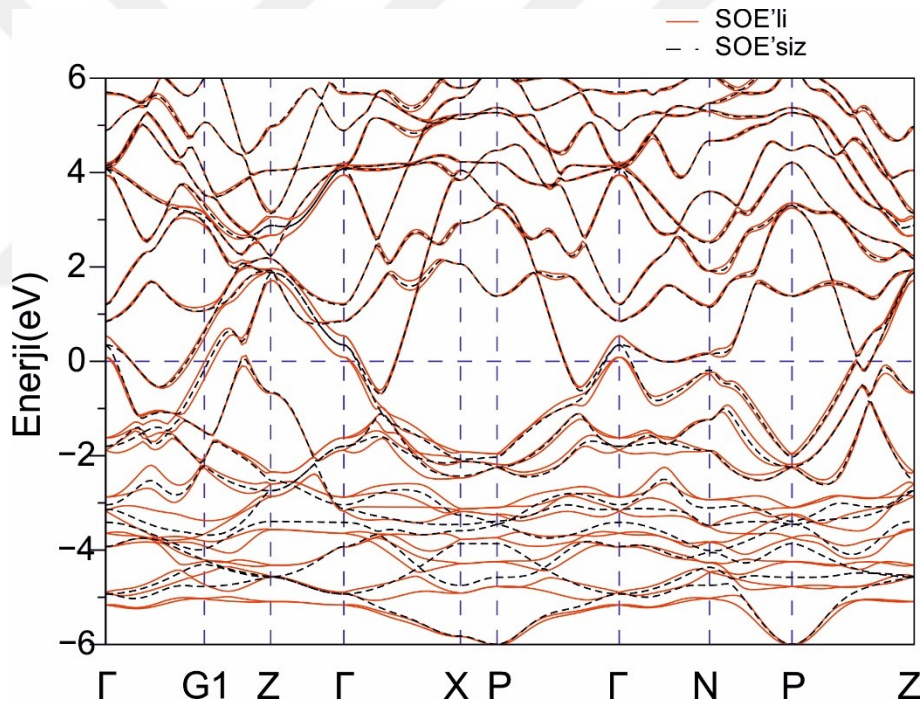


Şekil 3.12. CaPtSi₃ için elektronik yapı



Şekil 3.13. CaPtSi₃ için elektronik DOS

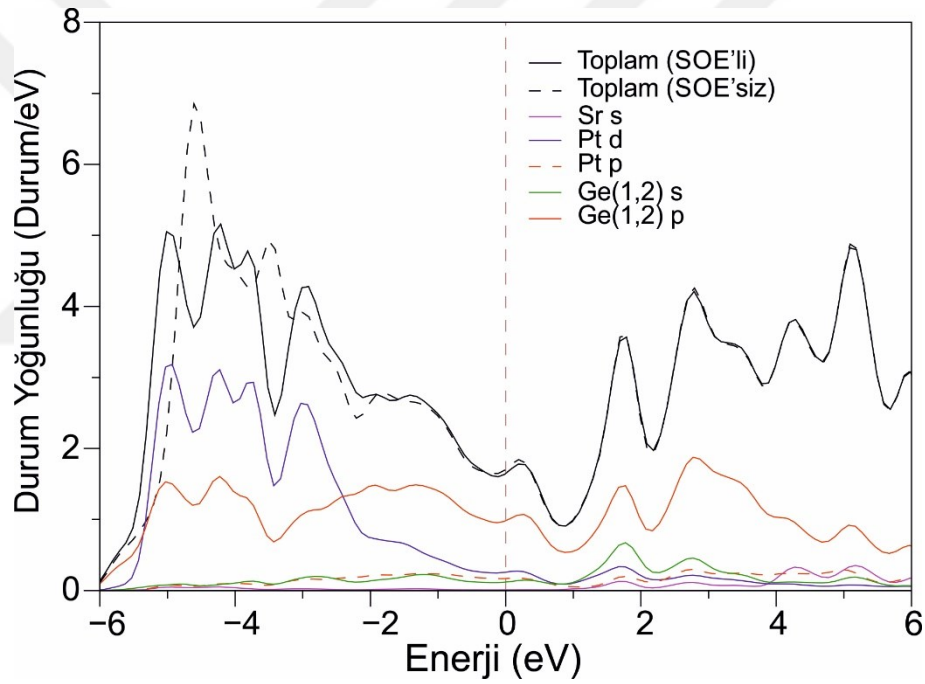
SrPtGe₃ bileşeni için elektronik bant yapısı Şekil 3.14.'te sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi sonuçlar daha önceki hesaplamalar ile oldukça iyi bir uyum göstermektedir [129;130]. Fermi seviyesini kesen bantların mevcudiyeti malzemenin metalik özelliğinin bir göstergesidir. Şekilden de görülebileceği gibi tam Γ yüksek simetri noktasında SOE nedeniyle 0,45 eV gibi bir dikey ayrışma bulunmaktadır. Bu değer daha önceki teorik hesaplama olan 0,49 eV [131] ile oldukça iyi bir uyum göstermektedir. ASOE nedeniyle oluşan en büyük ayrışmalar ise $\Gamma - Z$ yönünde 0,20 eV olarak Fermi seviyesinin hemen üstünde ve 0,25 eV olarak $P - \Gamma$ yönünde Fermi enerji seviyesinin hemen altında hesaplanmıştır. Bu değerler de daha önce hesaplanmış LDA değerleri olan sırasıyla 0,195 eV ve 0,251 eV [131] ile iyi uyum göstermektedirler.



Şekil 3.14. SrPtGe₃ için elektronik yapı

Şekil 3.15.'te ise SrPtGe₃ bileşiğinin elektronik DOS grafiği görülmektedir. -4,6 eV ve -3,5 eV enerji değerlerinde SOE'siz gözlemlenebilen tepeler SOE'li hesaplamalarda alçalıp ikiye bölünmüş olarak şekilde görülmektedir. $N(E_F)$ seviyesine bakıldığında en büyük katkıyı Ge atomlarından p-kabuğundan geldiği görülmektedir. Bu bileşik için hesaplanan $N(E_F)$ değeri SOE'li 1,60 durum/eV, SOE'siz 1,66

durum/eV olup deneysel değer olan 1,35 durum/eV [131] ile uyumludur. Görüldüğü gibi SOE'li ve SOE'siz olarak hesaplanan $N(E_F)$ değerleri arasındaki fark ihmal edilebilir eviyededir. $N(E_F)$ 'ye gelen katkı yüzdelere bakıldığında Ge2 atomlarından %48, Pt atomlarından %29, Ge1 atomlarından %23 katkı gelmektedir. Buna karşılık Sr atomlarından gelen bir katkı görülmemektedir. Bu da Sr atomlarının tamamen Sr^{+2} 'ye iyonlaşarak tüm elektronlarını $PtGe_3$ bloğuna verdiğini gösterir. Ge atomlarından gelen toplam katkı %71 olup Fermi seviyesinden serbest elektronların büyük kısmını oluşturmaktadır. BCS teorisine göre bu bileşik için süperiletkenliğe sebep olan temel etmen olarak Ge atomlarının p orbitallerinden gelen katkıyı gösterebiliriz.



Şekil 3.15. $SrPtGe_3$ için elektronik DOS

3.5. Titreşim Ve Süperiletkenlik Özellikleri

$BaNiSn_3$ yapıdaki malzemeler için $I4/m$ uzay grubunda bulunan BCT yapıda Brillouin-merkezi fonon modları indirgenemez gösterimde

$$\Gamma = 4E + 3A_1 + B_1 \quad (3.1)$$

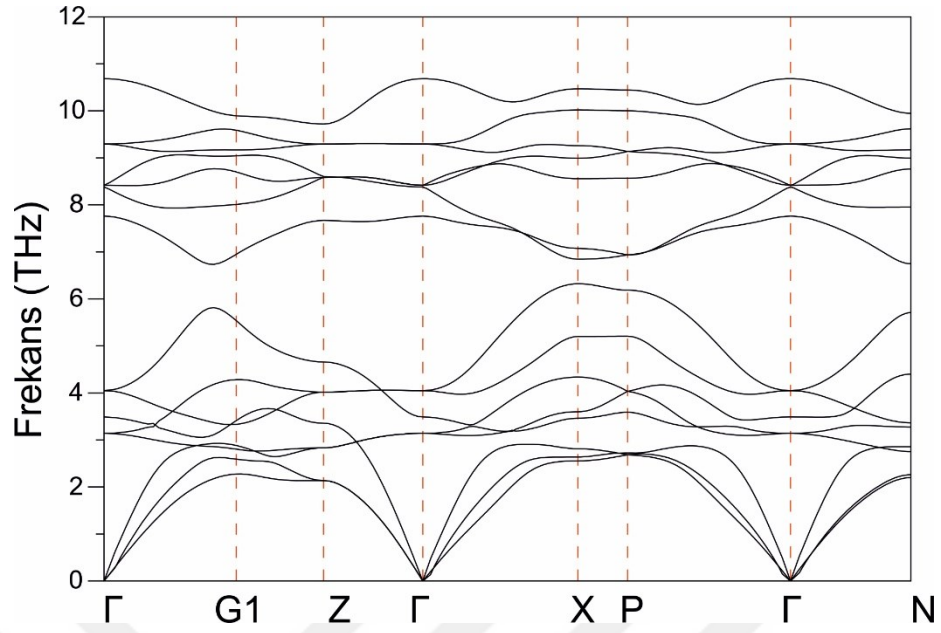
olarak belirlenmiştir. Malzemelerin grup numarası C_{4v} olup A_1 ve B_1 modlar tekil mod iken E modları ikili dejenereleri temsil eder. A ve B modları z-ekseni boyunca titreşime sahiplerken E modları x-y eksenini boyunca titreşmektedirler. Bu bileşikler için hesaplanmış olan örgü dinamiği ve süperiletkenlik sonuçları aşağıda verilmiştir.

LaPdSi₃ bileşiği için titreşim modlarının frekansları ve Brillouin-merkezi fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametreleri ile kıyaslanmış halleri Tablo 3.2.'de yer almaktadır. Tablodan da görülebileceği üzere en düşük A₁, B₁ ve en büyük A₁ fonon modlarının elektron-fonon parametresine katkısı diğer modlara kıyasla oldukça belirgindir.

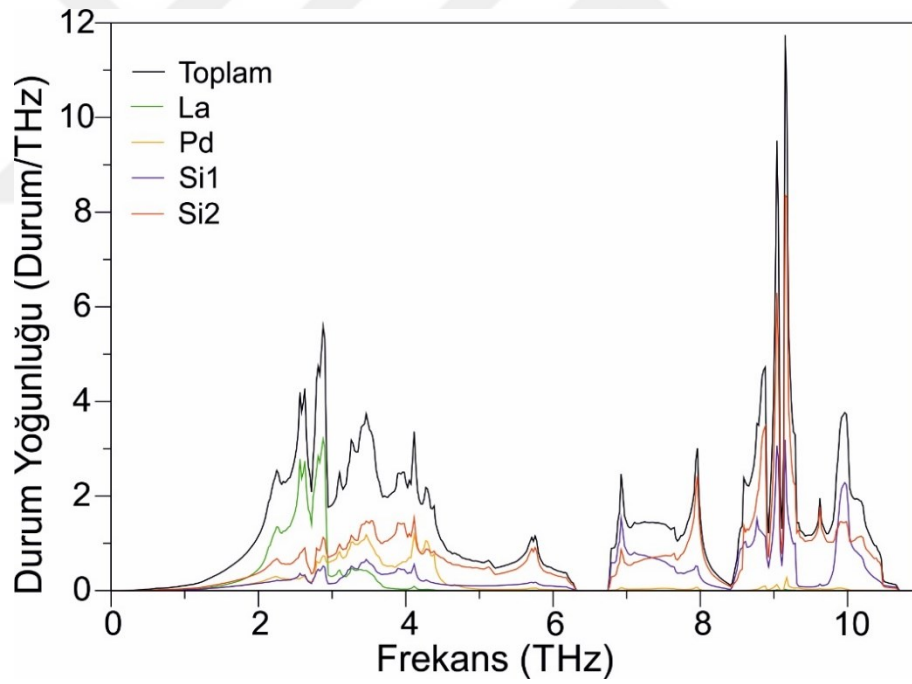
Tablo 3.2. LaPdSi₃ için titreşim modlarının frekansları (THz biriminde) ve elektron-fonon etkileşim parametrelerinin (λ) gösterimi.

LaPdSi ₃	E	A ₁	E	A ₁	B ₁	E	E	A ₁
Frekans	3,14	3,49	4,05	7,76	8,38	8,42	9,30	10,69
λ	0,11	0,20	0,12	0,09	0,23	0,08	0,08	0,32

LaPdSi₃ için hesaplanmış fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu grafikleri sırasıyla Şekil 3.16. ve Şekil 3.17.'de görülmektedir. Şekil 3.16.'da görüldüğü gibi LaPdSi₃ malzemesinin fonon dağılımları iki bölgeye ayrılmaktadır. Bu iki bölge birbirlerinden 0,4 THz gibi çok küçük bir aralıkla ayrılmıştır La atomu en ağır atom olarak 3,0 THz'den daha düşük frekanslarda baskınken diğer atomlardan da bu bölgeye katkı geldiği görülmektedir (Şekil 3.16.). Yüksek frekans bölgesinde beklendiği gibi hafif olan Si atomlarının titreşimleri görülmektedir. La atomundan bir katkı gelmezken Pd atomu az da olsa katkı sağlamaktadır.



Şekil 3.16. LaPdSi₃ için fonon dağılım grafiği



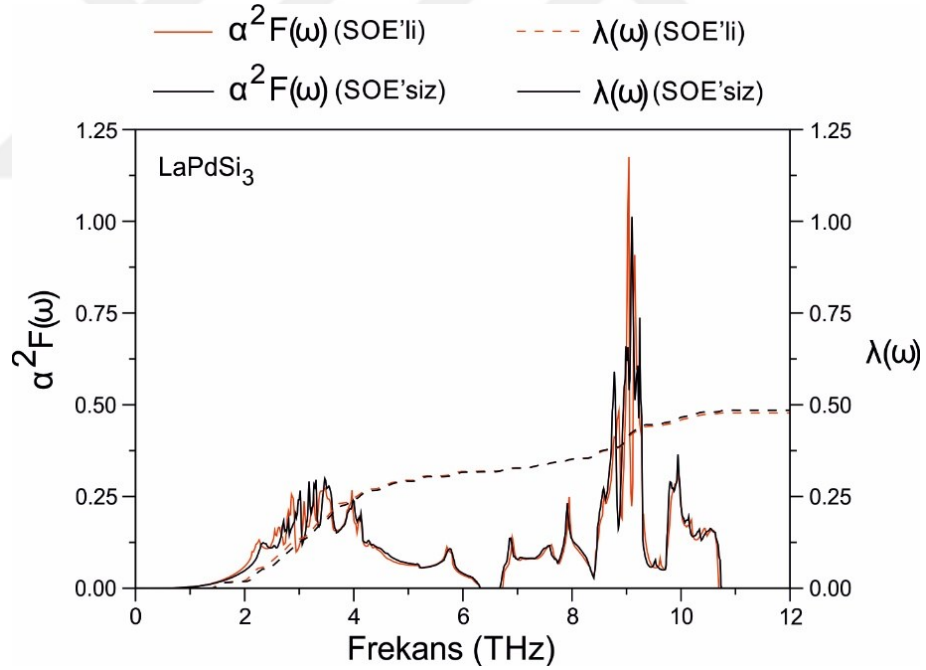
Şekil 3.17. LaPdSi₃ bileşiği için fonon DOS grafiği

Şekil 3.18.'de LaPdSi₃ için Eliashberg Spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansla nasıl değiştiğini gösteren grafik görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere düşük frekanslı titreşimlerin elektron-fonon etkileşim parametresine katkıları yüksek frekans bölgesinde bulunan diğer modların

titreşimlerinden gelen katkıya kıyasla daha fazladır. Bu da süperiletkenliğin daha çok düşük fonon modlarından kaynaklandığını göstermektedir. Tablo 3.3.'te ise bu bileşik için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametrelerinin önceki deneysel verilerle kıyaslanması görülmektedir.

Tablo 3.3. LaPdSi₃ malzemesi için hesaplanmış bazı süperiletkenlik değerleri ve önceki mevcut deneysel verilerle kıyaslanması

	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{ln}(\text{K})$	$\gamma \left(\frac{mJ}{\text{mol.K}^2} \right)$	$T_c(\text{K})$
LaPdSi ₃ (SOE'li)	1,49	0,48	216,5	5,22	2,40
LaPdSi ₃ (SOE'siz)	1,50	0,50	220,2	5,21	2,36
Deneysel[132]	-	0,51	-	4,67	2,65



Şekil 3.18. LaPdSi₃ için $\alpha^2F(\omega)$ – λ değerlerinin frekansla değişimi

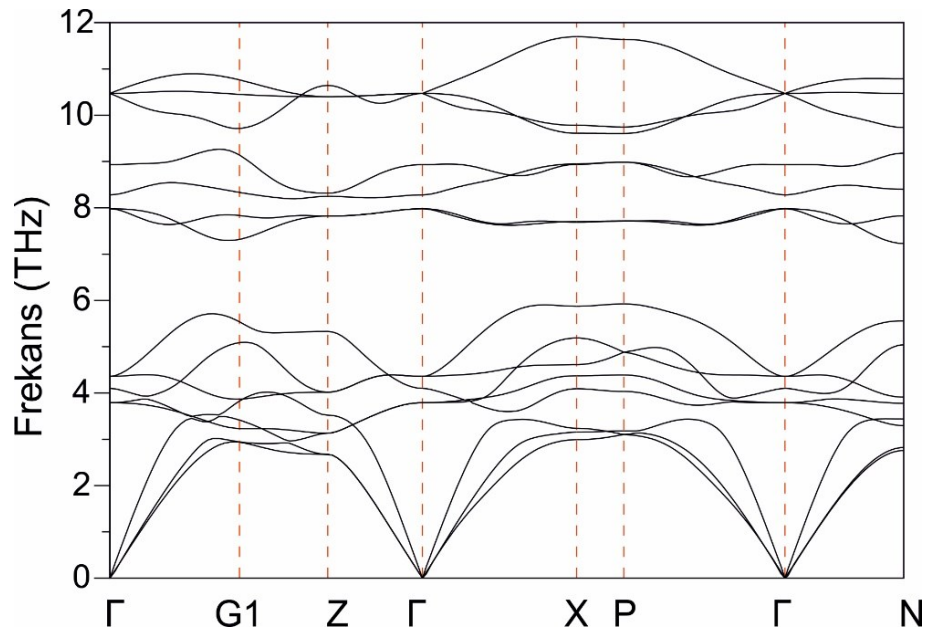
LaRhSi₃ bileşiği için frekanslar ve alan-merkezli fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametreleri ile kıyaslanmış halleri Tablo 3.4.'te yer almaktadır. Tablodan en yüksek λ katkılı modlara bakıldığında Si atomlarının bariz titreşimleri dikkat

çekmektedir. Buradan Si1 ve Si2 atomlarının yüksek elektron-fonon etkileşimi meydana getirdikleri sonucuna varabiliriz.

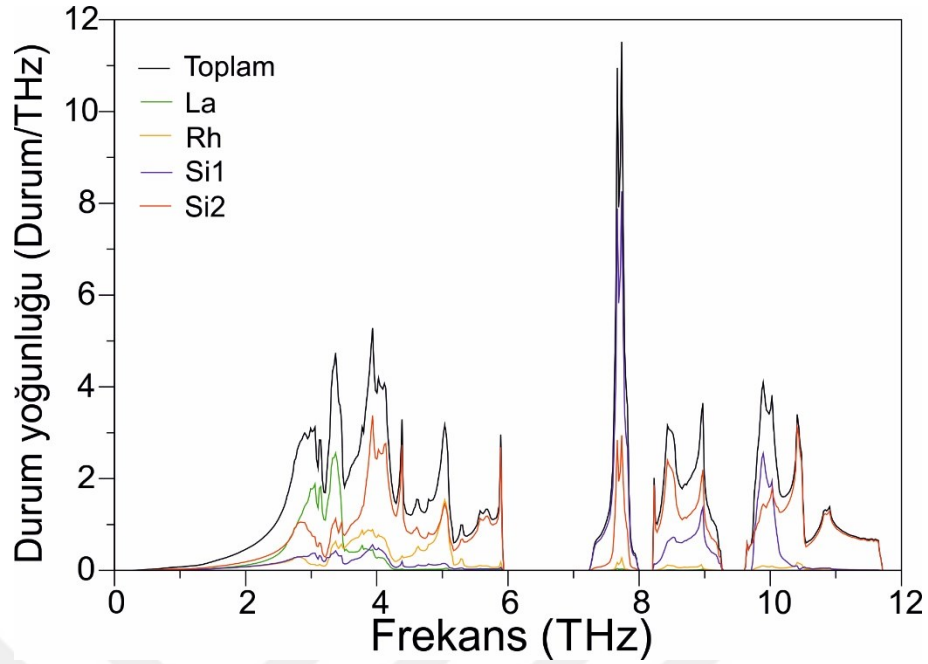
Tablo 3.4. LaRhSi₃ için titreşim modlarının frekansları (THz), elektron-fonon etkileşim parametrelerinin (λ) gösterimi.

LaRhSi ₃	E	A ₁	E	E	B ₁	A ₁	A ₁	E
Frekans	3,79	4,10	4,36	7,98	8,28	8,93	10,47	10,47
λ	0,08	0,14	0,08	0,07	0,16	0,05	0,19	0,03

LaRhSi₃ için hesaplanmış fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu grafikleri sırasıyla Şekil 3.19.'da ve Şekil 3.20.'de görülmektedir. Yüksek frekanslarda Si1 ve Si2 atomlarının baskınlığı göze çarpmaktadır. Şekil 3.19.'dan da görüldüğü gibi LaRhSi₃ malzemesi dört bölgeye ayrılmaktadır. Şekil 3.20.'den de görüleceği gibi, La atomunun titreşimleri 4,3 THz'den sonra yok olurken Rh atomundan yüksek frekanslara az da olsa katkı gelmektedir. Bu nedenle LaRhSi₃, LaIrSi₃'ten 1 THz kadar düşük frekans olan 11,7 THz'ye kadar titreşim yapabilmektedir



Şekil 3.19. LaRhSi₃ malzemesinin fonon dağılım grafiği



Şekil 3.20. LaRhSi₃ bileşiği için hesaplanmış fonon DOS grafiği

Tablo 3.5.'te LaRhSi₃ malzemesi için hesaplanmış süperiletkenlik parametreleri görülmektedir. SOE'li olarak hesaplanan değerlerin SOE'siz olarak hesaplanan değerlerden çok da farklı olmadığı görülmektedir. Buna karşılık SOE ile hesaplanan süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı SOE'siz olarak hesaplanan değere kıyasla deneysel değer olan 2,16 K değerine daha uyumlu olarak hesaplanmıştır. Bu da her ne kadar SOE çok etkili olmasa da verilerin daha doğru biçimde elde edilmesine neden olduğunu gösterir. Şekil 3.21.'de ise LaRhSi₃ için Eliashberg Spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansla nasıl değiştiğini gösteren grafik görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere düşük frekanslı titreşimlerin elektron-fonon etkileşim parametresine katkıları diğer modlarınkine kıyasla daha fazladır.

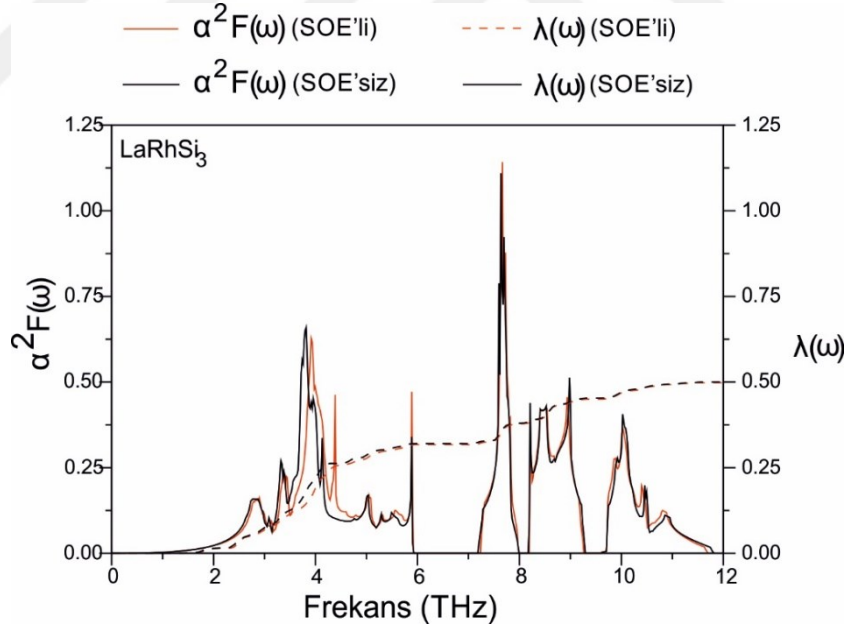
LaPtSi₃ bileşiği için frekanslar ve alan-merkezli fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametreleri ile kıyaslanmış halleri Tablo 3.6.'da yer almaktadır. Ayrıca en düşük A₁, B₁ ve en büyük A₁ fonon modlarının elektron-fonon parametresine katkısı diğer modlara kıyasla oldukça belirgindir. Bu modların özvektörleri Şekil 3.22.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.5. LaRhSi₃ malzemesi için elde edilmiş bazı süperiletkenlik değerleri ve önceki deneysel erilerle karşılaştırılması

	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{ln}(\text{K})$	$\gamma \left(\frac{mJ}{mol.K^2} \right)$	$T_c(\text{K})$
LaRhSi ₃ (SOE'li)	1,78	0,49	230,2	6,23	2,56
LaRhSi ₃ (SOE'siz)	1,76	0,50	236,6	6,20	2,80
Deneysel[118]	1,70	0,49	-	6,04	2,16

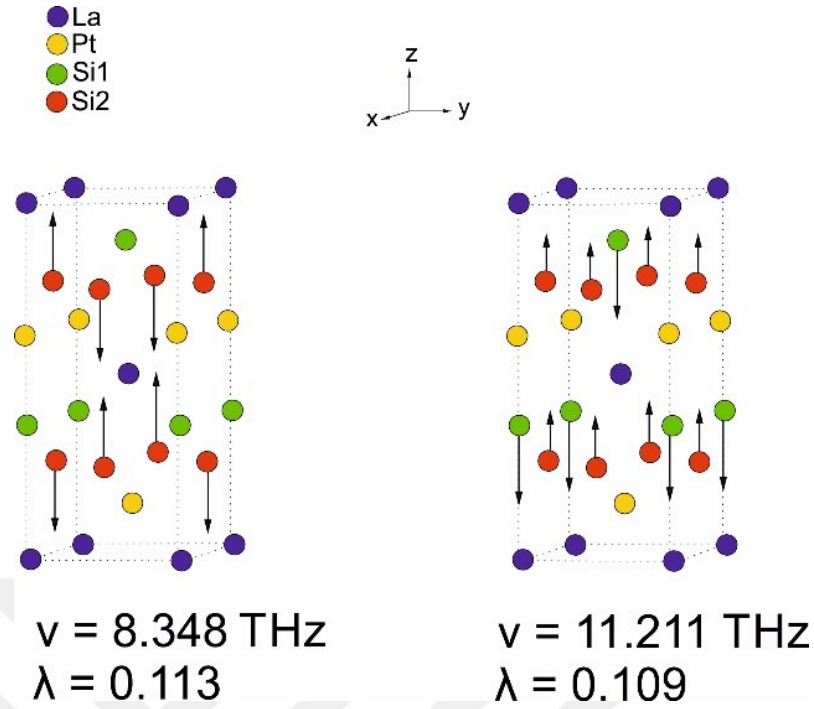
Tablo 3.6. LaPtSi₃ için titreşim modlarının frekansları (THz), elektron-fonon etkileşim parametrelerinin (λ) gösterimi.

LaPtSi ₃	E	A ₁	E	A ₁	B ₁	E	E	A ₁
Frekans	2,76	3,36	4,38	7,84	8,34	8,63	9,92	11,21
λ	0,08	0,07	0,06	0,03	0,11	0,05	0,02	0,11



Şekil 3.21. LaRhSi₃ $\alpha^2F(\omega)$ – λ değerlerinin frekansla değişimi

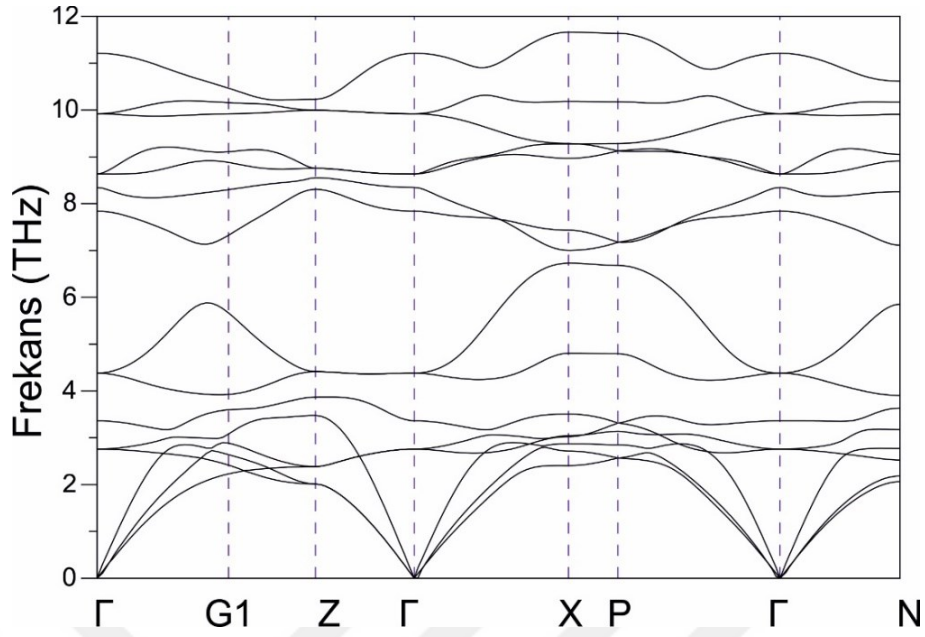
Şekil 3.22.'den en yüksek λ katkılı modlara bakıldığında Si atomlarının bariz titreşimleri dikkat çekmektedir. Buradan Si1 ve Si2 atomlarının yüksek elektron-fonon etkileşimi meydana getirdikleri sonucuna varabiliriz.



Şekil 3.22. LaPtSi₃ bileşiğinin bazı modlarının özvektörlerinin gösterilmesi

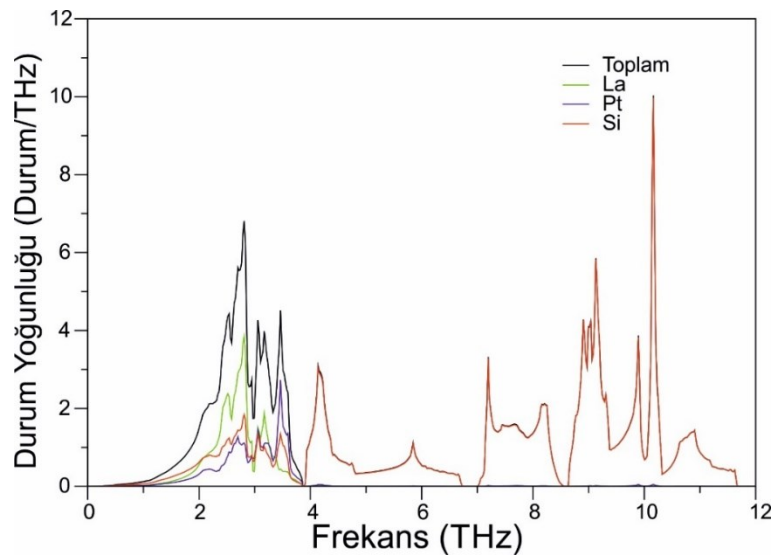
LaPtSi₃ için hesaplanmış fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunluğu Şekil 3.23.'te görülmektedir. Herhangi bir negatif fonon modunun olmaması bu bileşiğin BCT yapıda kararlı olduğunu göstermektedir. LaPtSi₃ için 12 adet optik mod olmasına karşın Z-Γ yönünde yozlaşmalardan dolayı bu sayı 10'a düşmektedir. Fonon dağılımında 6,8 THz'in hemen üstünde 0,2 THz'lik bir adet yasak bölge göze çarpmaktadır. Spektrumun frekansı ise 11.7 THz'e kadar uzanmaktadır.

Şekil 3.24.'te fonon için durum yoğunluğunun grafiği görülmektedir. Parçalı fonon DOS bize Si bazlı titreşimlerin tüm spektrum boyunca oldukça fazla dağılım gösterdiğine işaret etmektedir. Bunun nedeni Si atomlarının daha düşük kütleyle sahip olmalarıdır. Buna karşılık büyük kütleli La ve Pt atomlarının titreşimleri 3,9 THz'in üstünde neredeyse kaybolmaktadır.



Şekil 3.23. LaPtSi₃ için fonon dağılım grafiği

Şekil 3.25. ise bize LaPtSi₃ için, Eliashberg Spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresi λ ile nasıl değiştiğini gösteren grafiği göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere elektron-fonon parametresine en büyük katkı düşük frekanslardan gelmektedir. Tablo 3.7.'de ise hesaplanmış süperiletkenlik değerlerinin daha önceki sonuçlar ile kıyaslanması görülmektedir. Buna göre hesaplamalarımız, önceki veriler ile iyi bir uyum içerisinde. Görüldüğü gibi hesaplamalarımızla bulduğumuz teorik T_c değeri ile deneysel T_c değerleri arasında oldukça iyi bir uyum söz konusudur.

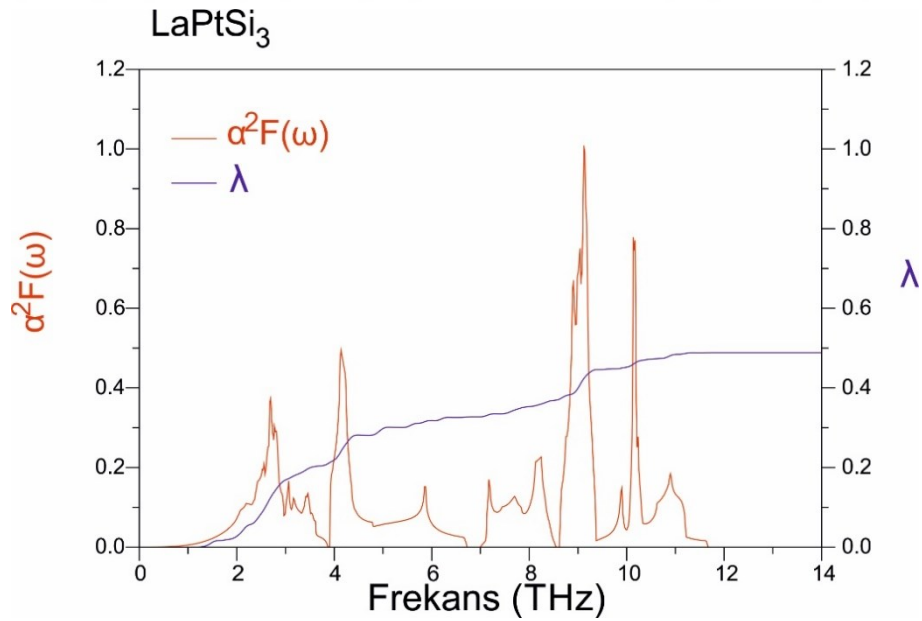


Şekil 3.24. LaPtSi₃ fonon DOS grafiği

Tablo 3.7. LaPtSi₃ malzemesi için elde edilmiş bazı süperiletkenlik değerleri ve daha önceki mevcut deneysel verilerle kıyaslanması

	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{ln}(\text{K})$	$\gamma\left(\frac{mJ}{mol.K^2}\right)$	$T_c(\text{K})$
LaPtSi ₃ (SOE'li)	1,50	0,488	213,94	5,2	1,39
LaPtSi ₃ (SOE'siz)	1,51	0,487	-	-	-
Deneysel [111]	-	-	-	4,4	1,52

LaIrSi₃ bileşiği için hesaplanmış modların frekansları ve alan-merkezli fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametreleri ile kıyaslanmış halleri Tablo 3.8.'de yer almaktadır. Tablo 3-8.'den en yüksek λ katkılı modlara bakıldığında Si atomlarının bariz titreşimleri dikkat çekmektedir. Buradan Si1 ve Si2 atomlarının yüksek elektron-fonon etkileşimi meydana getirdikleri sonucuna varabiliriz. Ayrıca en düşük A1, B1 ve en büyük A1 fonon modlarının elektron-fonon parametresine katkısı diğer modlara kıyasla oldukça belirgindir. Bu modların özvektörleri Şekil 3.26.'da gösterilmiştir.

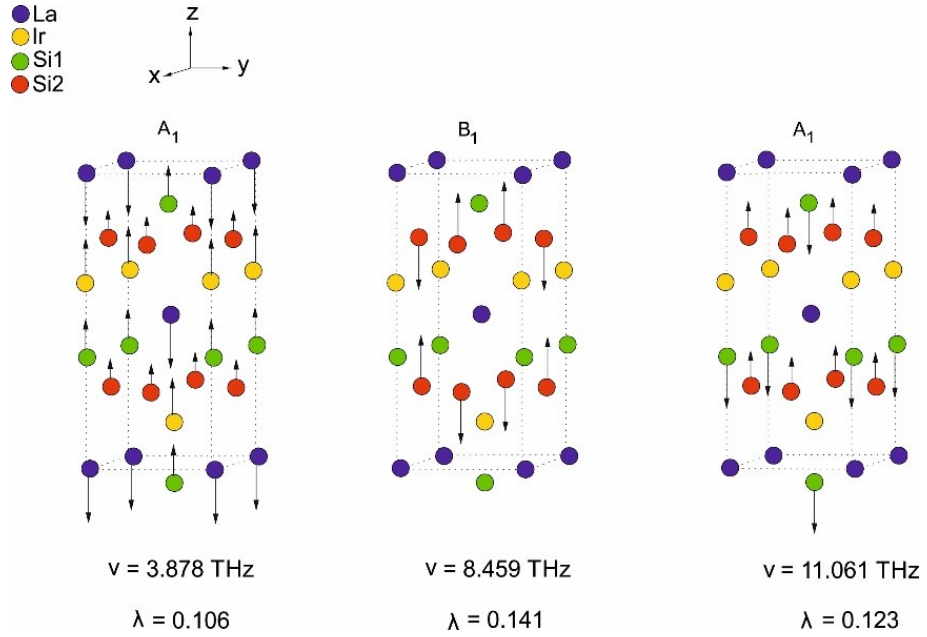


Şekil 3.25. LaPtSi₃ için $\alpha^2 F(\omega)$ – λ değerlerinin frekansla değişimi

Tablo 3.8. LaIrSi₃ malzemesi için titreşim modlarının frekansları (THz), elektron-fonon etkileşim parametrelerinin (λ) gösterimi.

LaIrSi ₃	E	A ₁	E	E	B ₁	A ₁	E	A ₁
Frekans	3,35	3,88	4,63	8,05	8,46	8,95	11,03	11,06
λ	0,09	0,11	0,06	0,08	0,14	0,04	0,02	0,12

LaIrSi₃ için hesaplanmış fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunluğu ise sırasıyla Şekil 3.27. ve Şekil 3.28.'de görülmektedir. Üç akustik ve beş optik mod ilk frekans bölgesinde yer alır. Bu modlar birbirlerine oldukça girmiş haldedir. İkinci ve üçüncü bölgelerdeki modlar daha az dağılım gösterir. Bu iki bölge birbirlerinde 0,2 THz gibi çok dar bir aralıkla ayrılmıştır. Dördüncü bölge ise 10,2 THz den 12,7 THz'ye kadar uzanmaktadır. Bu son bölgede üç adet dağılım gösteren optik mod mevcuttur. Şekil 3.28.'den görülen kısmi fonon durum yoğunluğu bize Si1 ve Si2 atomlarının tüm spektrum boyunca dağılım gösterdiğine işaret eder. Daha ağır olan La ve Ir atomlarının titreşimleri ise 4,7 THz'den sonra yok olmaktadır. Özellikle 4,7 THz ve 6,4 THz frekansları arasında sadece Si2 atomlarının katkısı göze batmaktadır. Yüksek frekanslarda ise Si1 ve Si2 atomları birlikte titreşmeye devam etmektedirler.

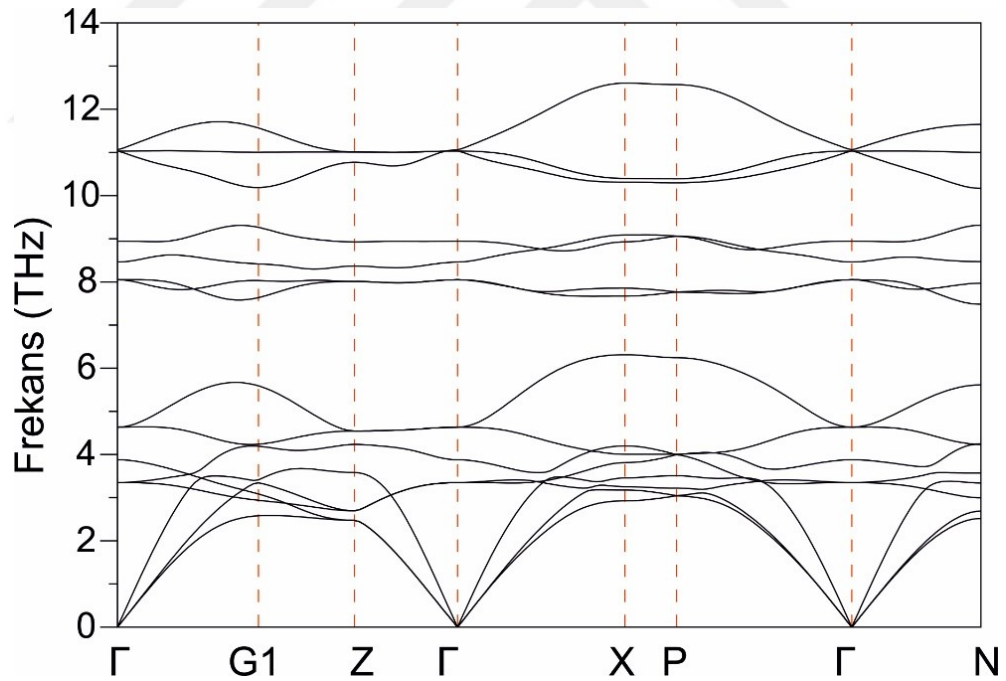


Şekil 3.26. LaIrSi₃'ün bazı modlarının özvektörlerinin gösterilmesi

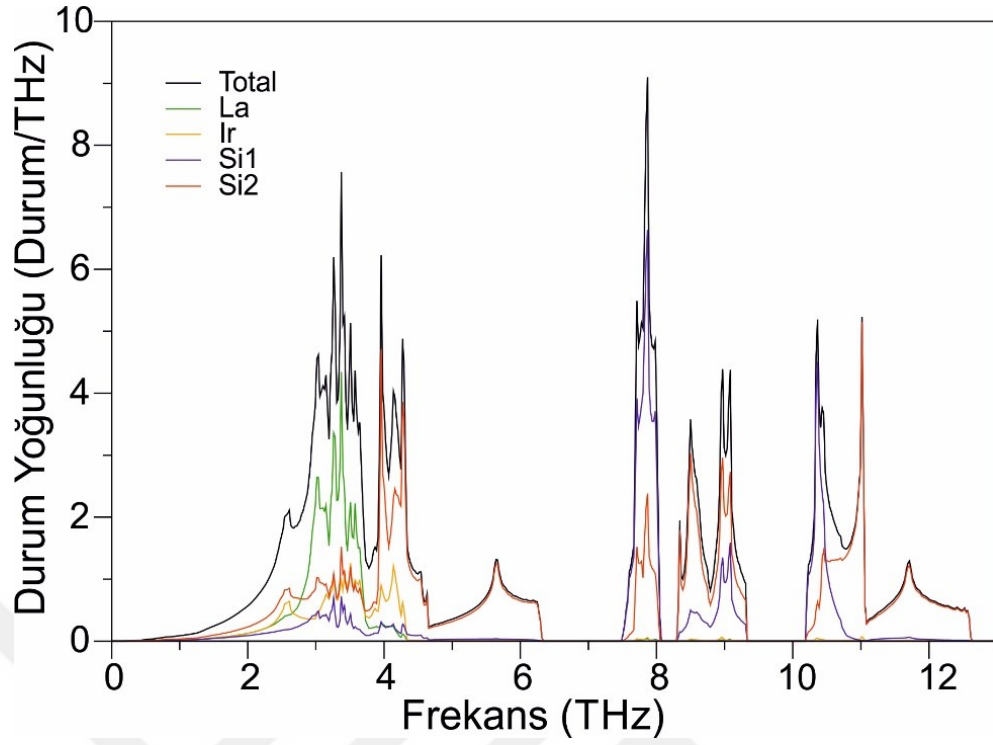
LaIrSi₃ için hesaplanmış süperiletkenlik parametreleri Tablo 3.9.'da, Eliashberg spektral fonksiyonu λ 'nın frekansla değişimini gösteren grafik ise Şekil 3.29.'da görülmektedir. Bu şekilden de görüleceği üzere elektron-fonon parametresine en büyük katkı düşük frekanslardan gelmektedir. LaIrSi₃ malzemesinde Ir atomlarının elektron-fonon etkileşmesinde etkin bir rol oynadığını göstermektedir.

Tablo 3.9. LaIrSi₃ malzemesi için elde edilmiş süperiletkenlik parametreleri ve mevcut önceki verilerle kıyaslanması

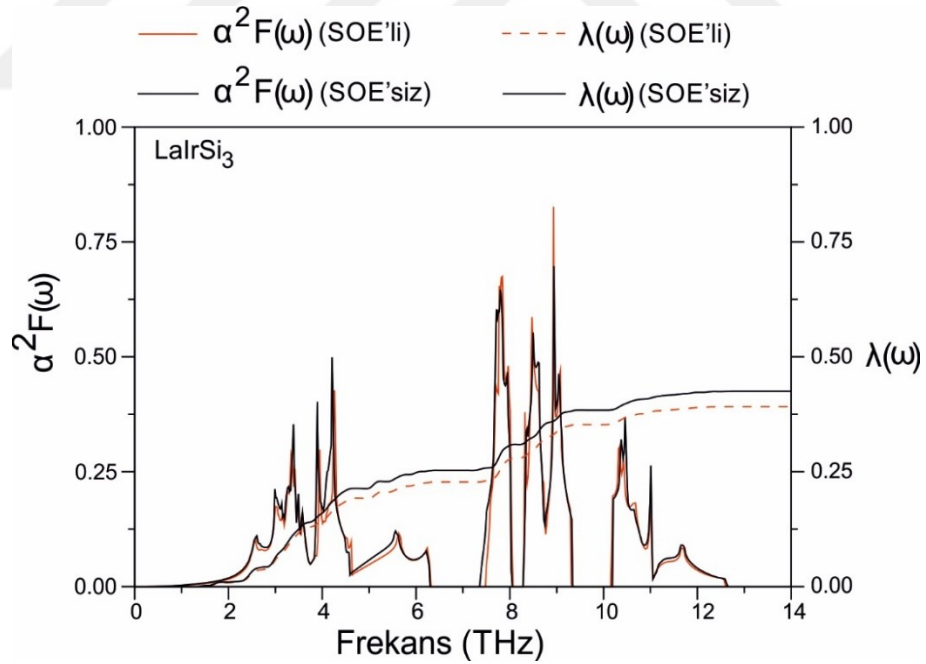
	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{ln}(\text{K})$	$\gamma\left(\frac{mJ}{mol.K^2}\right)$	$T_c(\text{K})$
LaIrSi ₃ (SOE'li)	1,47	0,39	253,2	4,85	0,89
LaIrSi ₃ (SOE'siz)	1,58	0,42	255,2	5,28	1,24
DeneySEL [116]	-	-	-	4,50	0,77



Şekil 3.27. LaIrSi₃ fonon dağılımı



Şekil 3.28. LaIrSi₃ bileşiği için hesaplanmış fonon DOS grafiği



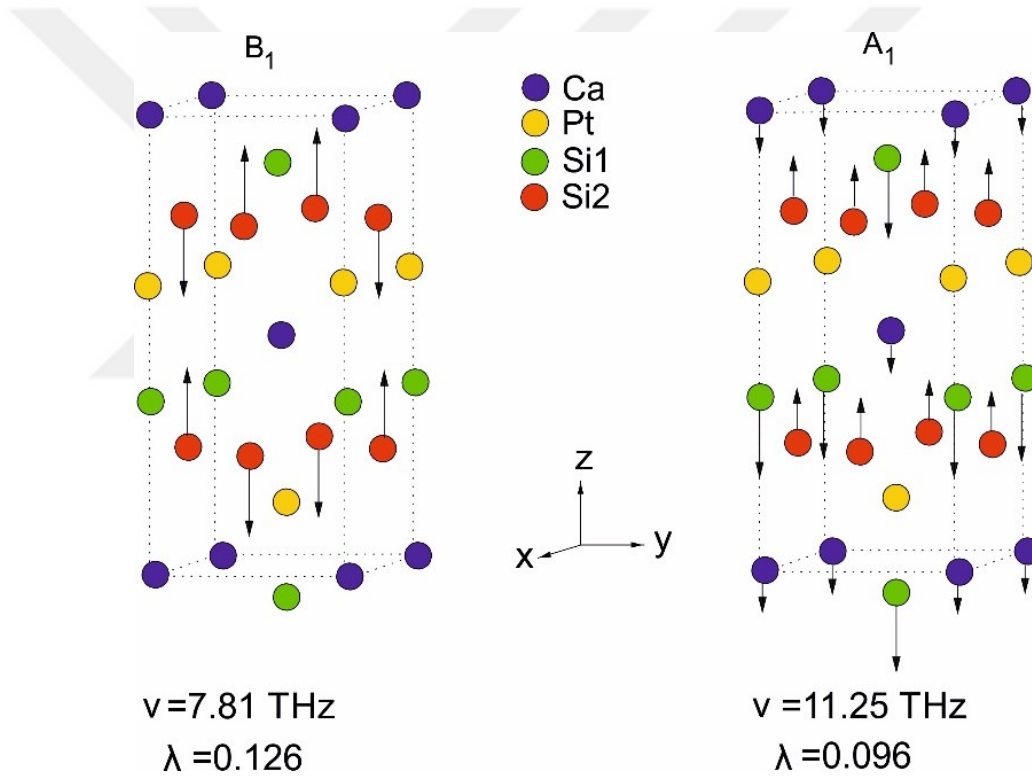
Şekil 3.29. LaIrSi₃ için $\alpha^2 F(\omega)$ – λ değerlerinin frekansla değişimi

CaPtSi₃ bileşiği için hesaplanmış frekanslar ve alan-merkezli fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametreleri ile kıyaslanmış halleri Tablo 3.10.'da yer

almaktadır. Ayrıca B₁ ve en büyük A₁ fonon modlarının elektron-fonon etkileşim parametresine katkısı diğer modlara kıyasla oldukça belirgindir. Bu modların özvektör ile gösterimleri Şekil 3.30.'da gösterilmiştir.

Tablo 3.10. CaPtSi₃ için titreşim modlarının frekansları (THz), elektron-fonon etkileşim parametrelerinin (λ) gösterimi.

CaPtSi ₃	E	A ₁	E	B ₁	E	A ₁	E	A ₁
Frekans	3,73	4,53	4,86	7,81	8,09	8,38	9,92	11,25
λ	050	0,029	0,032	0,126	0,050	0,020	0,019	0,096

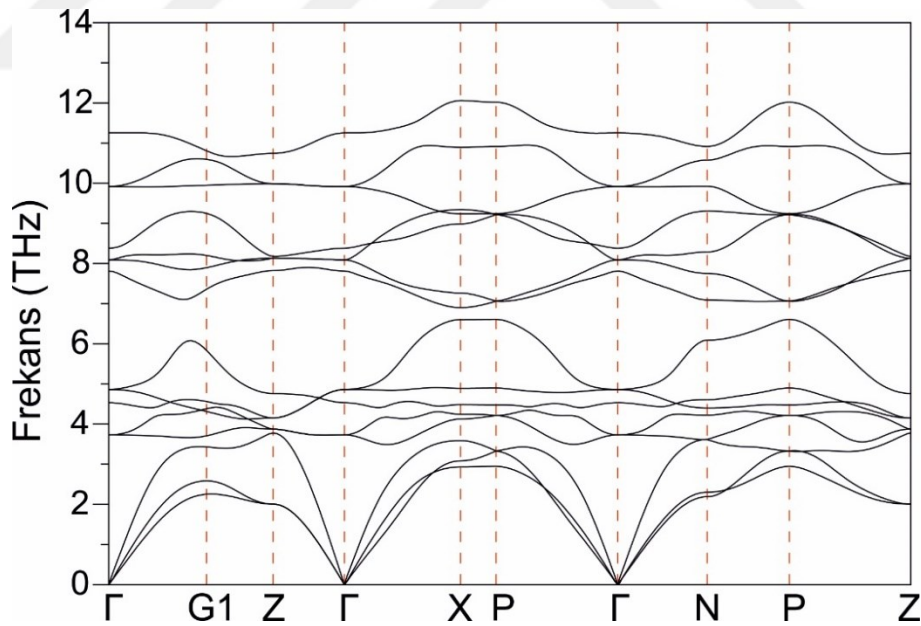


Şekil 3.30. CaPtSi₃ malzemesinin bazı modlarının özvektörleri ile gösterimi

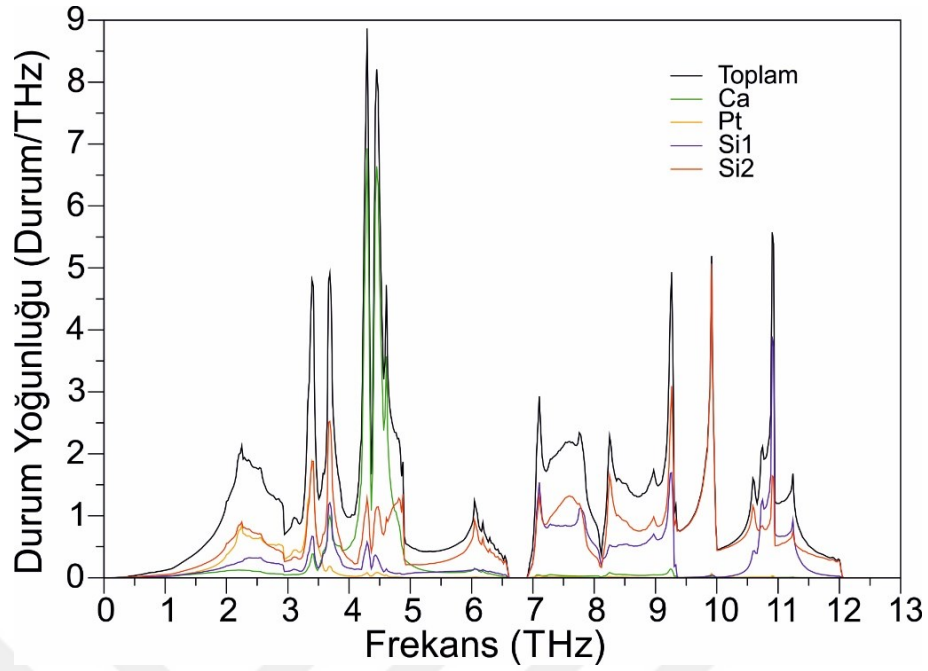
CaPtSi₃ için hesaplanmış fonon dağılım ve kısmi fonon durum yoğunluğu grafikleri sırasıyla Şekil 3.31. ve Şekil 3.32.'de görülmektedir. Şekil 3.31'de görüldüğü gibi CaPtSi₃ malzemesi 0-6.6 THz aralığı ilk aralık olmak üzere iki bölgeye ayrılmaktadır. Bu iki bölge birbirlerinden 0,3 THz gibi çok küçük bir aralıkla ayrılmıştır. Bu nedenle malzemenin fononik özellik gösterdiği söylenebilir. CaPtSi₃, 12,1 THz'ye kadar titreşim yapabilmektedir. 0 ile 3,9 THz arasındaki titreşimler güçlü Pt-Si bağı

nedeniyle bu iki elementin hâkimiyeti altındadır. 3,9 ile 4,6 THz arası Ca atomlarınca ele geçirilmiştir. Bu bölgeye diğer atomlardan az da olsa katkı gelmektedir. 4,6 THz'nin üzerinde ise ağır Pt atomlarının titreşimleri neredeyse yok olmuştur. Spektrumun her bölgesinde mevcut olan Si atomlarının titreşimleri süperiletkenlikte etkin rol oynamalarını da sağlamıştır.

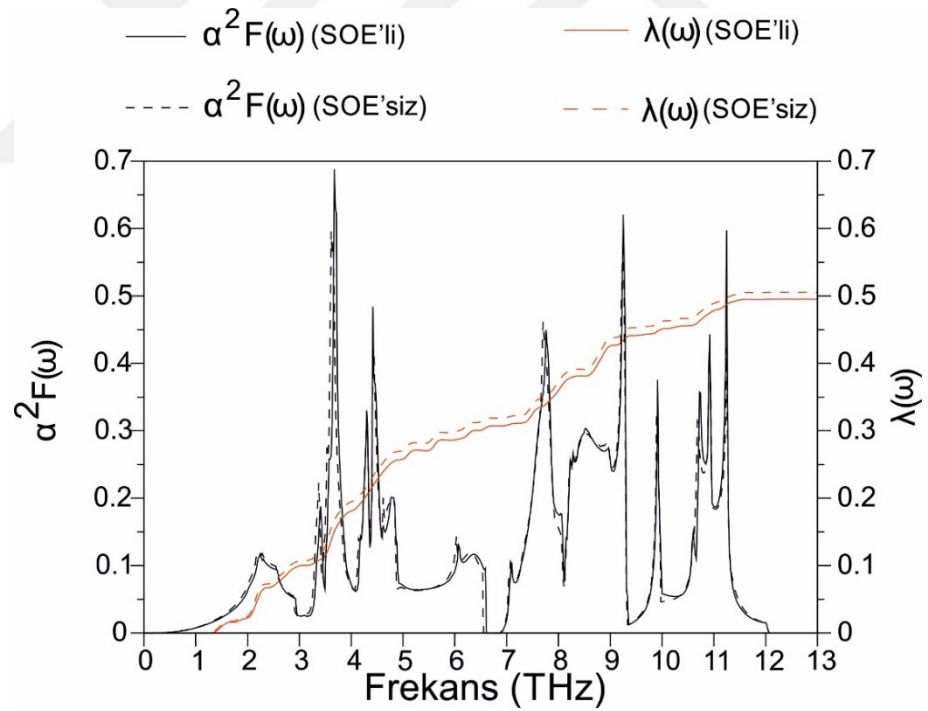
Şekil 3.33.'te ise CaPtSi_3 için Eliashberg Spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansla nasıl değiştiğini gösteren grafik görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere düşük frekanslı titreşimlerin elektron-fonon etkileşim parametresine katkıları diğer modlarınkine kıyasla daha fazladır. Tablo 3-11.'de CaPtSi_3 için hesaplanmış süperiletkenlik değerleri görülmektedir. Görüldüğü gibi tüm spektrum boyunca titreşen Si atomları nedeniyle elektron-fonon etkileşimine tüm modlardan neredeyse eşit seviyede katkı gelmektedir. Ayrıca hesaplanan değerler ile daha önceki veriler oldukça iyi uyum içersindedirler.



Şekil 3.31. CaPtSi_3 için fonon dağılım grafiği



Şekil 3.32. CaPtSi₃ bileşiği için hesaplanmış fonon DOS



Şekil 3.33. CaPtSi₃ için $\alpha^2 F(\omega)$ – λ değerlerinin frekansla değişimi

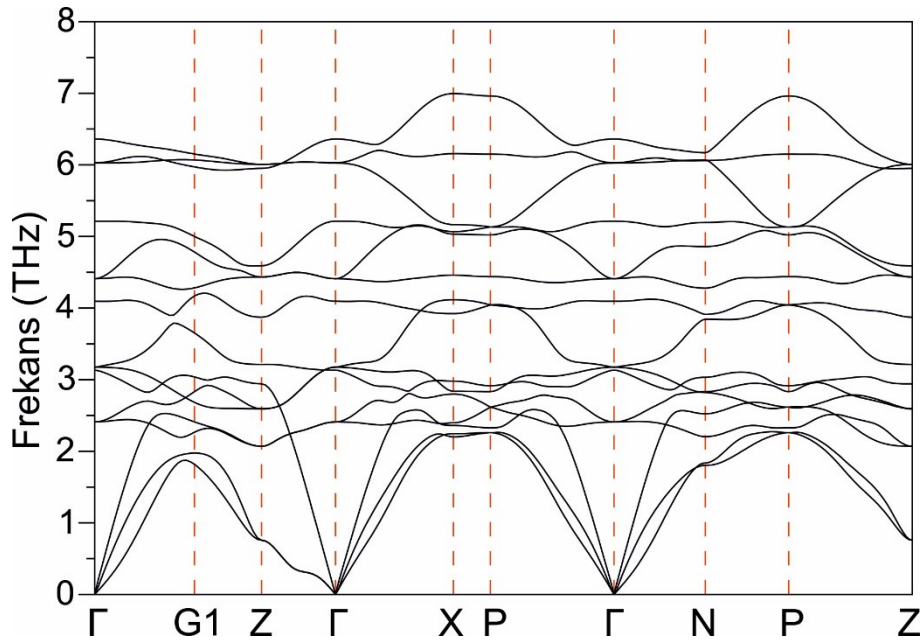
SrPtGe₃ malzemesi için hesaplanmış fonon dağılım grafiği Şekil 3.34.'te görülmektedir. Üçü akustik on ikisi optik olmak üzere onbeş adet fonon modu görülmektedir. Dağılım frekansı 7,0 THz değerine kadar uzanmaktadır. Fonon dağılım

eğrileri arasında 4,20 THz ile 4,25 THz arasında 0,05 THz'lik çok küçük bir boşluk bulunmaktadır.

Tablo 3.11. CaPtSi₃ malzemesi için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve daha önceki mevcut deneysel verilerle karşılaştırılması

	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{\text{In}}(\text{K})$	$\gamma\left(\frac{\text{mJ}}{\text{mol.K}^2}\right)$	$T_c(\text{K})$
CaPtSi ₃ (SOE'li)	1,44	0,49	239	4,9	2,4
CaPtSi ₃ (SOE'siz)	1,49	0,51	234	5,2	2,5
Deneysel [105]	-	0,49	-	4,0	2,3

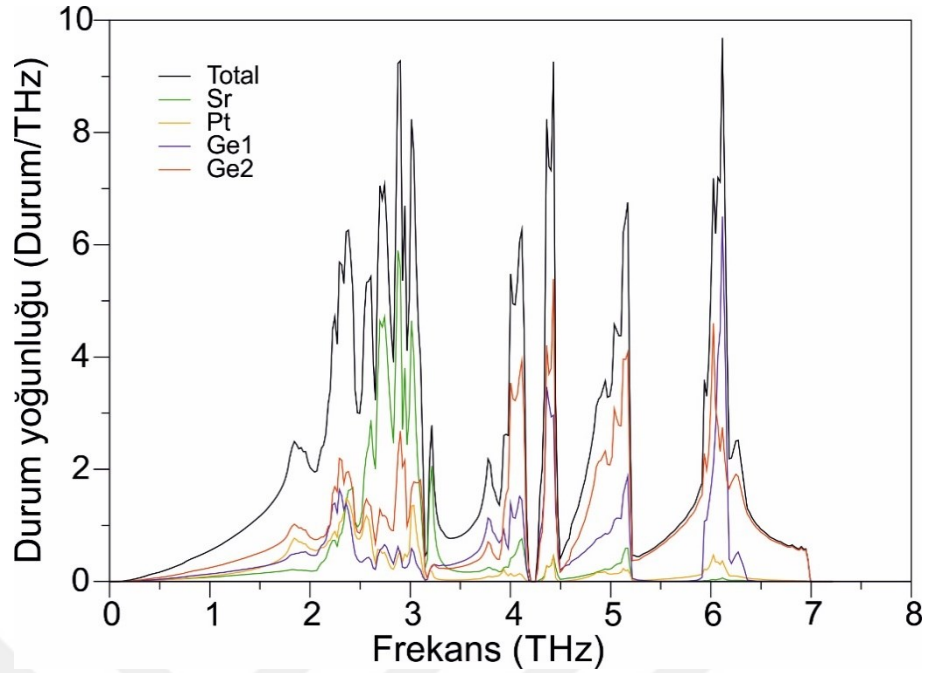
Bu da fonon spektrumunu iki bölgeye ayırmaktadır. 0 THz ile 4,20 THz'lik ilk bölgede üç akustik ve altı optik mod olmak üzere toplamda dokuz mod mevcuttur. Özellikle bu bölgede yer alan boyuna akustik dal oldukça dağılım göstererek düşük frekanslı optik modlarla çakışık haldedir. Bu da termal iletkenlik üzerinde azaltıcı bir etkinin olduğunu göstermektedir. İkinci bölge ise 4,25 THz ile 7,00 THz arasında yer alıp toplamda altı optik mod mevcuttur. Bu modların hepsi X-P yönü dışında oldukça yüksek dağılım göstermektedir.



Şekil 3.34. SrPtGe₃ için fonon dağılım grafiği

SrPtGe₃ için fonon spektrumunun detayları Şekil 3.35.'te gösterilmiş olan tam ve kısmi fonon DOS ile açıklanmaya çalışılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi 2,5 THz'nin altında yer alan titreşim modları bileşikteki en ağır element olan Pt atomu ile en hafif olan Ge(1,2) atomlarınca hâkimiyet altına alınmışken Sr atomlarından da bir miktar titreşim katkısı geldiği görülmektedir. Ge atomları her ne kadar bileşikteki en hafif atomlar olsalar da özellikle akustik modlara oldukça yüksek katkı yapmaktadırlar. Bu gözlem özellikle Pt ve Ge atomları arasında güçlü bir kovalent bağ olduğu kanısı uyandırmaktadır. 2,5 THz ve 3,3 THz arasındaki frekanslar arasındaki titreşimler özellikle Sr atomlarından gelen titreşimlerin etkisi altında olmasına karşın diğer iki atomdan da hatırı sayılır bir katkı mevcuttur. 3,3 THz ile 5,3 THz aralığı az da olsa Sr-Pt atomlarından gelen katkıyı barındırsa da bu bölgeye en büyük katkı Ge(1,2) atomlarından gelmektedir. 5,3 THz'den büyük frekanslar ise tamamen bileşikteki en hafif Ge(1,2) atomlarının hâkimiyeti altındadır. Bu bölgede Sr atomları neredeyse sessiz kalırken Pt atomları hatırı sayılır bir katkıda bulunmaktadır. Bileşikteki en ağır atom Pt olsa da Ge ile yaptıkları güçlü kovalent bağ Pt atomlarının yüksek frekanslarda da titreşmelerine neden olmaktadır. Şekil 3.35.'ten de görülebildiği gibi Ge atomları tüm spektrum üzerinde etkiye sahip olmaları nedeniyle malzemenin süperiletkenliğinde önemli bir rol oynamaktadırlar.

SrPtGe₃ malzemesi için ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi değeri SOE'li 0,47 olarak hesaplanmışken aynı değer SOE'siz 0,50 olarak bulunmuştur. Bu değer zayıf bir elektron-fonon etkileşimin olduğunu kanıttır. Şekil 3.36.'da elektron-fonon etkileşim parametresi ve Eliashberg spektral fonksiyonunun titreşim frekanslarına göre nasıl değiştiklerini gösteren grafik görülmektedir. Bu şekilde de görüldüğü gibi λ değeri artan frekansla doğru orantılı olarak artmaktadır. 0-4,20 THz aralığındaki titreşimlerden λ değerine gelen katkının oranı % 66,0 iken geri kalan kısımdan gelen katkı % 34,0 kadardır. Buradan λ değerine tüm fonon modlarından benzer miktarda bir katkının geldiğini söyleyebiliriz. SrPtGe₃ malzemesi için hesaplanmış süperiletkenlik parametreleri Tablo 3.12.'de görülmektedir.



Şekil 3.35. SrPtGe₃ için fonon DOS grafiği

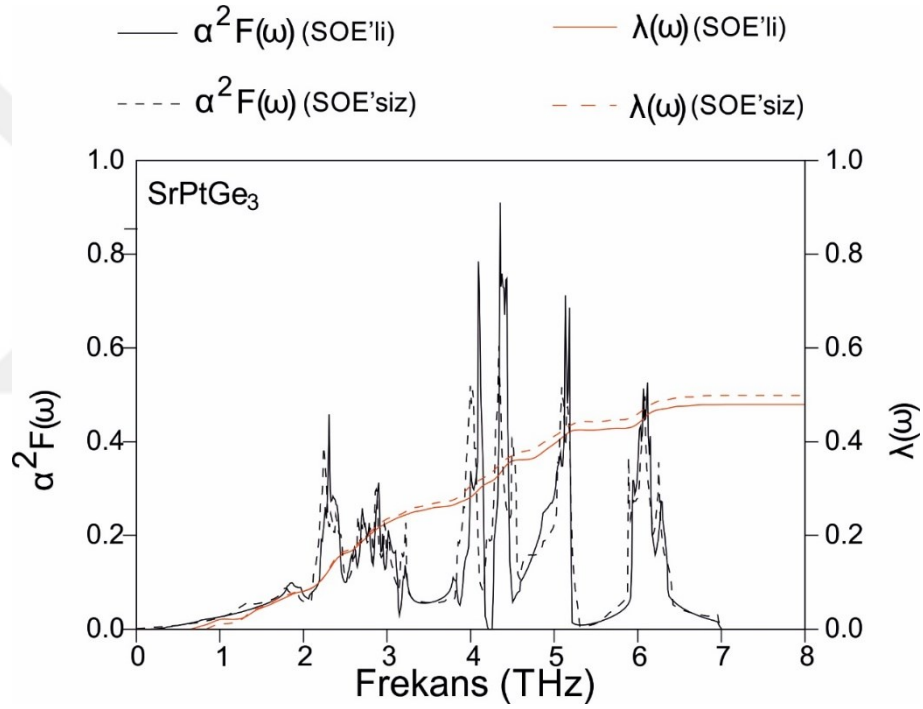
3.6. Sonuç

Tezin bu kısmında BaNiSn₃-tipi malzemelerin fiziksel özellikleri DFT ile incelenerek yorumlandı. Bu tip malzemelerde NC yapı nedeniyle ASOE görülmekte olup simetrinin kırıldığı yöne dik yönlerde ikili dejenere bantların ayrıştığı ve bu ayrışmalar nedeniyle Fermi yüzeylerinin ikiye ayrıldığı görülmektedir. Ancak bu ayrışmalar çok büyük olmayıp bileşiklerde GS dışında farklı bir süperiletkenlik görülmemektedir. Ayrıca Fermi enerji seviyesi yarımetal elementin p kabuğunun etkisi altında olduğu için SOE çok büyük bir etki göstermemektedir.

Titreşim özelliklerinde de benzer bir durum görülmekte ve SOE'nin çok büyük bir etki yapmadığı görülmektedir. Yine de bileşiklerin toplam atom numaraları büyüdükçe SOE daha fazla hissedilmekte ve parametreler daha fazla değişmektedir. Bu tip bileşiklerde her ne kadar SOE çok fazla değişime neden olmasa da SOE ile yapılan hesaplamalar deneysel veriler ile çok daha iyi bir uyum göstermektedir.

Tablo 3.12. SrPtGe₃ malzemesi için hesaplanmış bazı süperiletkenlik değerleri ve mevcut önceki deneysel verilerle karşılaştırılması

	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{\text{In}}(\text{K})$	$\gamma\left(\frac{\text{mJ}}{\text{mol. K}^2}\right)$	$T_c(\text{K})$
SrPtGe ₃ (SOE'li)	1,60	0,47	149	5,4	1,3
SrPtGe ₃ (SOE'siz)	1,66	0,50	150	5,8	1,5
Deneysel[133]	1,35	-	-	4,0	1,0
Deneysel[127]	-	-	-	4,7	0,84



Şekil 3.36. SrPtGe₃ için $\alpha^2 F(\omega) - \lambda$ değerlerinin frekansla değişimi

BÖLÜM 4. SKUTTERUDITE BİLEŞİKLER

4.1. Genel Bilgi

Doldurulmuş Skutterudite olarak bilinen MT_4X_{12} genel formülü ile tanımlanmış kafesvari çerçeveye sahip metallerearası bileşikler ilk defa Jeitschiko ve Braun[134] tarafından bilim dünyasına duyurulmuştur. Bulunuşlarıyla beraber bu malzemeler hem teorik hem de deneysel olarak bilim dünyasının ilgisini üzerlerinde toplamışlardır. Bu ilginin özellikle doldurulmuş Skutterudite'ların Fermi-sıvısı olmayan davranışları, değerlik dalgalanmaları, Kondo davranışları, termoelektrik özellikleri, ağır-Fermiyon davranışları ve hem geleneksel hem de geleneksel olmayan süperiletkenlik göstermelerinden kaynaklandığı rahatlıkla söylenebilir [135-144]. Kafes kısmını oluşturan kalıcı T_4P_{12} atomları konuk M atomları ile doldurularak oluşan bu bileşikte yerel olarak titreşen fonon modlarının olduğu gözlemlenmiştir. [145;146] . Bu konuk atomların titreşimleri “başıboş titreşimler” olarak adlandırılmaktadır[147-150]. Bu başıboş titreşimlerin malzemenin termal iletkenliğini azalttığı belirlenmiş; bu olay da akustik fonon modlarının düşük frekanslı optik fonon modlarıyla ile üst üste binmesinden kaynaklandığı tespit edilmiştir [147-150]. Her ne kadar bu başıboş titreşim modları termal iletkenliği azalttığı gözlemlense de aynı titreşim modlarının elektronik yapıya herhangi bir katkılarının olmaması beklenmektedir [147].

Genel formülü MPt_4Ge_{12} (M=lantanit veya toprak alkali) olan Pt-Ge kafesine sahip Skutterudite bileşikleri deneysel olarak keşfedildikten sonra hem deneysel hem de teorik çalışmaların hedefinde olmuşlardır [151-159]. Özel olarak, Bauer ve arkadaşları[159] 2007 senesinde $SrPt_4Ge_{12}$ ve $BaPt_4Ge_{12}$ malzemelerinin sırasıyla 5,35 K ve 5,10 K sıcaklık değerlerinde süperiletkenlik gösterdiklerini buldular. Bauer ve arkadaşları [159] aynı zamanda bu çalışmada konuk atomların süperiletkenliğe bir katkılarının olmadığını, buna karşılık Pt-Ge kafesinden kaynaklı bir süperiletkenlik

olduğu sonucunu rapor etmişlerdir. Bir sonraki sene Grytsiv ve arkadaşları [160] $\text{CaPt}_4\text{Ge}_{12}$, $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$ ve $\text{EuPt}_4\text{Ge}_{12}$ bileşiklerini deneysel olarak elde ederek hem deneysel hem de teorik olarak fiziksel özelliklerini incelediler. Bu çalışmada Eu-bazlı bileşiğin f kabuklarının hibritleşmediklerini ve komşularıyla herhangi bir spin-polarizasyonuna girmediklerini gözlemlediler. Bunun sonucunda uzun mesafeli manyetik çiftlenimlerin son derece zayıf olması gerektiğini öne sürdüler. 2010 senesinde Mahishi ve arkadaşları [158] $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$ ve $\text{BaPt}_4\text{Ge}_{12}$ malzemeleri için ^{195}Pt NMR çalışmaları yapmışlardır ve bu çalışmalarda incelenen bu iki malzeme için Pt 5s kabuklarından gelen katkılarının $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$ 'nin Pt 5s kabuğundan gelen katkıdan daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Aynı sene Gumeniuk ve arkadaşları [156] Pt-Ge tabanlı $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$ (M=Sr, Ba, La, Nd, Sm ve Eu) bileşikleri için elektronik yapıda konuk M atomlarının elektronlarını Pt-Ge kafesine verdiklerini buldular. Aynı zamanda benzer Pt-Ge kafesine sahip olan $\text{PrPt}_4\text{Ge}_{12}$ bileşiğinde tersinir-zaman-simetrisinin kırılmasından kaynaklı geleneksel olmayan süperiletkenlik olduğu da keşfedilmiştir [161-163]. Jeon ve arkadaşları [164] ise $\text{PrPt}_4\text{Ge}_{12-x}\text{Sb}_x$ malzemesi için yaptıkları çalışmada başıboş fonon titreşimlerinin hem elektronik hem de süperiletkenliği herhangi bir etkisinin olmadığını belirtmişlerdir.

Bu kısımda $\text{BaPt}_4\text{Ge}_{12}$, $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$ ve $\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}$ malzemeleri için ilk-prensipler metodu ile elektronik, titreşim ve elektron-fonon etkileşimi incelenmiştir. Elde edilen veriler daha önceki deneysel ve teorik sonuçlar ile kıyaslanarak yorumlanmıştır.

4.2. Yöntem

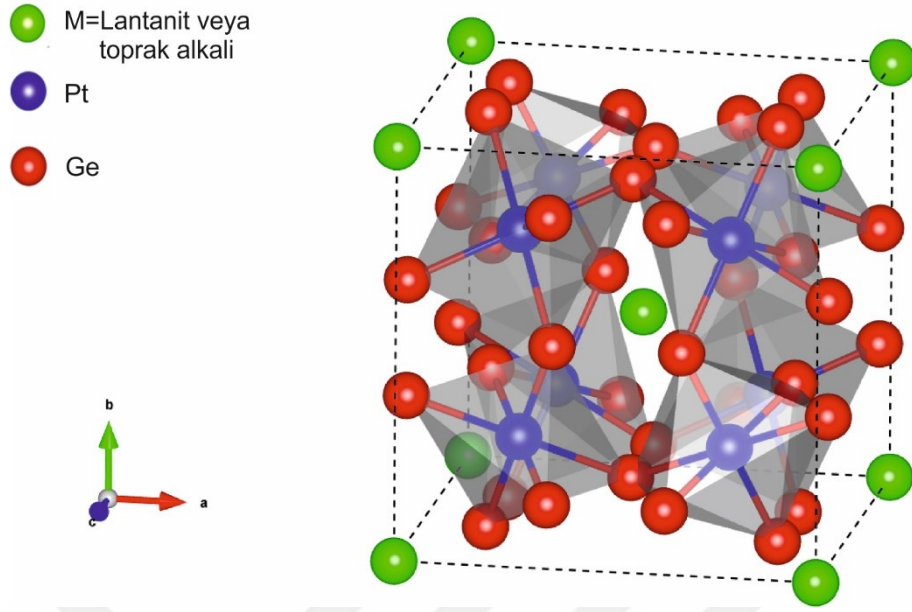
Hesaplamalarımızda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak kodlanmış Quantum Espresso [121;122] programı kullanılmıştır. Tüm bileşikler için GGA şeması kullanılarak Perdew-Burke-Ernzerhof [123] tarafından parametrize edilmiş ultrasoft pseudopotansiyeller kullanılmıştır. SOE'li hesaplamalarda tam-rölativistik pseudopotansiyeller kullanılırken SOE'siz hesaplamalarda skalar-rölativistik pseudopotansiyeller kullanılmıştır. Dalga fonksiyonları için ayırma enerjisi 60 Ry seçilirken yük yoğunluğu için bu değer 600 Ry olarak seçilmiştir. Örgü parametreleri olarak deneysel sonuçlardan elde edilen parametreler kullanılmış ve iç parametreler

$(8 \times 8 \times 8) \vec{k}$ –noktası kafesi kullanılarak elde edilmiştir. Elektronik özelliklerin hesaplanmasında ise $(24 \times 24 \times 24) \vec{k}$ –noktası kafesi kullanılmıştır. Hesaplamalar indirgenemez Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack [124] şeması yardımıyla $\vec{k}$ –noktalarına ayrılmış ve enerji ifadeleri kendi kendini doğrulayan Kohn-Sham [89] denklemleri yardımıyla elde edilmiştir.

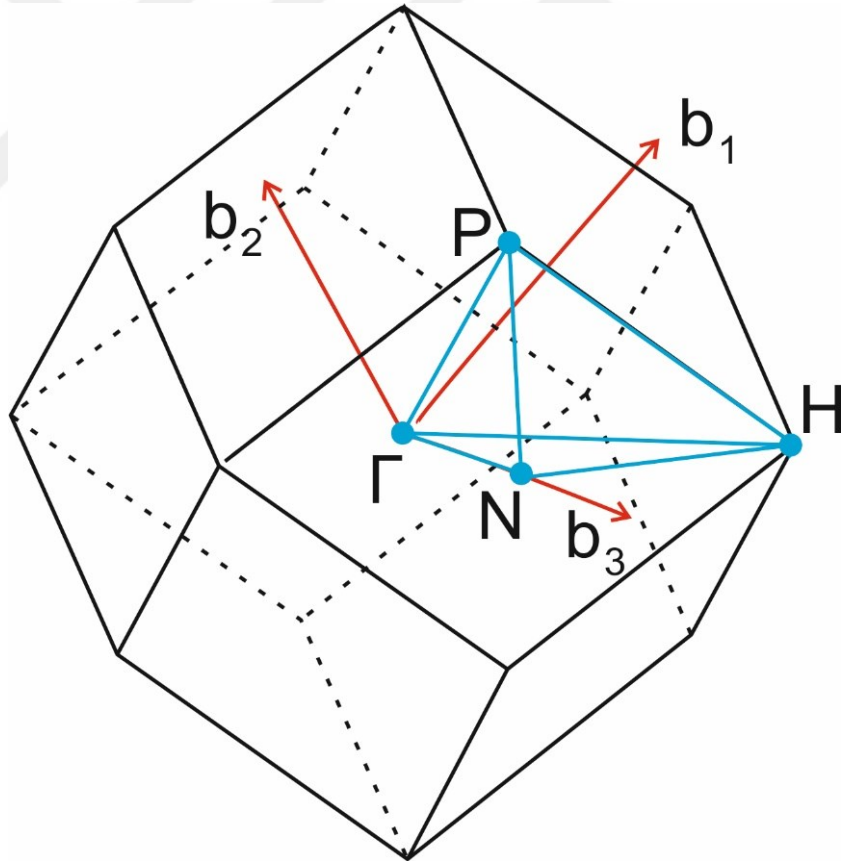
Örgü titreşim hesaplamaları için Doğrusal Tepki Yaklaşımı kapsamında Yoğunluk Fonksiyonel Tedirgeme Teorisi kullanılmıştır [121;122]. Fonon hesaplamaları için $(4 \times 4 \times 4) \vec{q}$ –noktası kafesi kullanılmıştır. Elde edilen dinamik matrisler Fourier dönüşümü ile gerçek uzaya aktarılmış ve istenilen $\vec{q}$ –noktasında fonon modları incelenecek şekle dönüştürülmüştür. Elde edilen sonuçlar Migdal-Eliashberg [125;126] yaklaşımı kullanılarak süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Elektron-fonon etkileşim matrisi ve Eliashberg fonksiyonu elde edilen sonuçlar vasıtasıyla hesaplanmıştır [165].

4.3. Yapısal Özellikler

İncelenen $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$ (M= Sr, Ba, Th) malzemeleri Şekil 4.1.’de görülen Skutterudite adı verilen CoAs-tipi bcc yapıda kristalleşmektedir. Yapı için birinci Brillouin bölgesi Şekil 4.2.’de gösterilmiştir. Yapının uzay grubu numarası $Im\bar{3}$ (Wyckoff no:204) olup M atomları 1a (0.0.0) pozisyonunda yerleşmişken dört adet Pt atomu 8c (1/4, 1/4, 1/4) pozisyonunda ve 12 adet Ge atomu 24g (0,y,z) pozisyonunda yer alır. Burada y ve z parametreleri “iç parametreler” olarak adlandırılıp Ge atomlarının kristal içerisindeki göreceli yerlerini ifade ederler. Sistemin fiziksel özelliklerini incelerken daha önceden kullanılmış olan deneysel örgü parametresi olan a değerleri kullanılmıştır [152;166]. Arkasından bu örgü parametresini kullanarak atomik pozisyonlar için minimum enerji değerini hesapladık ve y,z iç parametrelerini elde ettik. Bu değerler ve atomlar arası mesafeler Tablo 4.1.’de görülmektedir. Her bir platinyum atomu bir sekizyüzlü oluşturacak şekilde yerleşirken germanyum atomları basit kübik yapının köşelerine yerleşmiş durumdadır. Platinyum atomlarının çevresinde dört adet germanyum atomu mevcutken germanyum atomlarının çevresinde on iki adet platinyum atomu yer alır.



Şekil 4.1. $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$ malzemesinin kristal yapısının gösterimi



Şekil 4.2. Skutterudite BCC yapı için indirgenmiş Brillouin bölgesinin gösterimi

Tablo 4.1. Skutterudite bileşikler için hesaplanmış iç parametreler ve atomlar arası mesafeler

	y	z	d_{M-Ge}	d_{Pt-Ge}	d_{Ge-Ge}
BaPt ₄ Ge ₁₂	0,15870	0,36039	3,403	2,516	2,462
Deneysel	0,15302	0,35681	3,375	2,509	2,489
SrPt ₄ Ge ₁₂	0,14954	0,35514	3,334	2,502	2,506
Deneysel	0,15197	0,35554	3,347	2,498	2,505
ThPt ₄ Ge ₁₂	0,14935	0,35455	3,306	2,484	2,500
Deneysel	0,15210	0,35570	3,324	2,4793	2,480

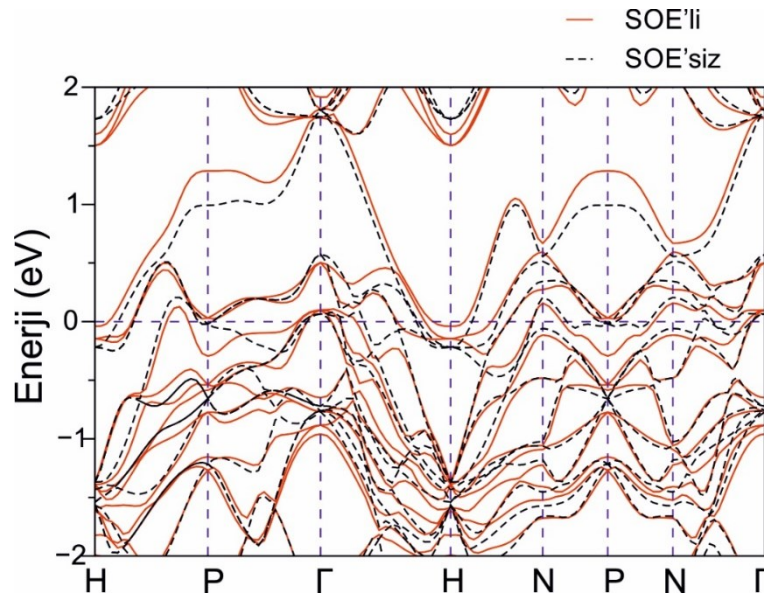
4.4. Elektronik Hesaplamalar

BaPt₄Ge₁₂, SrPt₄Ge₁₂, ThPt₄Ge₁₂ bileşikleri için hesaplanmış olan elektronik yapı SOE'li ve SOE'siz olarak Şekil 4.3., Şekil 4.4. ve Şekil 4.54.'te sunulmuştur. Yapılan hesaplamalar daha önceki çalışmalar ile oldukça iyi uyum göstermektedir[167]. Fermi seviyesini kesen bantlar bileşiklerin metalik bir karakter gösterdiğinin kanıtıdır. SOE'nin hesaba katılması sonucunda yüksek simetri noktalarında bazı bantlarda ayrışmalar olduğu görülmektedir. BaPt₄Ge₁₂ bileşiği için H simetri noktasında Fermi seviyesinin hemen altında 6'lı bantların 2'li ve 4'lü bantlara ayrıştığı görülmektedir. Bu ayrışan bantlar arasındaki SO ayrışma enerjisi yaklaşık olarak 0,1 eV kadardır. P noktasında da benzer bir ayrışma görülmekte olsa da bu ayrışmanın enerji karşılığı yaklaşık olarak 0,3 eV kadardır. Bu da H noktasındaki ayrışmanın üç katıdır. SrPt₄Ge₁₂ ve ThPt₄Ge₁₂ bileşiklerinde de benzer ayrışmalar gözlemlense de bu ayrışmaların enerji değerleri Ba-bazlı bileşiğin ayrışma değerlerinden çok daha küçüktür. Bu sonuç SOE'nin Ba-bazlı olan bileşikte diğer iki bileşiğe kıyasla daha etkili olduğunu gösteren ilk kanıttır. Benzer şekilde Fermi seviyesindeki bantlarda SOE nedeniyle oluşan ayrışmalar Ba-bazlı bileşende Sr ve Th-bazlı bileşenlere kıyasla daha büyüktür. BCS teorisine göre süperiletkenliğe neden olan Cooper çiftlerinin Fermi seviyesi yakınlarındaki elektronlardan oluştuğunu göz önüne alarak Ba-bazlı bileşenin süperiletkenliğine SOE'nin diğerlerine kıyasla daha fazla etki edeceğini öngörebiliriz.

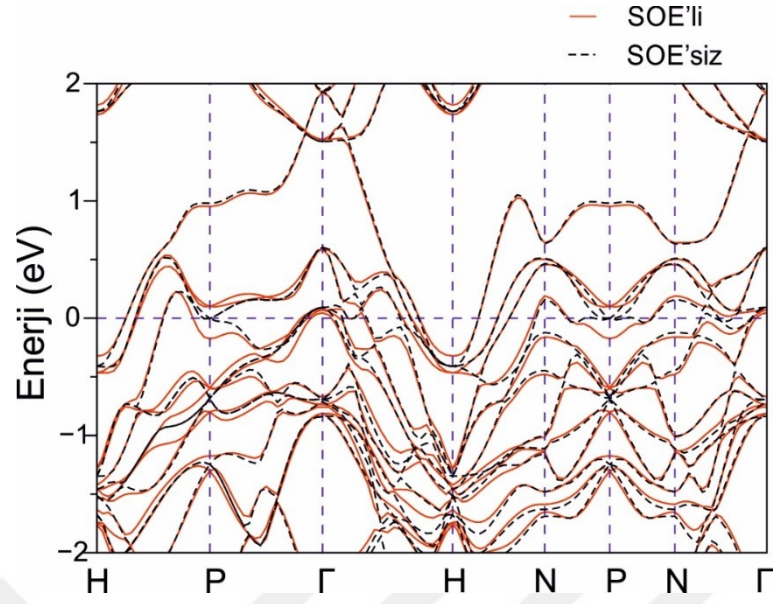
Özellikle Th-bazlı olan bileşiğin tüm ayrıışan bantları Fermi seviyesinin altında kalmış olup SOE, Fermi seviyesindeki durum yoğunluğunda neredeyse hiç etki etmemektedir.

Elektronik bant yapılarını daha iyi anlayabilmek için hesaplanan toplam ve kısmi elektronik DOS grafikleri Şekil 4.6., Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere SOE incelenen bileşiklerin elektronik DOS yapısı üzerinde neredeyse hiç bir değişikliğe neden olmamaktadır. Kısmi DOS grafiğinden de görüldüğü üzere başıboş Ba atomunun Fermi seviyesine herhangi bir katkısı mevcut değildir. Buradan Ba atomların tamamen iyonlaşarak tüm elektronlarını Pt_4Ge_{12} çok yüzölüsüne verdiğini söyleyebiliriz. Buna karşılık Sr-bazlı ve Th-bazlı olan diğer iki bileşikte bu başıboş atomlardan az da olsa bir katkı geldiği görülmektedir. Özel olarak Ba-bazlı bileşikte -12 eV ve -6,0 eV arası bölge en büyüğü Ge 4s'den olmak üzere büyükten küçüğe Pt 5d, Ge 4p ve Pt 6p kabuklarından gelen katkılardan oluşmuştur. Değerlik bölgesi SOE etkisi altında -5,7 eV değerinden başlarken SOE'siz olarak aynı bant -5,5 eV değerinden başlamaktadır. -2,2 eV değerine kadar bu bölge büyükten küçüğe Pt 5d, Ge 4p, Ge 4s ve Pt 6p kabuklarından gelen katkılardan oluşmaktadır. -2,2 eV değerinden Fermi seviyesine kadar ise $BaPt_4Ge_{12}$ malzemesinin elektronik yapısı Ge 4p kabuğu DOS'a hâkim olmak üzere büyükten küçüğe Pt 5d, Pt 6p ve Ge 4s kabuklarından gelen katkılardan oluşmaktadır. Tam Fermi seviyesinde ise Ge 4p orbitalleri tamamen hakim olup geriye kalan Pt 5d, Pt 6p ve Ge 4s kabuklarından gelen katkılar göreceli olarak oldukça küçüktür. Hesaplamalarımızda Ba-bazlı bileşik için hesaplanan $N(E_F)$ değeri SOE'li olarak 8,06 durum/eV olarak bulunmuşken aynı değer SOE'siz olarak 8,28 durum/eV olarak bulunmuştur. $BaPt_4Ge_{12}$ bileşiğinin $N(E_F)$ değerine kabuklardan gelen katkılar yüzdelerle ifade edildiğinde %81,2 Ge atomundan %18,8 ise Pt atomlarından geldiği hesaplanmıştır. Özel olarak Ge 4p kabuğunun $N(E_F)$ değerine katkısı %76,5 olup Fermi seviyesini tamamen hâkimiyeti altına almıştır. Bu durum Ge atomlarının sayısının diğer atomların sayısına kıyasla çok daha fazla olmasına bağlanabilir. Ba-bazlı bileşiğe diğer kabuklardan gelen katkı yüzdeleri ise %8,7 Pt 6p, % 8,6 Pt 5d ve %4,7 Ge 4s olarak hesaplanmıştır. SOE'siz bu bileşiğe kabuklardan gelen katkılar ise %77,4 Ge 4p, %7,4 Pt 5d, %9,0 Pt 6p ve %4,7 Ge 4s olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan da görülebileceği üzere SOE'nin $BaPt_4Ge_{12}$ bileşiğinin elektronik yapısı üzerinde önemli bir etkisi yoktur. Diğer iki

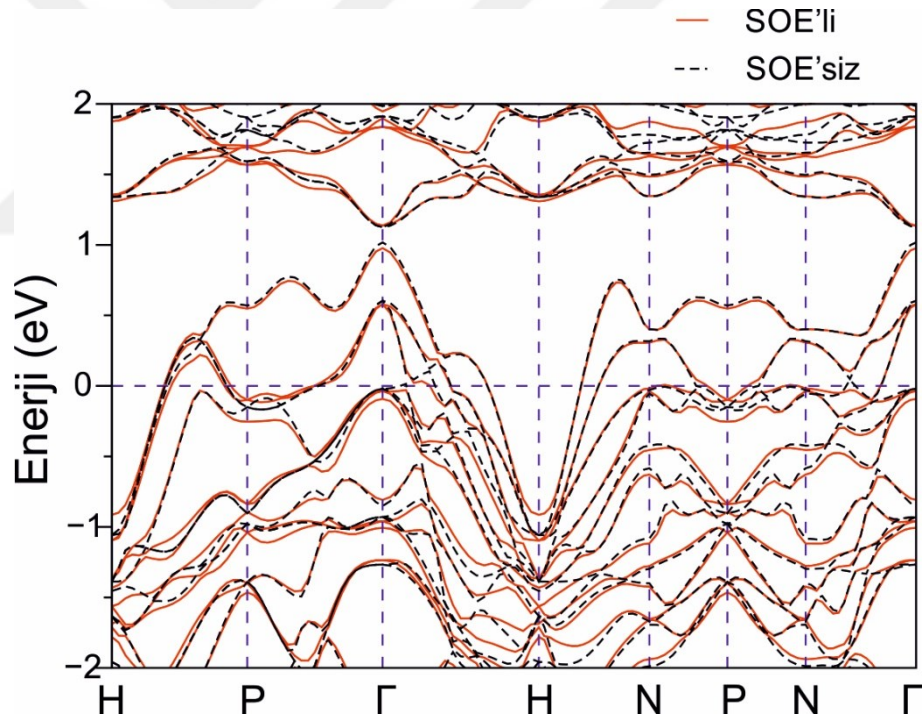
süperiletkenden $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$ ve $\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}$ bileşiklerinin de elektronik DOS grafikleri Ba-bazlı bileşiklerle benzerlikler gösterse de başıboş atomlardan (Sr ve Th) bu bileşiklerin $N(E_F)$ değerlerine bir miktar katkı gelmektedir. Sr atomunun $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$ bileşiğinin $N(E_F)$ değerine yaptığı katkının oranı %3,4 kadarken Th atomunun Th-bazlı bileşiğin $N(E_F)$ değerine yaptığı katkı %12 civarındandır. $N(E_F)$ için ölçülen değerler ise SOE dâhil edilmişken $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$ için 7,96 Durum/eV ve $\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}$ için 8,56 durum/eV, SOE dâhil edilmemişken ise $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$ için 8,18 Durum/eV ve $\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}$ için 8,12 durum/eV olarak hesaplanmıştır. SOE'nin dâhil edilmesi durumunda $N(E_F)$ değerinde Ba-bazlı ve Sr-bazlı süperiletkenlerde bir azalma olduğu görülürken Th-bazlı bileşikte bir artış gözlemlenmektedir. Bu olay, SOE nedeniyle elektronik bantlarda meydana gelen ayrışmalar sonucu $\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}$ ve $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$ bileşiklerinin Fermi seviyesinden elektronik bantların uzaklaşması ile açıklanabilir. Buna karşılık $\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}$ bileşiğinde bu olayın tam tersi görülmektedir; SOE etkisi altında ayrılan bantlar Fermi seviyesinde biraz daha yaklaşmaktadır. Bu etki tüm malzemelerin elektronik yapı grafiklerinin P yüksek simetri noktasında görülebilir. $\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}$ bileşiği için $N(E_F)$ değerine katkıların yüzdesi %67,5 Ge 4p, %7,6 Th 4f, %7,1 Pt 6p, %7,0 Pt 6p, %4,9 Th 6d ve %4,4 Ge 4s olarak hesaplanmıştır. Her ne kadar Th 4f orbitalinden $N(E_F)$ değerine hatırı sayılır bir miktar katkı gelse de Ge atomunun 4p kabuğundan gelen katkının yanında oldukça küçük olduğu görülmektedir.



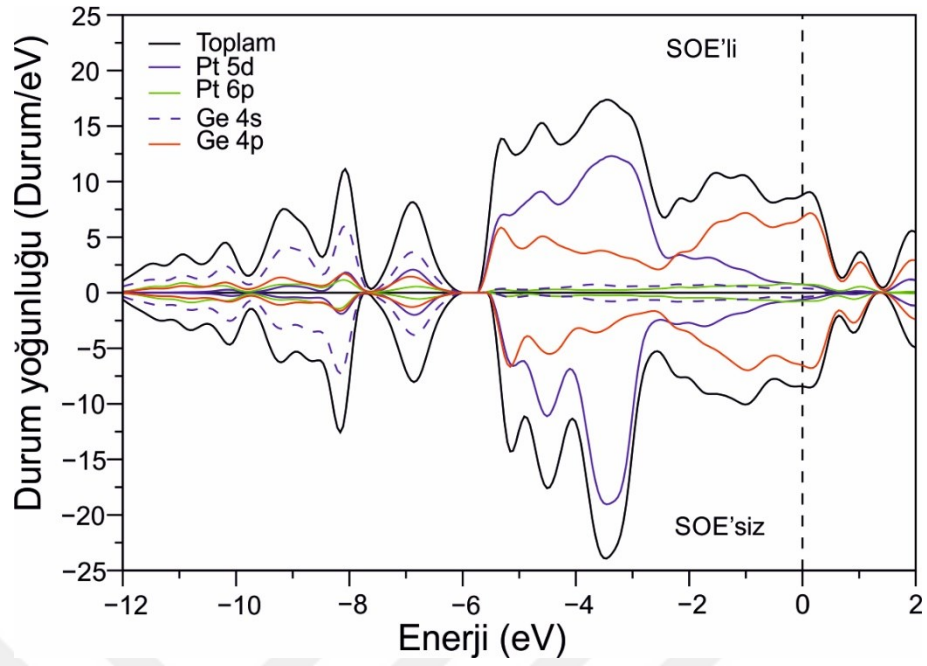
Şekil 4.3. $\text{BaPt}_4\text{Ge}_{12}$ için hesaplanmış elektronik bant yapısı



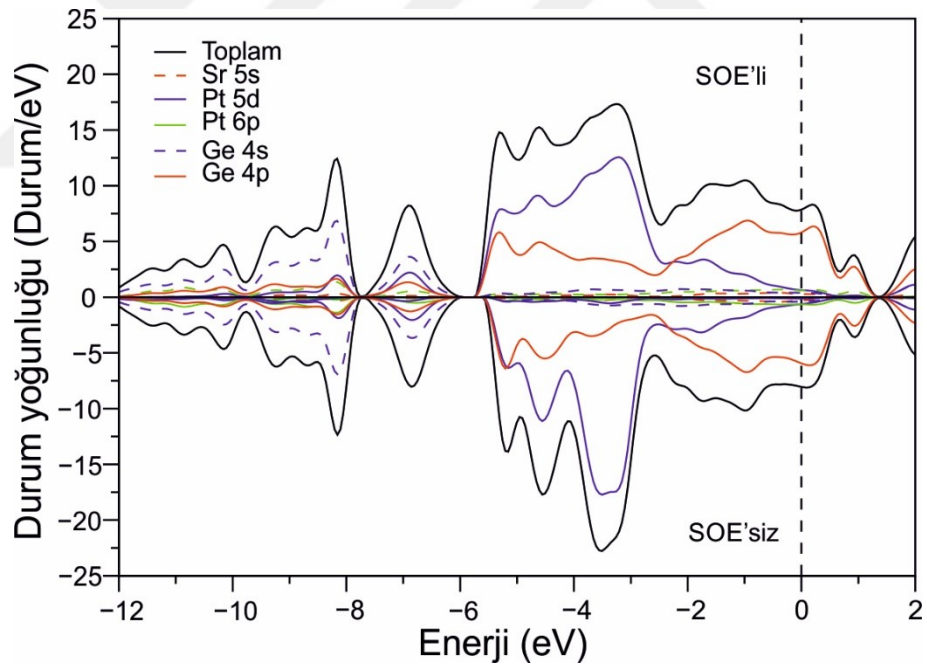
Şekil 4.4. $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$ malzemesi için hesaplanmış elektronik bant yapısı



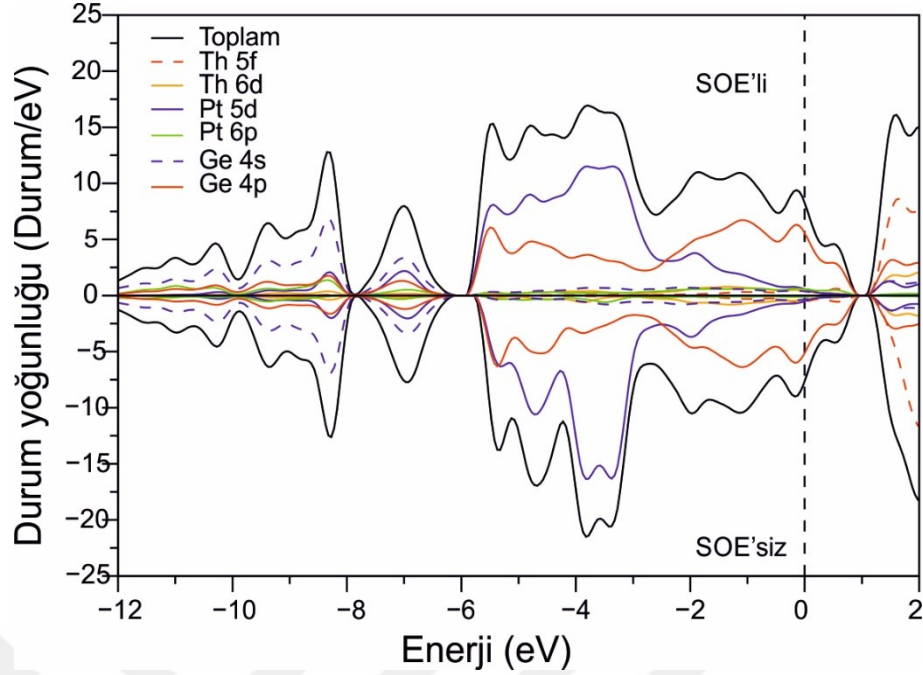
Şekil 4.5. $\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}$ için hesaplanmış elektronik bant yapısı



Şekil 4.6. BaPt₄Ge₁₂ için hesaplanmış toplam ve kısmi DOS grafikleri



Şekil 4.7. SrPt₄Ge₁₂ bileşiği için hesaplanmış tam ve kısmi DOS grafikleri



Şekil 4.8. ThPt₄Ge₁₂ için hesaplanmış toplam ve kısmi DOS grafikleri

4.5. Titreşim Ve Süperiletkenlik Özellikleri

Skutterudite yapı için titreşim özellikleri hesaplanarak malzemenin örgü dinamiği özellikleri incelenmiş ve aynı zamanda elektron-fonon etkileşim parametresinin sağlıklı bir şekilde hesaplanabilmesi sağlanmıştır. İncelenen bileşikler her bir birim hücresi on yedi adet atom içerdiğinden toplamda elli bir adet fonon modu mevcuttur. Bunlardan üçü akustik iken geriye kalan kırk sekiz tanesi optik moddur. Alan merkezi fonon modları indirgenemez nokta gruplandırılması $T_h(m\bar{3})$ olarak belirlenmiştir. Nokta grup teorisinden alan-merkezi fonon modları;

$$\Gamma(T_h) = 8T_u + 2A_u + 2E_u + 4T_g + 2E_g + 2A_g, \quad (4.1)$$

simetrisi ile temsil edilmektedir. A modları tekli, E modları çiftli ve T modları üçlü dejenere modları temsil etmektedir. T_u modları IR, A_g , E_g ve T_g modları Raman aktif iken A_u ve E_u modları optik olarak sessiz modlardır. BaPt₄Ge₁₂, SrPt₄Ge₁₂ ve ThPt₄Ge₁₂ malzemeleri için titreşim ve süperiletkenlik özellikleri her bir malzeme için ayrıntılı olarak incelenmiş olup elde edilen sonuçlar sunulmuştur.

BaPt₄Ge₁₂, SrPt₄Ge₁₂ ve ThPt₄Ge₁₂ bileşikleri için SOE dahilken hesaplanmış olan fonon dağılım eğrileri ile toplam ve kısmi fonon DOS eğrileri sırasıyla Şekil 4.9.'dan Şekil 4.14.'e kadar sunulmuştur. Bileşiklerin hesaplanan fonon dağılım eğrisi grafiklerinin hiç birisinde negatif frekans bulunmamakta olup bu sonuç bileşiklerin dinamik kararlılığını gösterir. Fonon dağılım eğrilerinden de görülebileceği üzere akustik fonon modları oldukça fazla dağılım göstermektedir. Bu nedenle akustik fonon modları ile düşük frekanslı optik fonon modlarının üst üste bindiği gözlemlenmektedir. BaPt₄Ge₁₂'ün fonon grafiğinde 7,1 THz ile 8,0 THz arasında bir fonon boşluğu mevcutken diğer iki malzemede bu boşluk görünmemektedir. Bu olay bize BaPt₄Ge₁₂ malzemesinin fononik özelliğinin mevcut olduğunu gösterir. Bu bileşiğin fononik özellik göstermesini başıboş özellik gösteren Ba atomlarının 5,4 THz dışında fonon DOS'a önemli bir katkısının olmaması gösterilebilir. Lokal fonon modlarının etkisi N yüksek simetri noktası civarında $H - N$ ve $N - \Gamma$ yönlerinde görülebilmektedir. Benzer bir başıboş titreşim de Şekil 4.12.'de SrPt₄Ge₁₂ 3,2 THz civarında ve Şekil 4.14.'te ThPt₄Ge₁₂ da 1,6 THz civarında görülmektedir.

Şekil 4.14.'ten de görülebileceği Th-bazlı Skutterudite'ın 1,6 THz frekansı dışında tüm bileşenler için fonon DOS grafikleri Ge atomlarının egemenliği altındadır. Bu durum bileşikteki Ge atomlarının sayısının diğer iki atoma kıyasla daha fazla olmasıyla ilişkilendirilebilir. BaPt₄Ge₁₂ malzemesinin 0-7,1 THz arasındaki bölgeye hemen hemen tüm atomlardan bir katkı geldiği görülmektedir. Fonon boşluğunun üstündeki bölgede ise fonon modları neredeyse hiç dağılım göstermemekte ve yerel bir karakter sergilemektedirler. Bu lokalize olmanın sonucunda 8,2 THz ve 8,6 THz frekanslarında iki adet güçlü frekans tepesi oluşmaktadır. Bu tepeler düşük kütlelerinden dolayı Ge atomlarının titreşimlerinden oluşmaktadır. Şekil 4.12.'de SrPt₄Ge₁₂ malzemesinin fonon DOS grafiği görülmektedir. Bu grafikten de görülebileceği gibi Sr atomlarının 5,2 THz üstünde titreşim grafiğine bir katkıları mevcut değildir. Buna karşılık Sr-bazlı bileşikte 6 THz üstünde de Pt-Ge bağından kaynaklı Pt titreşimleri de gözlemlenmektedir.

Elektron-fonon etkileşiminin incelenmesinde önemli bir yere sahip olan Eliashberg spektral fonksiyonunun ve elektron-fonon etkileşim parametresini frekansa bağlı

değişimini gösteren grafiklerin Şekil 4.15.'te verilmiştir. Bileşiklerin hemen hepsinde çok düşük akustik modların elektron-fonon etkileşimine yüksek miktarda katkıları bulunsa da tüm fonon spektrumu boyunca elektron-fonon etkileşimine bir katkının mevcut titreşimlerden geldiği görülmektedir. İncelenen bileşikler için hesaplanmış süperiletkenlik özellikleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Bileşikler için hesaplanmış olan λ değerleri ise SOE'li BaPt₄Ge₁₂ için 0,74, SrPt₄Ge₁₂ için 0,79 ve ThPt₄Ge₁₂ için 0,69 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar incelenen tüm bileşikler için orta kuvvette bir elektron-fonon etkileşiminin olduğunu göstermektedir. SOE'siz aynı değerler ise BaPt₄Ge₁₂ için 0,78, SrPt₄Ge₁₂ için 0,87 ve ThPt₄Ge₁₂ için 0,67 olarak bulunmuştur. SOE'nin katılması Ba- ve Sr-bazlı bileşiklerde elektron-fonon etkisini artırırken Th-bazlı olan bileşikte bu etkiyi azaltmaktadır. Bunu nedeni SOE katkısı hesaplamalara katıldığında Th-bazlı Skutterudite'in fonon modlarında meydana gelen sertleşmeler gösterilebilir.

Allen-Dynes modifiyeli McMillan denklemi kullanılarak yapılan süperiletkenliğe geçiş sıcaklıklarının hesaplanmasında Coulomb itme potansiyeli $\mu^* = 0,10$ seçilerek SOE'li sonuçlar BaPt₄Ge₁₂ için 5,36 K, SrPt₄Ge₁₂ için 5,43 K ve ThPt₄Ge₁₂ için 4,45 K olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar malzemelerin daha önceden hesaplanan deneysel sonuçları olan sırasıyla 5,35 K [159], 5,4 K [152] ve 4,8 K [166] değerleri ile oldukça iyi uyum içindedirler. Tablo 4.1.'e bakıldığında SOE'siz sonuçların SOE'li sonuçlardan çok da farklı olmadıkları görülmektedir. Bu da incelenen malzemeler için SOE'nin ihmal edilebilir olduğunu göstermektedir.

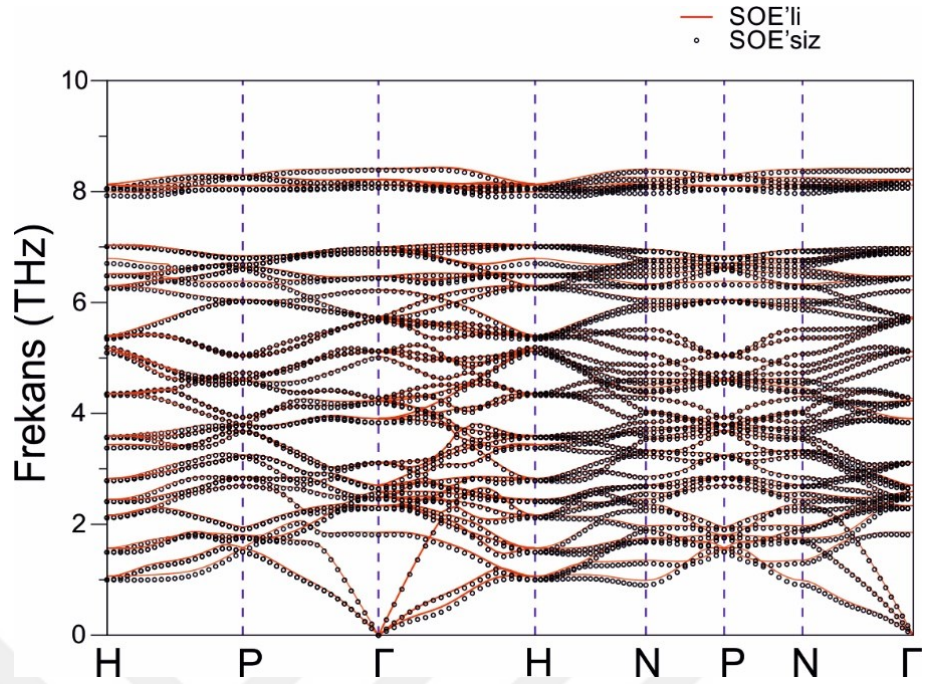
4.6. Sonuç

Skutterudite malzemelerin elektronik, titreşim ve elektron-fonon etkileşimi özelliklerini incelenmiş olup elektronik bant yapısı hesaplamalarımız daha önceki sonuçlar ile oldukça iyi uyum göstermektedir. Fermi seviyesinde Ge atomlarının p kabukları incelenen malzemelerin hepsinde en büyük katkıyı göstermişlerdir. Konuk atomlardan gelen katkı ise diğer atomlardan gelene kıyasla küçük görünse de Th-bazlı süperiletkende bu olay biraz daha farklılık göstererek Th atomunda da Fermi seviyesine katkı geldiği gözlemlenmektedir. Ge atomlarının tüm fonon spektrumunda

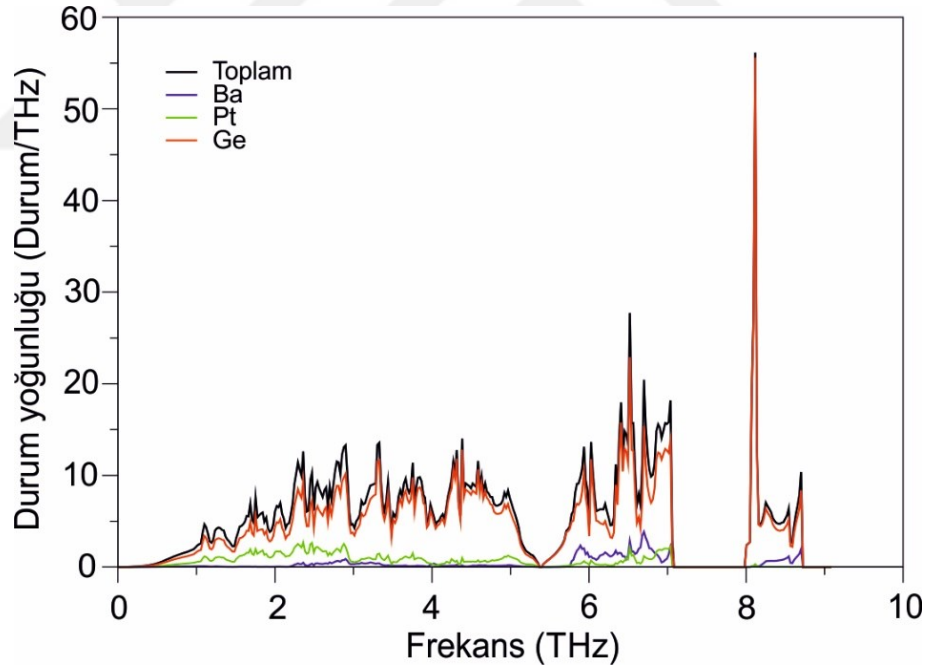
etkin olduğu ve titreşimlere en büyük katkıyı yaptıkları gözlemlenmiştir. Hesaplanan T_c değerleri ise SOE'li $\text{BaPt}_4\text{Ge}_{12}$ için 5,36 K, $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$ için 5,43 K ve $\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}$ için 4,45 K olup deneysel sonuçlarla iyi bir uyum içerisindedir.

Tablo 4.2. Doldurulmuş Skutterudite malzemeler için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri

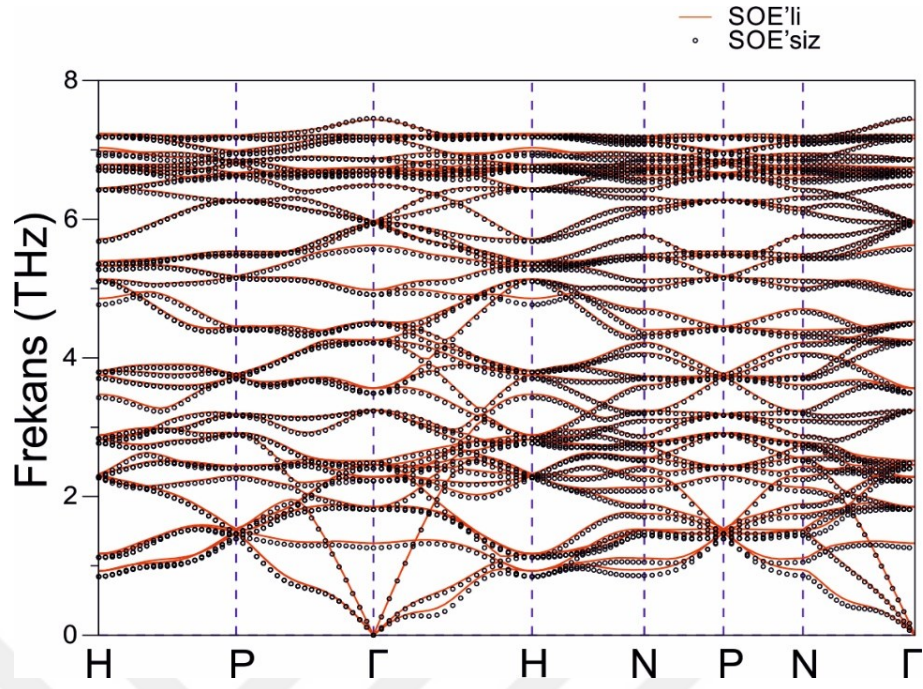
	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{\text{ln}}(\text{K})$	$\gamma\left(\frac{\text{mJ}}{\text{mol. K}^2}\right)$	$T_c(\text{K})$
$\text{BaPt}_4\text{Ge}_{12}(\text{SOE'li})$	8,06	0,74	133,68	34,4	5,36
$\text{BaPt}_4\text{Ge}_{12}(\text{SOE'siz})$	8,28	0,78	130,33	36,1	5,81
Deneysel[159]	-	0,70	-	42,0	5,35
Deneysel[152]	-	-	-	-	5,0
Deneysel[168]	-	-	-	47,3	5,03
$\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}(\text{SOE'li})$	7,96	0,79	119,45	35,0	5,43
$\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}(\text{SOE'siz})$	8,18	0,87	109,78	37,5	6,02
Deneysel[159]	-	-	-	41,0	5,1
Deneysel[152]	-	-	-	-	5,4
$\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}(\text{SOE'li})$	8,56	0,69	132,51	35,4	4,45
$\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}(\text{SOE'siz})$	8,12	0,67	132,55	33,2	4,09
Deneysel[166]	-	-	-	40,0	4,8



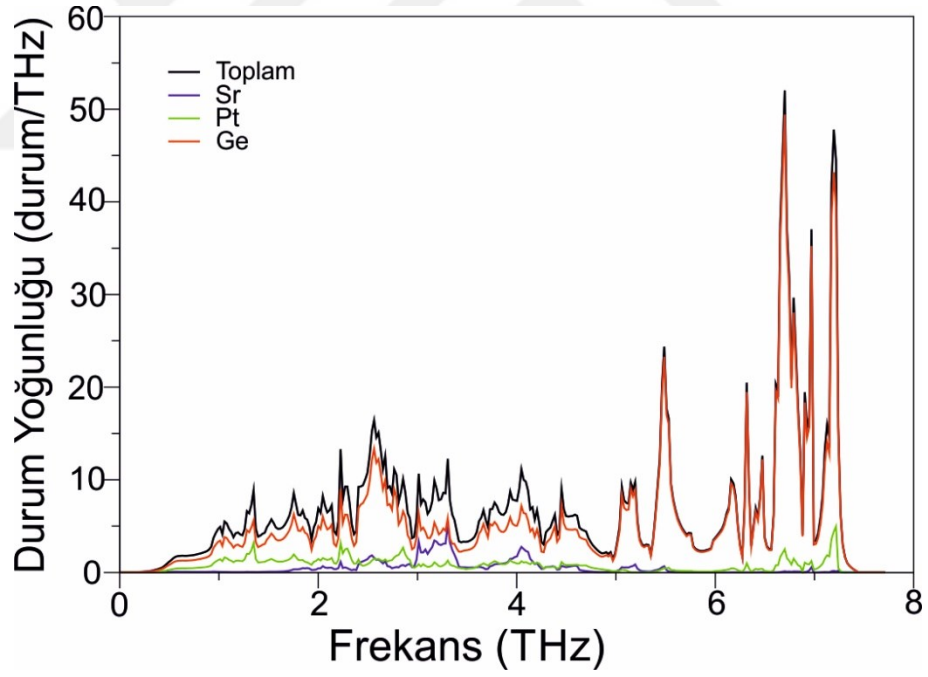
Şekil 4.9. BaPt₄Ge₁₂ malzemesi için hesaplanmış fonon dağılım eğriler



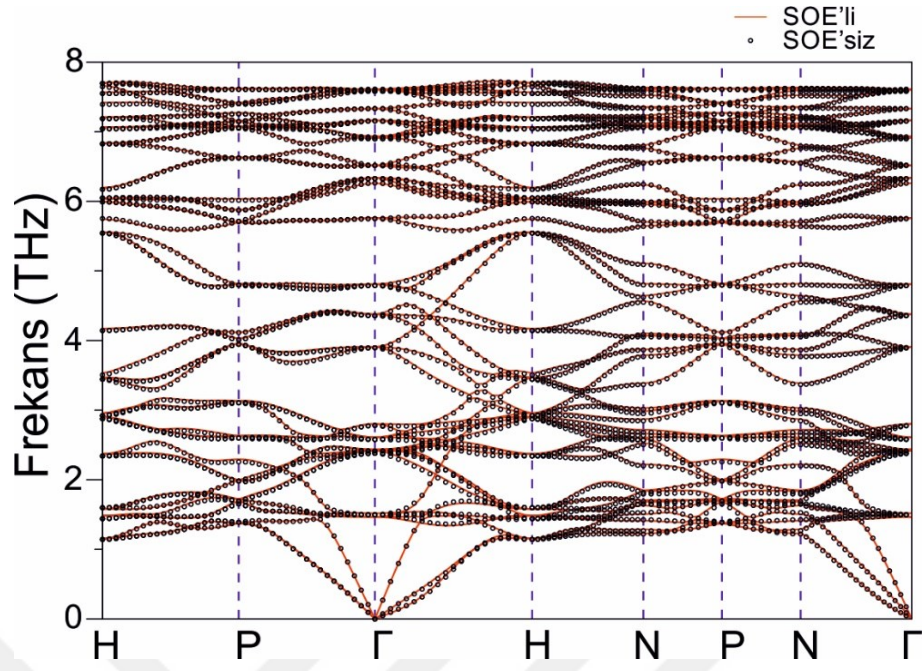
Şekil 4.10. BaPt₄Ge₁₂ malzemesi için hesaplanmış fonon DOS grafiği



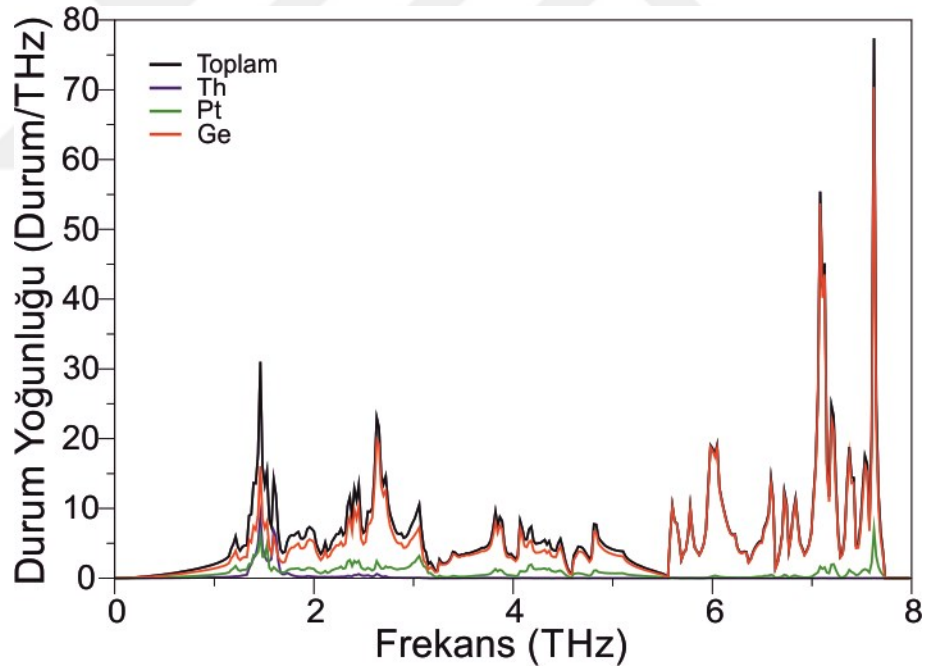
Şekil 4.11. $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$ bileşiği için hesaplanan fonon dağılımı



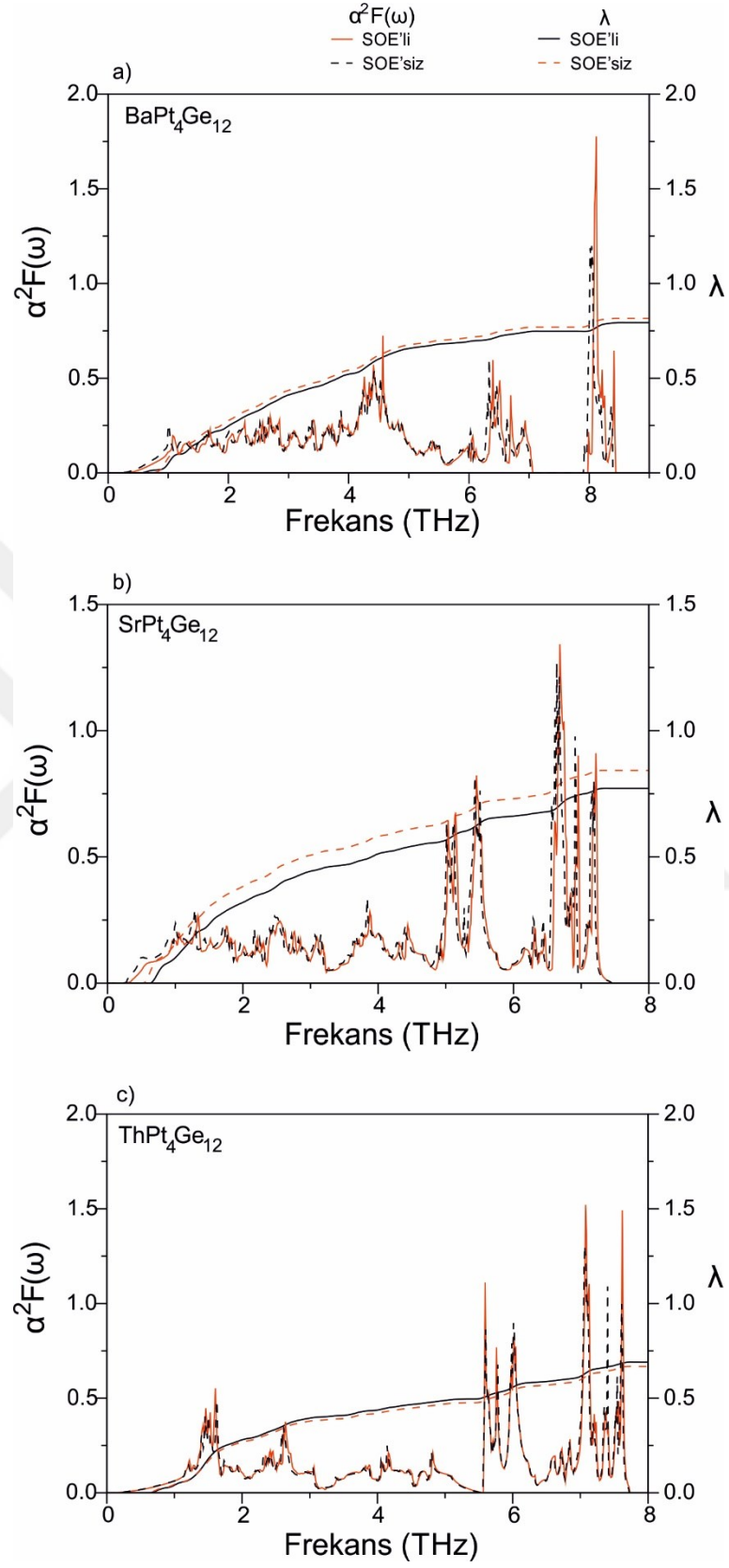
Şekil 4.12. $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$ bileşiği için hesaplanan fonon DOS grafiği



Şekil 4.13. $\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}$ bileşiği için hesaplanmış fonon dağılımı



Şekil 4.14. $\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}$ bileşiği için hesaplanmış fonon DOS grafiği



Şekil 4.15. (a) $\text{BaPt}_4\text{Ge}_{12}$, (b) $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$ ve (c) $\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}$ bileşikleri için hesaplanmış olan $\alpha^2 F(\omega) - \lambda$ değerlerinin frekansla değişimi

BÖLÜM 5. KÜBİK LAVES TİPİ BİLEŞİKLER

5.1. Genel Bilgi

Kübik Laves tipi bileşikler manyetik ve hidrojen depolama özellikleri nedeniyle bilim dünyasının ilgi odağı olan malzemeler listesindedirler [169-179]. Aynı zamanda sahip oldukları yüksek erime sıcaklığı, düşük yoğunlukları ve oksidasyona karşı yüksek dirençleri nedeniyle yüksek-sıcaklık uygulamalarında da sıklıkla tercih edilen bileşiklerdir [180-183]. Ayrıca sahip oldukları ilginç fiziksel özellikleri nedeniyle elektronik ve uzay endüstrisinde de kullanılmaktadır [184;185]. AB_2 –tipi Laves-fazı bileşikler ara metaller olarak adlandırılan gruba dâhildir. AB_2 bileşiğinde A ve B atomlarının her ikisi de elektropozitif geçiş veya asal metal olmakta birlikte B atomu A'ya kıyasla daha az elektropozitifdir. Laves fazı üç sınıfta gruplandırılabilir; $Fd\bar{3}m$ uzay grubuna ait C15 kübik yapıda $MgCu_2$ yapı, $P6_3/mmc$ uzay grubuna ait C14-tipi hekzagonal yapıda $MgNi_2$ yapı ve $P6_3/mmc$ uzay grubuna ait C36-tipi yapıda dihekzagonal $MgNi_2$ yapı. Bu üç grup içerisinde C15 tipi olan bileşikler sahip oldukları bağımsız iç parametreler nedeniyle deformeye karşı toleransları daha fazladır[186]. Bazı C15 bileşikleri ise süperiletken olarak bilinmektedirler [187-196]. 2015 senesinde manyetizasyon ve özısı hesaplamaları ile $CaIr_2$ malzemesinin 5,8 K geçiş sıcaklığında süperiletken olduğu keşfedilmiştir[195]. Bu deneysel çalışmanın ilginç yanı elektron korelasyonunun ve spin-orbit etkileşiminin 5d orbitaline sahip bu tip malzemelerde fiziksel özelliklerin yapılanmasında büyük önem arz etmesidir [104;197-206]. Haldolaarachchige ve arkadaşları [195] bu çalışmada aynı zamanda $CaIr_2$ malzemesi için elektronik yapı hesaplamaları da yapılmıştır. Bu çalışmada $CaIr_2$ malzemesinin Fermi seviyesinin Ir atomunun 5d kabuğunun hâkimiyeti altında olduğu gözlemlenmiştir. Her ne kadar SOE elektronik yapı üzerindeki etkileri ile incelenmiş olsa da titreşim özellikleri üzerindeki etkileri incelenmemiştir. Bu da bu tip kübik

Laves malzemelerden CaIr_2 ve CaRh_2 bileşiklerinin elektronik, titreşim ve süperiletkenlik özelliklerini SOE altında incelenmesi için motivasyon sağlamıştır.

5.2. Yöntem

Hesaplamalarımızda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak kodlanmış Quantum Espresso [121;122] programı kullanılmıştır. Bileşiklerin elektron-iyon etkileşimi hesaplamalarında GGA şeması ile Perdew-Burke-Ernzerhof[123] tarafından parametrize edilmiş ultrasoft pseudopotansiyeller kullanılmıştır. SOE'siz hesaplamalarda skalar-rölativistik pseudopotansiyeller kullanılırken SOE'li hesaplamalarda tam-rölativistik pseudopotansiyeller kullanılmıştır. Dalga fonksiyonları için ayırma enerjisi 60 Ry seçilirken yük yoğunluğu için bu değer 600 Ry olarak seçilmiştir. Toplam enerji yakınsaması hesaplamalarında $(12 \times 12 \times 12)$ $\vec{k}$ –noktası kafesi alan-merkezi örgüde kullanılarak yapısal özellikler hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerin hesaplanmasında $(24 \times 24 \times 24)$ $\vec{k}$ –noktası kafesi kullanılması tercih edilmiştir. Hesaplamalar indirgenemez Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack [124] şeması yardımıyla $\vec{k}$ –noktalarına ayrılmış ve enerji ifadeleri kendi kendini doğrulayan Kohn-Sham [89] denklemleri yardımıyla elde edilmiştir.

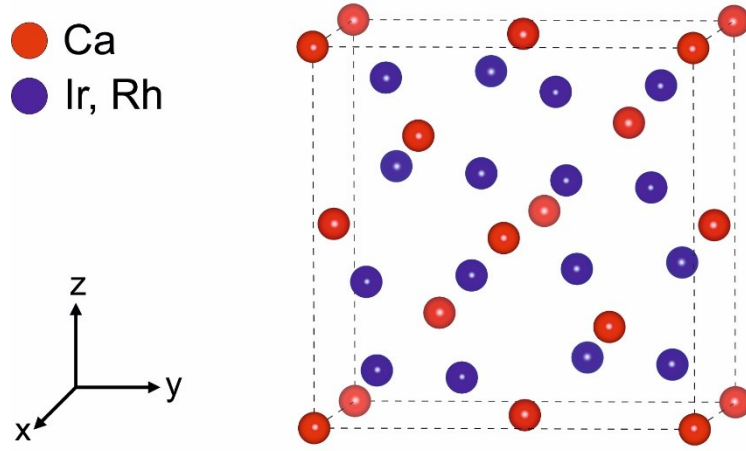
Örgü titreşim hesaplamaları için Doğrusal Tepki Yaklaşımı kapsamında Yoğunluk Fonksiyonel Tedirgeme Teorisi kullanılmıştır [121;122]. Fonon hesaplamaları için $(4 \times 4 \times 4)$ $\vec{q}$ –noktası kafesi kullanılmıştır. Elde edilen dinamik matrisler Fourier dönüşümü ile gerçek uzaya aktarılmış ve istenilen $\vec{q}$ –noktasında fonon modları incelenecek şekle dönüştürülmüştür. Elde edilen sonuçlar Migdal-Eliashberg [125;126] yaklaşımı kullanılarak süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. $(24 \times 24 \times 24)$ $\vec{k}$ –noktası kafesi fonon çizgi-genişliği ve electron-fonon etkileşimi hesaplamalarında $\sigma = 0,03$ Ry'lik bir Gaussian seçilerek kullanılmıştır.

5.3. Yapısal Hesaplamalar

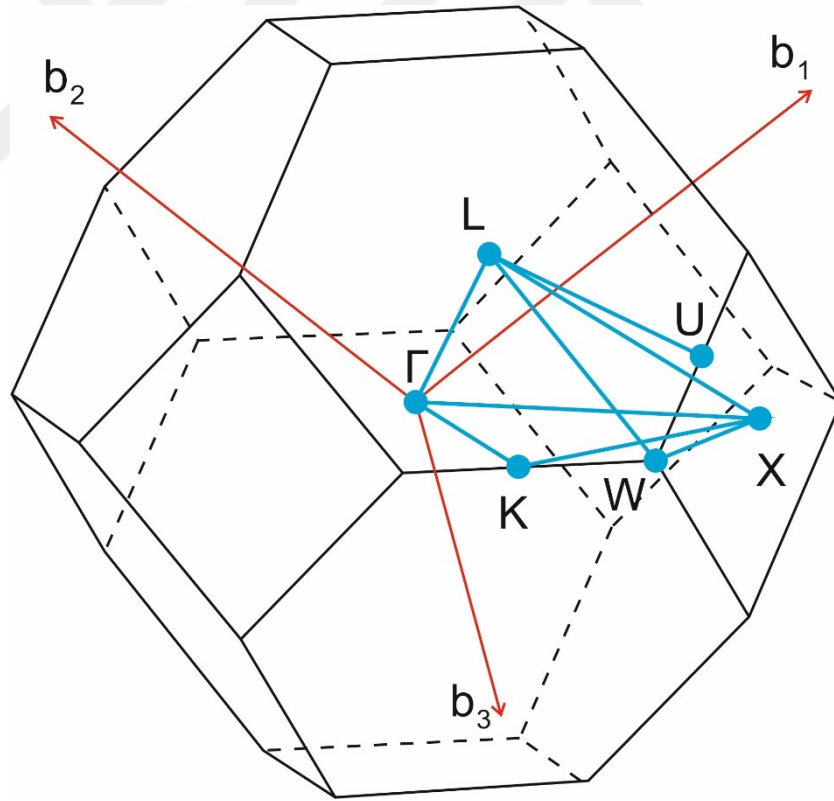
İncelenen malzemeler Şekil 5.1.'de görülen kübik Laves-faz AB₂ (C15) yapıda kristalleşmektedir. Yapının uzay grubu numarası $Fd\bar{3}m$ (Wyckoff no:227) olup temel hücrede sekiz adet AB₂ molekülü barındırmaktadırlar. A atomları elmas yapı şeklinde yerleşirken B atomları bir tetrahedron oluşturmaktadırlar. Atomların pozisyonları ise örgü parametresi a cinsinde ifade edilip A atomları (0,0,0) ve (1/4,1/4,1/4)'te iken b atomları (5/8,5/8,5/8), (5/8,7/8,7/8), (7/8,5/8,7/8) ve (7/8,7/8,5/8) konumlarında yer alır. Her iki malzeme için de hesaplanmış olan yapısal parametrelerin bazıları Tablo 5.1.'de verilmiştir. Tablo 5.1.'den de görülebileceği gibi hesaplamış olduğumuz sonuçlarımız daha önceki sonuçlar ile oldukça iyi bir uyum içerisindedir. Ayrıca SOE'nin yapısal özellikler üzerinde kayda değer bir etkisinin olmadığı görülmektedir. GGA şeması kullanıldığından elde edilen sonuçlar deneysel verilerden CaIr₂ için %0,7 ve CaRh₂ için %0,8 kadar büyüktür. Bağ mesafelerinin ölçümlerinden de görülebildiği üzere, tüm bağ mesafeleri atomların kovalent yarıçaplarının toplamından daha küçüktür. Bu da bu malzemelerde kovalent etkileşimlerin mevcut olduğunu göstermektedir. Yapı için kullanılan indirgenmiş Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 5.2.'de gösterilmektedir.

Tablo 5.1. Yapısal parametrelerin ve bağ uzunluklarının SOE'li ve SOE'siz olarak kübik Laves yapıda CaM₂(M=Ir, Rh) için değerleri ve daha önceki verilerle kıyaslanması

	$a(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	$d_{\text{Ca-Ca}}(\text{\AA})$	$d_{\text{Ca-M}}(\text{\AA})$	$d_{\text{M-M}}(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	B'
CaIr ₂ (SOE'li)	7,595	109,53	3,288	3,149	2,685	162,6	4,77
CaIr ₂ (SOE'siz)	7,594	109,48	3,288	3,148	2,685	166,0	4,77
Deneysel[187]	7,545	107,38	3,267	3,128	2,667	-	-
CaRh ₂ (SOE'li)	7,585	109,09	3,284	3,145	2,682	122,8	4,65
CaRh ₂ (SOE'siz)	7,581	108,92	3,283	3,143	2,680	123,6	4,67
Deneysel[187]	7,525	106,53	3,258	3,119	2,661	-	-



Şekil 5.1. Kübik Laves (C15) için kristal yapı

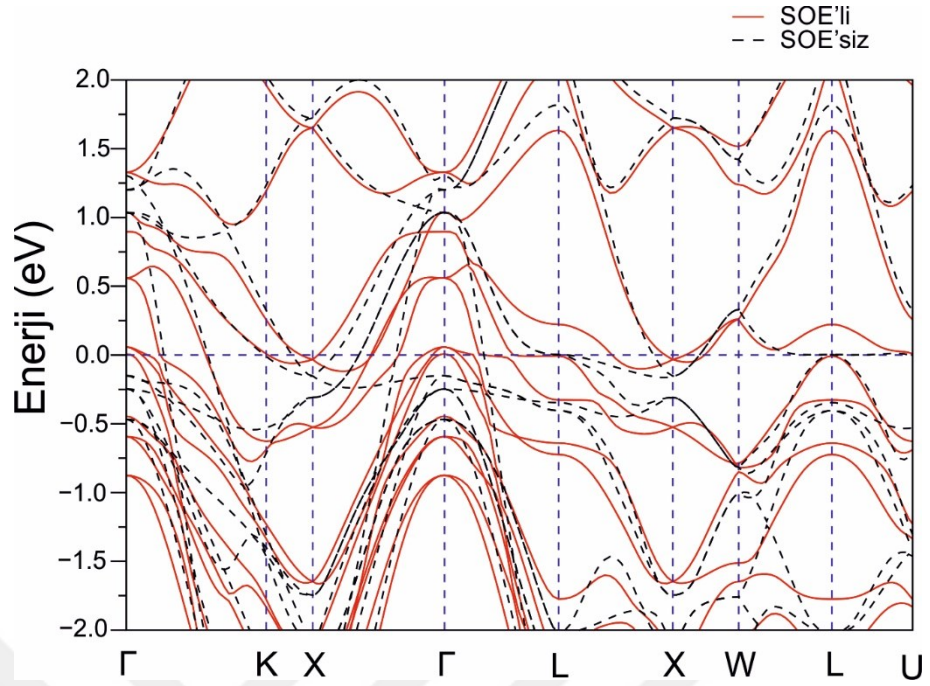


Şekil 5.2. FCC yapı için indirgenmiş Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktalarının gösterilmesi

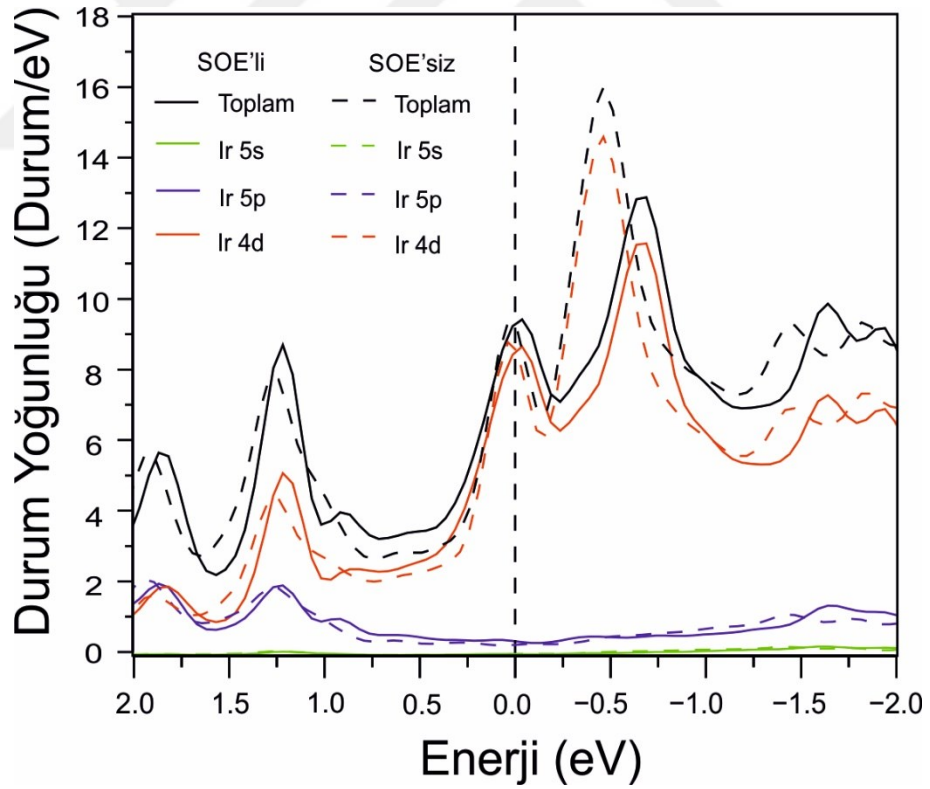
5.4. Elektronik Hesaplamalar

CaIr₂ bileşiği için hesaplanmış olan elektronik yapı SOE'li ve SOE'siz olarak Şekil 5.3.'te sunulmuştur. Yapılan hesaplamalar daha önce yapılmış olan teorik sonuç ile oldukça uyum göstermektedir [195]. Fermi seviyesini kesen bantlar bileşiğin metalik bir karakter gösterdiğinin kanıtıdır. SOE'nin hesaba katılması sonucunda yüksek simetri noktalarında bazı bantlarda ayrışmalar olduğu görülmektedir. Özellikle Γ noktası civarında rölativistik etkiden kaynaklı ayrışmalar oldukça dikkat çekicidir. SOE'nin etkisi ile bu noktada Fermi seviyesine daha çok yaklaşan bantlar olduğu görülmektedir. Bu da Fermi seviyesindeki durum yoğunluğunda bir artış olmasını sağlamaktadır.

Elektronik bant yapılarının daha iyi anlaşılabilmesi için CaIr₂ bileşiğinin elektronik DOS grafiği Şekil 5.4.'te SOE'li ve SOE'siz olarak gösterilmiştir. Görüldüğü gibi SOE ile birlikte $N(E_F)$ değeri artarak neredeyse bir tepenin en üst noktasına gelmektedir. Ayrıca $N(E_F)$ 'ye Ca atomlarından gelen katkı çok küçük ve ihmal edilebilir seviyede olduğu için Şekil 5.4.'te gösterilmemiştir. Bu da Ca atomlarının +2 derecesine iyonlaşarak tüm atomlarını Ir₂'ye verdiğini göstermektedir. Ir atomunun d kabuğundan gelen katkıların Fermi seviyesinin büyük bir kısmında etkin olduğu görülmektedir. Bu da bizi SOE'nin bu malzeme için etkin olması gerektiği konusunda bir ön bilgi vermektedir. SOE, özellikle geçiş metallerinin d kabuklarının üzerinde daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. SOE'li olarak hesaplanan $N(E_F)$ değeri 6,73 durum/eV olup bu değer daha önce ısı-kapasitesi hesaplamalarından elde edilen sonuç olan 6,98 durum/eV [195] ile iyi bir uyum göstermektedir. $N(E_F)$ 'ye Ir atomundan gelen katkı %96 iken Ca atomundan gelen katkı sadece %4 civarındadır. Ir atomundan gelen katkının %91'i ise Ir 5d kabuğundan gelen katkıdan oluşmaktadır. Buradan da görülebileceği gibi geçiş elementi olan Ir atomunun 5d orbitali CaIr₂ malzemesinin süperiletkenliğinin temel faktörü olarak ortaya çıkmaktadır. SOE olmadan $N(E_F)$ değeri ise CaIr₂ bileşiği için 6,52 durum/eV olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamadan da görüleceği gibi SOE olmadığında $N(E_F)$ değerinde bariz bir düşüş görülmektedir.



Şekil 5.3. CaIr_2 bileşiği için elektronik bant yapısı

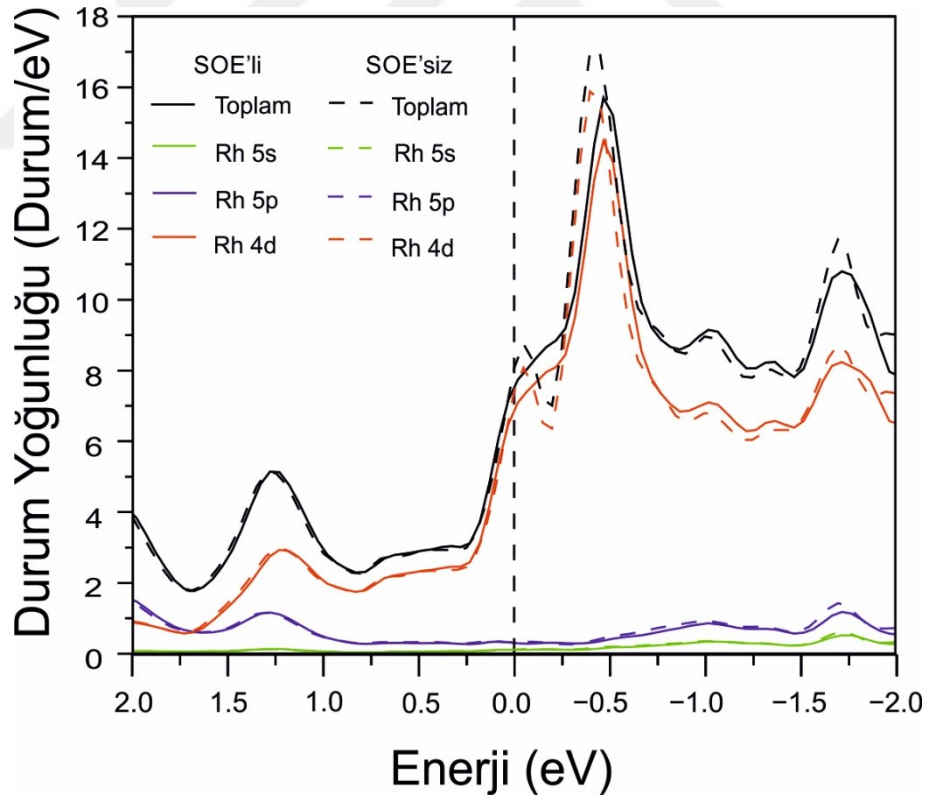
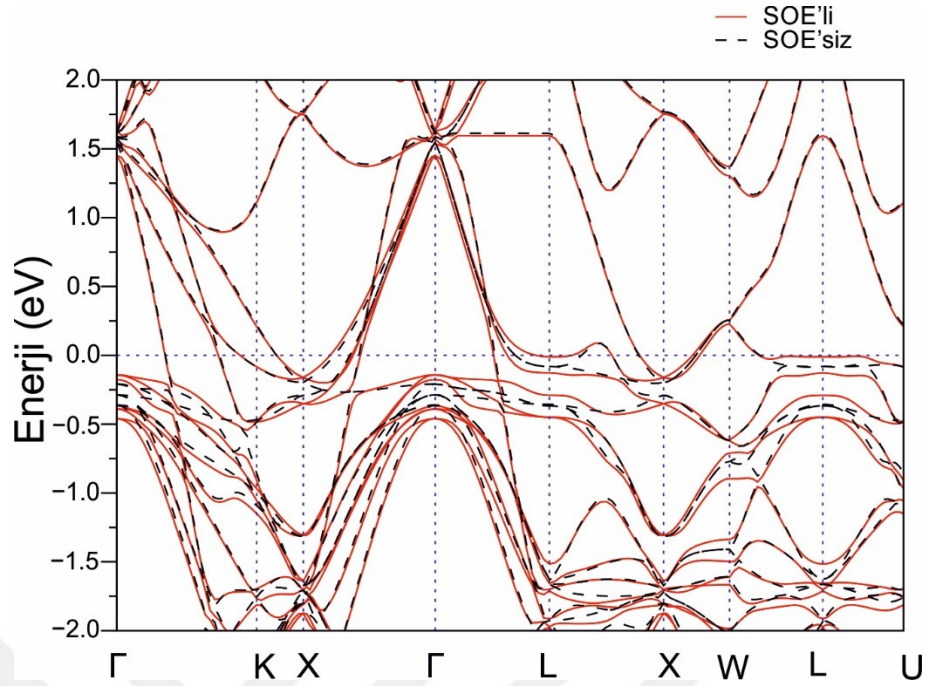


Şekil 5.4. CaIr_2 bileşiği için hesaplanmış elektronik DOS

CaRh₂ bileşiği için hesaplanmış olan elektronik yapı SOE'li ve SOE'siz olarak Şekil 5.5.'te sunulmuştur. Yapılan hesaplamalar daha önceki çalışmalar ile oldukça iyi uyum göstermektedir. Fermi seviyesini kesen bantlar bileşiğin metalik bir karakter gösterdiğinin kanıtıdır. SOE'nin hesaba katılması sonucunda yüksek simetri noktalarında bazı bantlarda ayrışmalar olduğu görülmektedir. Yine özellikle Γ noktasında gözlemlenen ayrışma dikkat çekicidir. Bu ayrışma hatırı sayılır bir seviyede olup SOE'nin etkili olduğunu göstermesine rağmen SOE'nin etkisi CaIr₂'de olana kıyasla daha zayıf olduğu görülmektedir. Bileşik merkezi simetrik yapıya sahip olduğundan altılı bantların dörtlü ve ikili bantlara ayrışması dışında bir ayrışma gözlemlenmemektedir. Bu ayrışmalar CaIr₂'den farklı bir şekilde enerji bantlarını Fermi seviyesinden uzaklaştırmaktadır. Bu da SOE'li $N(E_F)$ değerinin daha küçük olması beklentisini ortaya çıkarmaktadır.

CaRh₂ bileşiğinin elektronik DOS grafiği Şekil 5.6.'da gösterilmiştir. Bu grafik ilk bakışta CaIr₂ grafiği ile benzerlik gösterse de SOE'nin etkisinin CaIr₂'ye kıyasla daha zayıf olduğu burada da görülmektedir. CaRh₂ bileşiğinde de yine geçiş metali olan Rh atomunun 4d orbitalinden gelen katkının $N(E_F)$ 'ye en büyük katkıyı yaptığı görülmektedir. Aynı şekilde Ca atomu da neredeyse tamamen iyonlaşarak tüm elektronlarını geçiş metaline devretmiş ve $N(E_F)$ 'ye kayda değer bir katkıda bulunmamıştır. SOE'li olarak hesaplanan $N(E_F)$ değeri 7,09 durum/eV iken SOE'siz olarak hesaplanan değer 7,21 durum/eV'dir. Bu da elektronik bant yapısından çıkardığımız sonuçla uyum göstermektedir.

Her iki bileşiğin elektronik yapı sonuçlarından genel olarak geçiş metallerinin d kabuklarından kaynaklı bir Fermi seviyesi oluştuğunu ve bu durumun BCS teorisine göre süperiletkenliğe neden olan temel Cooper çiftlerinin geçiş metallerinin d kabuklarından geldiğini söyleyebiliriz. Ayrıca d kabuğunun da SOE'den s ve p kabuklarına kıyasla daha fazla etkilenmesi nedeniyle SOE'nin incelenen her iki bileşik için de önem arz edeceğini öngörebiliriz. Ir atomunun Z atom numarası Rh atomunun atom numarasından daha büyük olduğu için de CaIr₂ bileşiğinde SOE'nin daha etkili olduğunu söyleyebiliriz.



5.5. Titreşim Ve Süperiletkenlik Özellikleri

CaIr₂ ve CaRh₂ malzemeleri ilkel birim hücrelerinde altı atom taşıdıklarından toplamda on sekiz adet fonon moduna sahiptirler. Kübik Laves yapıda kristalleşen malzemelerin alan-merkezli fonon modları için indirgenemez nokta grubu $O_h (m\bar{3}m)$ optik fonon modları;

$$\Gamma(O_h) = 4E_u + 2T_{1u} + T_{2u} + A_{2u} + T_{2g} \quad (5.1)$$

olarak belirlenmiştir. Burada A tekli mod iken E çift dejenere ve T üçlü dejenere mod olarak gösterilmiştir. Alan merkezi fonon modlarının frekansları, özvektör karakteristikleri ve aktif ışımları Tablo 5.2.'de gösterilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere T_{2g} modu Raman aktif modken T_{1u} modu infrared aktif mod olarak hesaplanmıştır. Geriye kalan modların tamamı ışıma yapmayan modlardır. SOE'nin etkisinin bu titreşimler üzerinde daha iyi anlaşılması için SOE'li ve SOE'siz olarak hesaplamalar yapılmış ve Tablo 5.2.'de görüldüğü gibi birbirleriyle kıyaslanmıştır. Bu tablodan da görülebileceği üzere bu titreşimler üzerinde SOE'nin hatırı sayılır bir etkisi vardır. Özellikle CaIr₂ bileşiği atom numarasının büyüklüğü nedeniyle CaRh₂ bileşiğine kıyasla SOE daha fazla değişim göstermektedir. CaIr₂ bileşiğinde SOE içerilip hesaplama yapıldığında en düşük T_{1u} modu %24'lük bir şertleşme göstermektedir ki bu da λ değerinde önemli bir değişiklik oluşturmaktadır. SOE göz önüne alındığında bu fonon modu için λ değeri 0,13'ten 0,09'a düşmektedir. Üç katlı bir mod olduğu düşünülürse değişim etkisinin de üç kat olması beklenebilir.

Elektron-fonon etkileşiminin daha iyi anlaşılabilmesi için malzemelerin fonon dağılım grafikleri ve tam ve kısmi fonon DOS'ları hesaplanıp grafiğe dökülmüştür. CaIr₂ için fonon dağılım eğrileri Şekil 5.7.'de görülürken CaRh₂ için fonon dağılım eğrileri Şekil 5.8.'de görülmektedir. Her iki malzeme için de negatif fonon bulunmayıp dinamik olarak kararlı oldukları bu şekillerden görülmektedir. Fonon dağılım eğrileri SOE'li (kırmızı düz çizgiler) ve SOE'siz (siyah daireler) olarak fcc yapının birinci Brillouin bölgesinde hesaplanmıştır. Her iki malzemede de fonon boşluğu bulunmamakta olup tüm spektrum doludur. CaIr₂ için spektrum 7,1 THz'ye kadar uzanırken daha hafif Rh

atomunun varlığı nedeniyle aynı spektrum CaRh_2 için 7,7 THz'e kadar uzanmaktadır. Akustik fonon modları ile düşük frekansta optik modları oldukça yüksek dağılım göstererek üst üste binmektedirler. Özellikle CaIr_2 'de bu modlar SOE ile sertleşmekte yani titreşim değerleri atmaktadır. Aynı sertleşme CaRh_2 malzemesinde daha zayıf olarak görülmektedir.

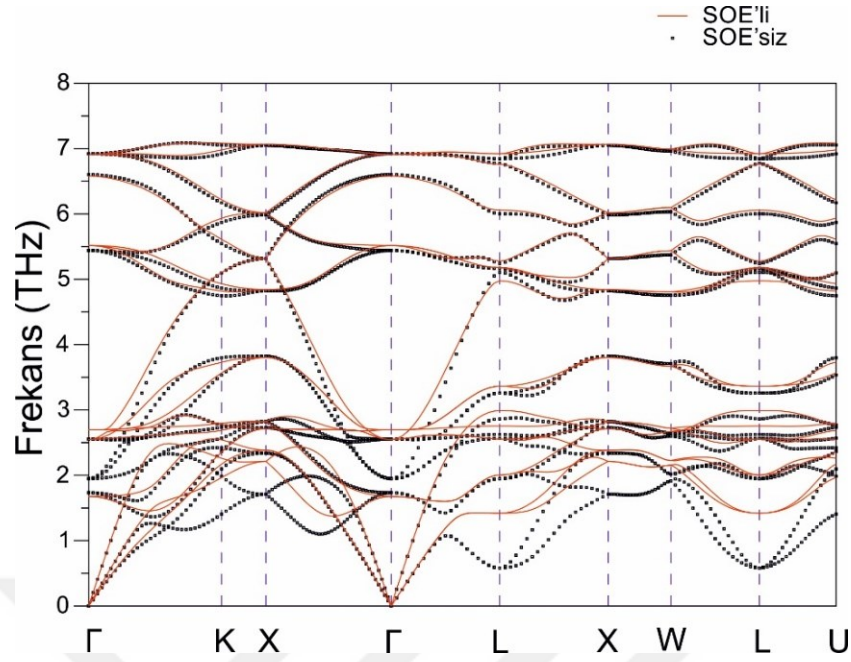
Tablo 5.2. CaIr_2 malzemesi için hesaplanmış alan-merkezi fonon SOE'li ve SOE'siz fonon modları, özvektör karakterleri ve aktif ışımaların gösterimi (IR:infrared, R:Raman).

CaIr_2	E_u	T_{1u}	T_{2u}	T_{1u}	A_{2u}	T_{2g}
Frekans(SOE'li)	1,68	2,55	2,69	5,52	6,58	6,91
Frekans(SOE'siz)	1,73	1,95	2,56	5,44	6,60	6,92
Özvektör karakteristiği	Ir	Ir+Ca	Ir	Ca+Ir	Ir	Ca
Aktif Işımlar	Sessiz	IR	Sessiz	IR	Sessiz	R

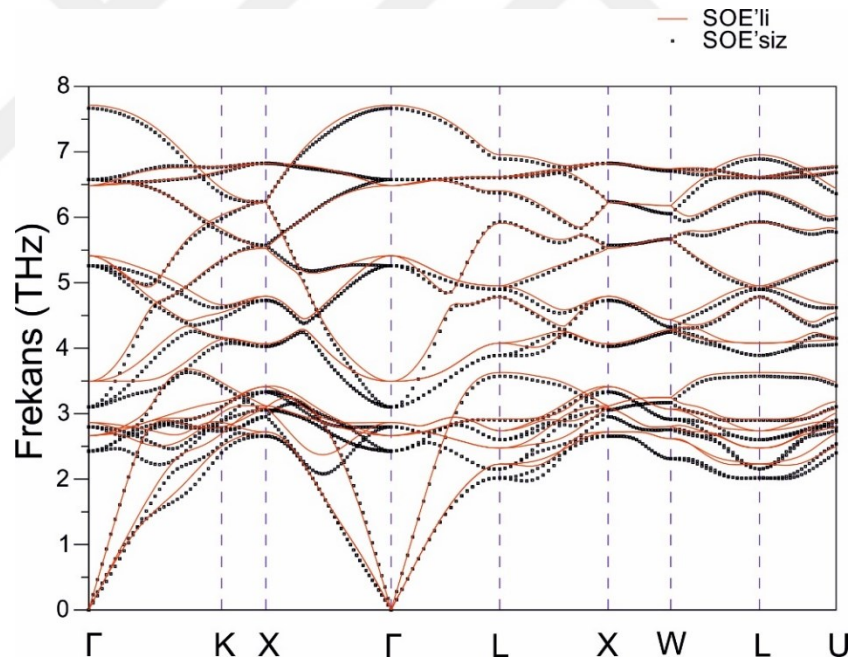
Tablo 5.3. CaRh_2 malzemesi için hesaplanmış alan-merkezi fonon SOE'li ve SOE'siz fonon modları, özvektör karakterleri ve aktif ışımaların gösterimi (IR:infrared, R:Raman).

CaRh_2	E_u	T_{1u}	T_{2u}	T_{1u}	A_{2u}	T_{2g}
Frekans(SOE'li)	2,86	3,49	2,66	5,41	7,71	6,48
Frekans(SOE'siz)	2,80	3,10	2,54	5,26	7,67	6,58
Özvektör karakteristiği	Rh	Rh+Ca	Rh	Ca+Rh	Rh	Ca
Aktif Işımlar	Sessiz	IR	Sessiz	IR	Sessiz	R

Atomlardan kaynaklanan titreşimlerin fonon dallarına yaptıkları katkıları gözlemleyebilmek için toplam ve kısmi fonon DOS grafikleri CaIr_2 için Şekil 5.9.'da görülürken CaRh_2 için fonon DOS grafiği Şekil 5.10.'da görülmektedir. Şekil 5.9.'dan görüleceği üzere CaIr_2 için 3,8 THz'den küçük titreşimler ağır IR atomlarından büyük katkı alırken daha hafif olan Ca atomlarından daha küçük katkı gelmektedir. 3,8 THz ile 4,7 THz frekansları arasındaki titreşimler ise her iki atomun çiftleniminden



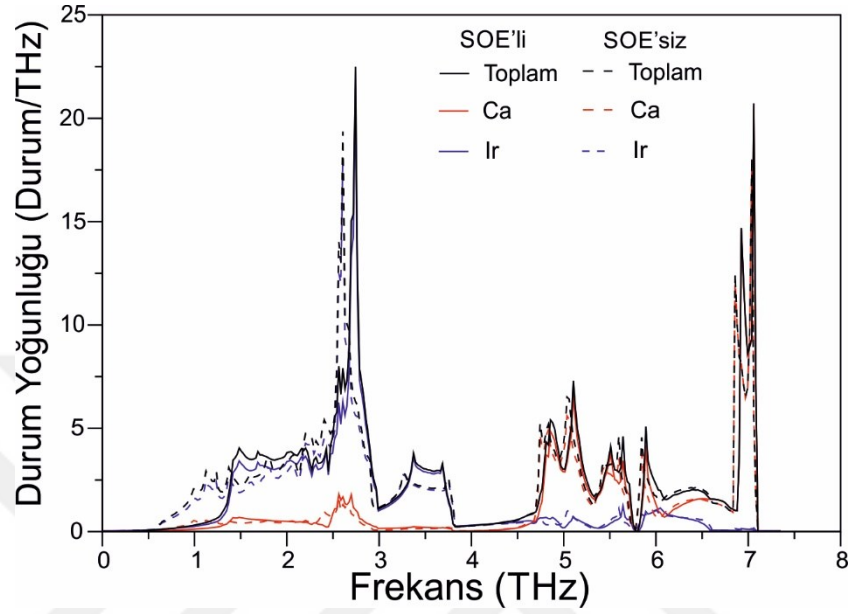
Şekil 5.7. CaIr_2 bileşiği için hesaplanmış SOE'li ve SOE'siz fonon dağılımı



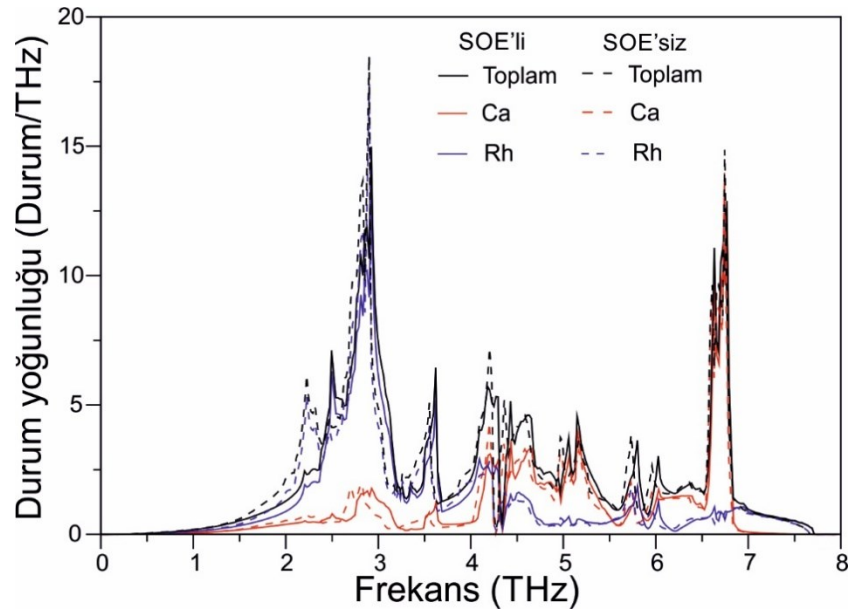
Şekil 5.8. CaRh_2 bileşiği için hesaplanmış SOE'li ve SOE'siz fonon dağılımı

kaynaklanmaktadır. 4,7 THz'den büyük frekanslardaki titreşimler ise tamamen çok daha hafif olan Ca atomlarının titreşimlerinden oluşmaktadır. Her ne kadar Ir atomları Ca atomlarından çok daha ağır olsa da aralarındaki güçlü kovalent etkileşim nedeniyle 4,7 THz ile 6,6 THz arasındaki titreşimlerde Ir atomlarının da hatırı sayılır katkısı

görülmektedir. SOE dâhil edildiğinde ise Ir kaynaklı 3,0 THz'den küçük frekanslar artmakta ve λ değerinde bir değişim oluşması beklenmektedir. Bu da SOE'nin u malzeme için önemini göstermektedir.



Şekil 5.9. CaIr₂ bileşiği için hesaplanmış fonon DOS grafiği



Şekil 5.10. CaRh₂ bileşiği için hesaplanmış fonon DOS grafiği

Şekil 5.10.'da verilmiş olan CaRh₂ bileşiği için fonon DOS grafiğinden görülebileceği üzere bu grafik Şekil 5.9.'da verilen CaRh₂ fonon DOS grafiği ile benzerlikler

göstermektedir. SOE'nin katkısı ile frekans tepelerinde daha yüksek frekanslara doğru bir kayma gözlemlenmektedir. Bu durum elektronik sistemden de gözlemlenmiş olan geçiş metallerinin SOE'den etkilenmesi ile açıklanabilir. Bu kayma özellikle düşük frekanslı (3,0 THz'e kadar) titreşimlerde çok daha bariz gözlemlenebilmektedir. Aynı zamanda düşük frekanslarda SOE'nin katılması ile DOS değerinde bir azalma olduğu da görülmektedir. CaIr_2 'den farklı olarak CaRh_2 malzemesinde Rh atomlarının titreşimleri tüm fonon spektrumunu kapsamaktadır. Özellikle ilginç bir şekilde 7,0 THz'den yüksek frekanslarda Ca atomlarının titreşimleri neredeyse yok olmaktadır. Rh atomlarından gelen katkının en büyük olduğu bilge 3,7 THz'den küçük frekanslar iken Ca atomlarının hâkimiyeti altında olan bölge 4,3-7,0 THz arası olduğu görülmektedir. 3,7-4,3 THz arasında ise aralarındaki kovalent bağdan oluşan Ca ve Rh atomlarının titreşimlerinin hibritleşmesi rahatlıkla görülmektedir. Bir kez daha geçiş metalinden kaynaklı titreşimlerin SOE göz önüne alındığında arttığı gözlemlenmektedir. Bu da yine λ değerinde bir azalma beklentisi doğurmaktadır.

Fonon modlarının elektronlarla etkileşim derecelerini ölçmek amacıyla SOE'li ve SOE'siz olarak hesaplanmış olan $\alpha^2 F(\omega)$ ve λ değerlerinin frekansla değişimini gösteren grafikler CaIr_2 için Şekil 5.11.'de ve CaRh_2 için Şekil 5.12.'de verilmiştir. Özellikle düşük frekans bölgesinde SOE'li ve SOE'siz hesaplamalar oldukça büyük farklılık göstermektedir. $\alpha^2 F(\omega)$ değerinde görülen bariz değişiklik SOE'nin her iki malzeme için oldukça önemli olduğunun bir göstergesidir. SOE'nin hesaplamalara katılması durumunda düşük fonon modlarında bir sertleşme olduğu görülmektedir. SOE'siz olarak hesaplanan λ değerleri CaIr_2 için 1,43 ve CaRh_2 için 1,17 iken bu değerler SOE ile hesaplandığında CaIr_2 için 1,05 ve CaRh_2 için 0,96 olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi SOE ile yapılan hesaplamalarda elektron-fonon etkileşiminde bir azalma meydana gelmektedir. Özellikle düşük frekanslı fonon modlarının λ 'ya katkıları CaIr_2 için %96 ve CaRh_2 için %93 katkıda bulunmaktadır. Bu beklenen etki geçiş metalinin d orbitalinin Fermi seviyesine büyük miktarda katkı yapmasından sonra fononlarda da 3.8 THz altında kalan frekanslarda da aynı geçiş elementinin katkısı olmasından kaynaklanmaktadır. Buna karşılık 3,8 THz'den büyük frekanslardan CaIr_2 için %4 ve CaRh_2 için %7 katkı gelmektedir ki bu da Ca atomunun katkısının ihmal edilebilir seviyede olduğunu göstermektedir. Her iki malzeme için de

hesaplanmış olan $N(E_F)$, λ , ω_{ln} , γ ve T_c değerleri Tablo 5.4.'te mevcut önceki verilerle birlikte verilmiştir. Verilerin hesaplanması sırasında süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı için μ^* değeri 0,15 olarak seçilip daha önce yapılmış olan hesaplamalarla uyum sağlanmıştır[195]. Tablo 5.4.'ten de görülebileceği gibi fononlarda meydana gelen sertleşme ω_{ln} değerlerinde bir artışa neden olmuştur. McMillan-Hopfield denkleminde göre fonon frekanslarında artış λ değerinde azalmaya neden olmaktadır. Bu nedenle SOE değeri işlemlere katıldığında T_c değerleri CaIr_2 için 7,34 K'den 5,94 K değerine ve CaRh_2 için 9,08 K'den 6,97 K'e kadar azalmaktadır. SOE'li T_c değerleri Tablo 5.4.'ten de görülebileceği üzere deneysel veriler olan CaIr_2 için 5,80 K[189] ve CaRh_2 için 6,40 K[195] değerleri ile oldukça iyi uyum içersindedirler.

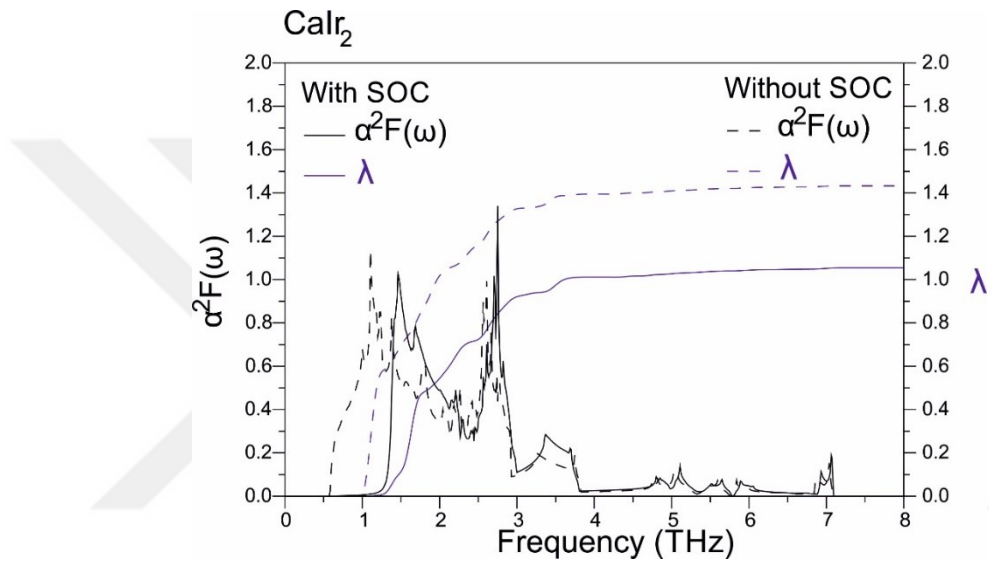
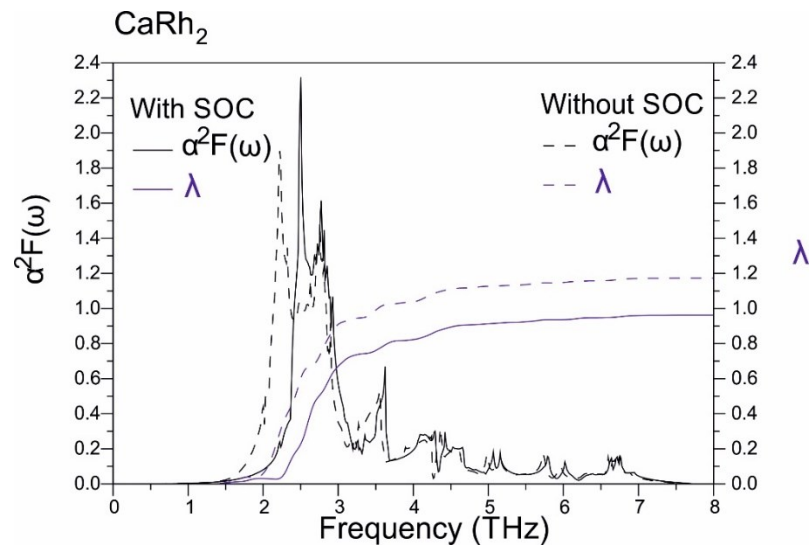
İncelenen bu malzemeler için SOE'li etkileşimleri oldukça önemli olduğu aşikârdır. Bu da Fermi seviyesinde geçiş metalinin d orbitali etkisi altında olan bileşiklerde karşılaşılan bir durum olduğu genellemesi rahatlıkla yapılabilir. SOE etkileşimi nedeniyle özellikle akustik ve düşük optik fonon frekanslarında bir artış gözlemlenmiş ve bu da incelenen CaIr_2 ve CaRh_2 malzemelerinin elektron-fonon etkileşmesini oldukça değiştirmiştir.

Tablo 5.4. CaIr_2 malzemesi için hesaplanmış süperiletkenlik değerleri ve önceki verilerle kıyaslanması

	$N(E_F)$ (Durum/eV)	λ	ω_{ln} (K)	$\gamma \left(\frac{mJ}{mol.K^2} \right)$	T_c (K)
CaIr_2 (SOE'li)	6,73	1,05	100,97	32,4	5,94
CaIr_2 (SOE'siz)	6,52	1,43	79,6	37,2	7,34
Deneysel[189]	-	-	-	-	6,15
Deneysel[195]	6,98	-	-	-	5,8

Tablo 5.5. CaRh₂ malzemesi için hesaplanmış süperiletkenlik değerleri ve önceki verilerle kıyaslanması

	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{ln}(\text{K})$	$\gamma \left(\frac{mJ}{mol.K^2} \right)$	$T_c(\text{K})$
CaRh ₂ (SOE'li)	7,09	0,96	140,80	32,7	6,97
CaRh ₂ (SOE'siz)	7,21	1,17	120,20	36,8	9,08
Deneysel[189]	-	-	-	-	6,40

Şekil 5.11. CaIr₂ malzemesi için $\alpha^2 F(\omega)$ - λ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesiŞekil 5.12. CaRh₂ malzemesi için $\alpha^2 F(\omega)$ - λ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi

5.6. Sonuç

Tezin bu kısmında kübik Laves yapıda kristalleşen CaIr_2 ve CaRh_2 malzemelerinin fiziksel özellikleri incelenmiş ve elde edilen veriler paylaşılmıştır. Özellikle elektronik yapıda geçiş metalleri olan Ir ve Rh atomlarının d kabuklarının etkin olarak katkı yaptığı gözlemlenmiştir. Ayrıca elektronik yapıda SOE'nin oldukça etkili olduğu görülmüştür. Bu da d- kabuğunun SOE'dan fazlasıyla etkilendiğini bir kanıtı olup bu tarz Fermi seviyesi geçiş metalinin d-kabuğunun hakimiyeti altında olan malzemelerde SOE'nin oldukça büyük etki yapması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır.

Titreşim özelliklerine bakıldığında da SOE'nin malzemelerin fonon dağılımları üzerindeki keskin etkileri görülmektedir. Ayrıca elektron-fonon etkileşimi SOE ile oldukça büyük değişim göstermekte ve deneysel verilere daha yakın değerlerin hesaplanmasına sebebiyet vermektedir. Fermi seviyesi geçiş metalinin d-kabuğu etkisi altında olan bileşiklerde SOE olmazsa olmaz bir özellik göstermektedir.

BÖLÜM 6. AuCu₃ TİPİ BİLEŞİKLER

6.1. Genel Bilgi

RX_3 (R= nadir toprak elementi, X= In, Sn, Tl, Pb, Bi) tipi AuCu₃-tipi yapıda kristalleşen malzemeler sahip oldukları kristal alandan Kondo etkisine, manyetizmadan süperiletkenliğe kadar değişen özellikleri nedeniyle bilim dünyasının ilgisini çekmiştir [207-235]. Özellikle tam dolu olmayan 4f orbitalleri ilginç fiziksel özelliklerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bazı LaX_3 (X=In, Sn, Tl, Pb) tipi bileşiklerin süperiletkenlik özellik gösterdikleri rapor edilmiştir. Bunlardan $LaIn_3$ ve $LaPb_3$ malzemeleri sırasıyla 0,70 K ve 4,05 K civarında süperiletkenlik gösterdikleri belirlenmiştir[236;237]. Bu malzemelerden $LaIn_3$ malzemesinin ısı kapasitesi ölçümleri [238] ile elektronik özgül ısı, Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu ve Debye sıcaklığı parametreleri hesaplanmıştır. Bu deneysel çalışmada $LaIn_3$ için elektron-fonon etkileşim parametresi 0,59 olarak hesaplanmıştır. Bu da malzemenin geleneksel bir süperiletkenliğe sahip olduğunu ve zayıf bir elektron-fonon etkileşimi altında olduğunu göstermektedir. Aynı yapıda kristalleşen $LaPb_3$ malzemesi için 4,18 K civarında bir süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı Welsh ve çalışma arkadaşları [239] hesaplanmış olup aynı malzemenin termal ve manyetik özelliklerine ilişkin deneysel parametreler Canepa ve arkadaşları [240] keşfedilmiştir. Benzer yapıda kristalleşen malzemelerden $LaSn_3$ 'te de bulunan 6,5 K civarındaki süperiletkenlik ve 0,80 değerinde orta kuvvette elektron-fonon etkileşim parametresi ilgiyi bir anda bu malzemelere çevirmiştir [241]. Deneysel çalışmaların akabinde yapılan teorik çalışmalar ile $LaSn_3$ malzemesinin yapısal ve elektronik özellikleri farklı gruplarca incelenmiştir [242-246]. Bu çalışmalarda $LaSn_3$ malzemesinin yapısal ve elektronik hatta elastik özellikleri incelenirken süperiletkenliğe asıl sebep olan titreşim ve elektron-fonon etkileşimi incelenmemiştir. Benzer yapıya sahip olan $CaSn_3$ malzemesi için de manyetik geçirgenlik, elektriksel direnç ve özgül ısı ölçümleri sayesinde 4,2

K civarında süperiletkenlik gözlemlenmiştir [247]. Bu makalede aynı zamanda yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak elektronik yapı ve elektronik durum yoğunlukları hesaplanmış ve Fermi seviyesi civarında durum yoğunluğunun Sn atomlarının p durumlarından kaynaklandığı belirlenmiştir [247].

Yukarıda bahsi geçen LaIn_3 , LaPb_3 , LaBi_3 , LaSn_3 ve CaSn_3 bileşiklerinin titreşim ve elektron-fonon etkileşimi özellikleri incelenmemiş olup süperiletkenliğin kökeninin anlaşılmasında önemli yer tutan bu özelliklerin literatürde bulunması büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle bu beş bileşiğin yapısal ve elektronik özelliklerinin yanı sıra örgü titreşimleri ve elektron-fonon etkileşimi özellikleri de incelenerek süperiletkenliğe neden olan faktörler bulunmaya çalışılmıştır. Yapılan hesaplamalara SOE'nin etkisi de katılarak süperiletkenlik üzerinde spin-orbit etkileşiminin etkileri gözlemlenmeye çalışılmıştır.

6.2. Yöntem

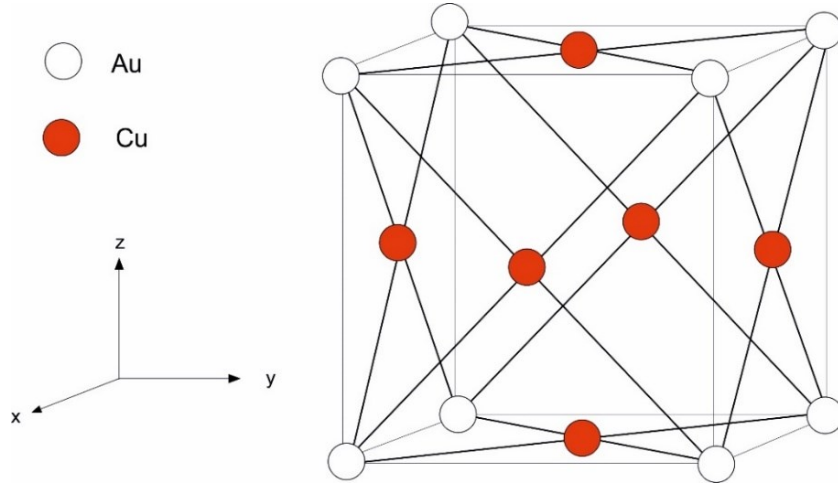
Hesaplamalarımızda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak kodlanmış Quantum Espresso [121;122] programı kullanılmıştır. LaIn_3 , LaPb_3 ve LaBi_3 bileşikleri için LDA şeması kullanılarak Perdew-Zunger [94] tarafından parametrize edilmiş Ceperley-Alder [248] değiş tokuş-korelasyon fonksiyonları ile yazılmış ultrasoft pseudopotansiyeller kullanılmıştır. LaSn_3 ve CaSn_3 bileşiklerinin hesaplamalarında ise GGA şeması ile Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-sol) [123] tarafından parametrize edilmiş ultrasoft pseudopotansiyeller kullanılmıştır. SOE'li ve SOE'siz hesaplamalarda Lantanyum atomu için skalar-rölativistik pseudopotansiyeller kullanılırken diğer tüm elementler için SOE'siz hesaplamalarda skalar-rölativistik pseudopotansiyeller; SOE'li hesaplamalarda ise tam-rölativistik pseudopotansiyeller kullanılmıştır. Dalga fonksiyonları için ayırma enerjisi 60 Ry seçilirken yük yoğunluğu için bu değer 600 Ry olarak seçilmiştir. Toplam enerji hesaplamalarında LaIn_3 , LaPb_3 ve LaBi_3 bileşikleri için $(8 \times 8 \times 8) \vec{k}$ -noktası kafesi kullanılırken LaSn_3 ve CaSn_3 bileşikleri içinse $(12 \times 12 \times 12) \vec{k}$ -noktası kafesi kullanılmıştır. Elektronik özelliklerin hesaplanmasında ise LaIn_3 , LaPb_3 ve LaBi_3 bileşikleri için $(24 \times 24 \times 24) \vec{k}$ - noktası kafesi kullanılırken LaSn_3 ve CaSn_3 bileşikleri içinse

$(48 \times 48 \times 48) \vec{k}$ –noktası kafesi kullanılmıştır. Hesaplamalar indirgenemez Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack [124] şeması yardımıyla $\vec{k}$ – noktalarına ayrılmış ve enerji ifadeleri kendi kendini doğrulayan Kohn-Sham[89] denklemleri yardımıyla elde edilmiştir.

Örgü titreşim hesaplamaları için Doğrusal Tepki Yaklaşımı kapsamında Yoğunluk Fonksiyonel Tedirgeme Teorisi kullanılmıştır [121;122]. Fonon hesaplamaları için LaIn_3 , LaPb_3 ve LaBi_3 bileşiklerinde $(4 \times 4 \times 4) \vec{q}$ –noktası kafesi kullanılırken LaSn_3 ve CaSn_3 bileşikleri için $(6 \times 6 \times 6) \vec{q}$ –noktası kafesi kullanılmıştır. Elde edilen dinamik matrisler Fourier dönüşümü ile gerçek uzaya aktarılmış ve istenilen $\vec{q}$ –noktasında fonon modları incelenecek şekle dönüştürülmüştür. Elde edilen sonuçlar Migdal-Eliashberg[125;126] yaklaşımı kullanılarak süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

6.3. Yapısal Özellikler

İncelenen tüm malzemeler Şekil 6.1.’de görülen basit kübik AuCu_3 -tipi yapıda kristalleşmektedir. Yapının uzay grubu numarası $Pm\bar{3}m$ (Wyckoff no:221) olup Au atomu 1a (0.0.0) pozisyonunda yerleşmişken üç adet Cu atomları 2b (1/2, 1/2, 0) pozisyonunda yer alır. Herhangi bir iç parametre bulunmadığından yapı sadece a örgü parametresi ile tanımlanmaktadır. Her bir bakır atomu bir sekizyüzlü oluşturacak şekilde yerleşirken altın atomları basit kübik yapının köşelerine yerleşmiş durumdadır. Bakır atomlarının çevresinde dört adet altın atomu mevcutken altın atomlarının çevresinde on iki adet bakır atomu yer alır. İncelenen bileşikler için denge durumu örgü parametresi a , bulk modülü B , bulk modülünün basınca göre birinci türevi B' Tablo 6.1.’de sunulmuştur.

Şekil 6.1. AuCu₃-tipi kristal yapıTablo 6.1. AuCu₃ tipi bileşikler için hesaplanmış yapısal parametreler

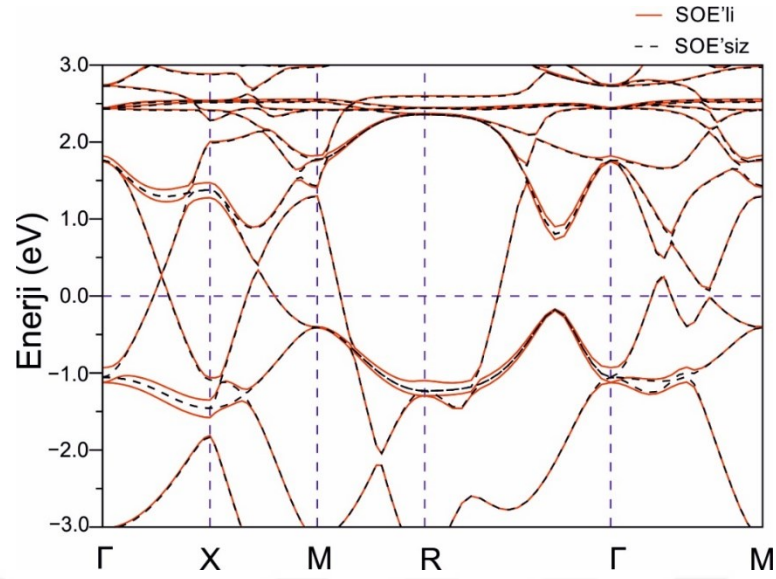
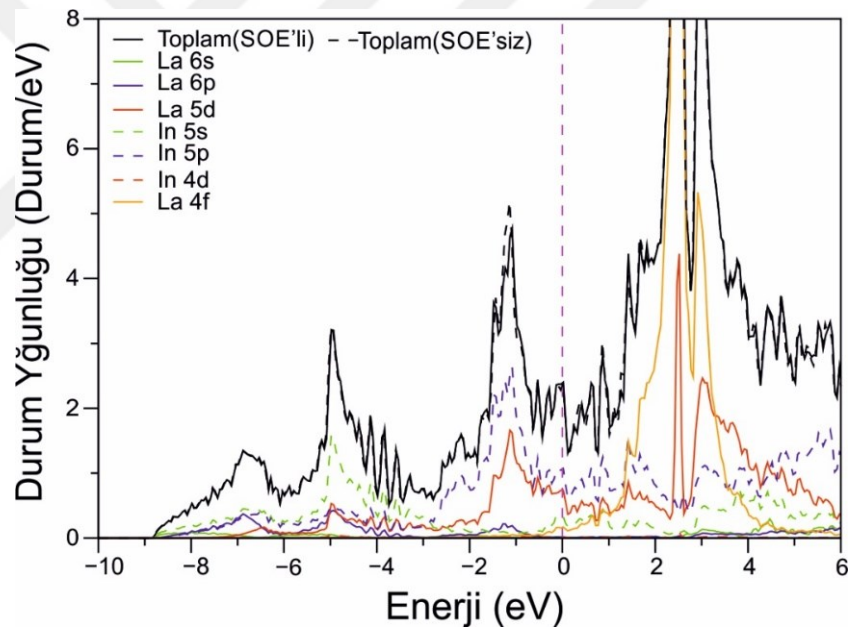
	$a(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	$B(\text{GPa})$	B'
LaIn ₃	4,656	100,9	64,5	4,63
Deneyisel[237]	4,739	106,4	-	-
LDA[244]	4,660	101,2	64,0	-
GGA[245]	4,743	106,7	50,4	4,63
LaPb ₃	4,832	112,8	58,9	4,79
Deneyisel[236]	4,903	117,9	-	-
LDA[244]	4,838	113,2	62,0	-
GGA[245]	4,920	119,1	49,0	5,09
LaBi ₃	4,916	118,8	60,9	4,55
Deneyisel[249]	4,990	124,3	-	-
LaSn ₃	4,739	106,43	62,3	4,68
Deneyisel[237]	4,771	108,60	-	-
Deneyisel[250]	-	-	55,1	-
LMTO-ASA[243]	4,73	105,82	78,0	-
GGA[244]	4,81	111,28	55,5	-
LDA[244]	7,70	103,82	68,2	-
GGA[245]	4,780	109,22	57,5	4,98
CaSn ₃	4,694	103,43	5,3	4,39
Deneyisel[247]	4,742	106,63	-	-

Tablo 6.1.'den de görülebileceği gibi hesaplamış olduğumuz sonuçlarımız daha önceki sonuçlar ile oldukça uyum içerisinde olsa da LaIn_3 ve LaPb_3 malzemeleri için hesaplanmış olan önceki GGA değerleri [245] bizim hesaplamalarımızdan %28 kadar farklılık göstermektedir. Bunu nedenini kullanmış olduğumuz değiş tokuş-korelasyon fonksiyonlarının farklılığına bağlayabiliriz.

6.4. Elektronik Hesaplamalar

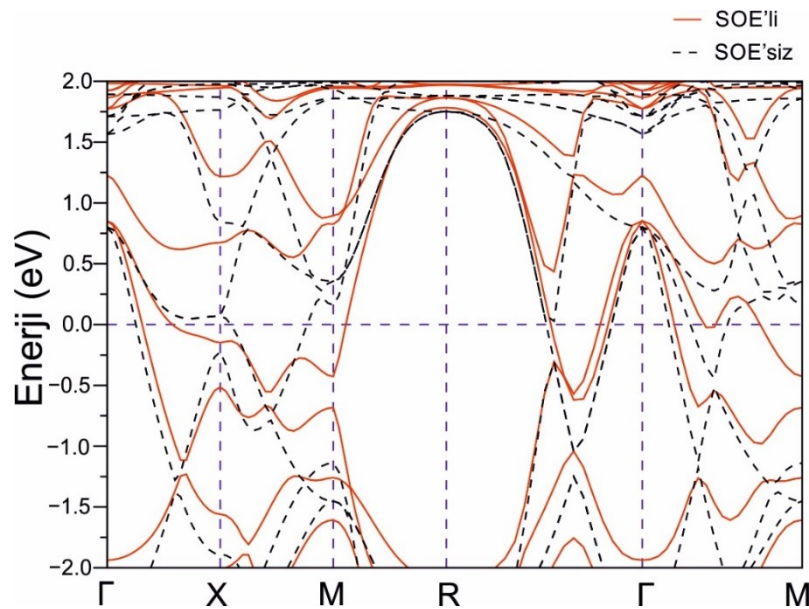
LaIn_3 bileşiği için hesaplanmış olan elektronik yapı SOE'li ve SOE'siz olarak Şekil 6.2.'de sunulmuştur. Yapılan hesaplamalar daha önceki çalışmalar ile oldukça iyi uyum göstermektedir [244;249]. Fermi seviyesini kesen bantlar bileşiğin metalik bir karakter gösterdiğinin kanıtıdır. SOE'nin hesaba katılması sonucunda yüksek simetri noktalarında bazı bantlarda ayrışmalar olduğu görülmektedir. LaIn_3 bileşiği için Γ noktasında gözlemlenen ayrışmanın değeri 0,2 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer ihmal edilebilir seviye de küçük bir değerdir. Bileşik merkezi simetrik yapıya sahip olduğundan 4'lü bantların 2'li bantlara ayrışması dışında bir ayrışma gözlemlenmemektedir.

Elektronik bant yapılarını daha iyi anlayabilmek için elektronik DOS grafiği Şekil 6.3.'te gösterilmiştir. Bu şekilden de görülebileceği üzere SOE, LaIn_3 malzemesinin elektronik yapısı üzerinde önemli bir değişiklik oluşturmamaktadır. Kısmi DOS grafiğinden de görüldüğü üzere Fermi seviyesinin 3,0 eV altına kadar indiyum atomunun 5s ve 5p orbitalleri ile Lantanyum atomunun 6s ve 5d orbitallerinden katkılar gelmektedir. İndiyum 5p durumları yüksek miktarda -3,0 eV ile 1,0 eV arasında yer alıp Lantanyum atomunun 5p durumları ile hibritleşmiştir. Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu ($N(E_F)$) ise SOE göz önüne alındığında 2,91 Durum/eV olup bu değer neredeyse ısı-kapasitesi verileriyle ölçülen deneysel değer 2,190 durum/eV ile eşdeğerdir [241;251]. $N(E_F)$ değerine gelen katkılarının yüzdeleri %48 In 5p ve %33 La 5d olarak hesaplanmıştır. SOE'siz yapılan hesaplamalarda ise $N(E_F)$ değeri 2,154 Durum/eV olup SOE'li ölçümlerden sadece %2 kadar küçüktür.

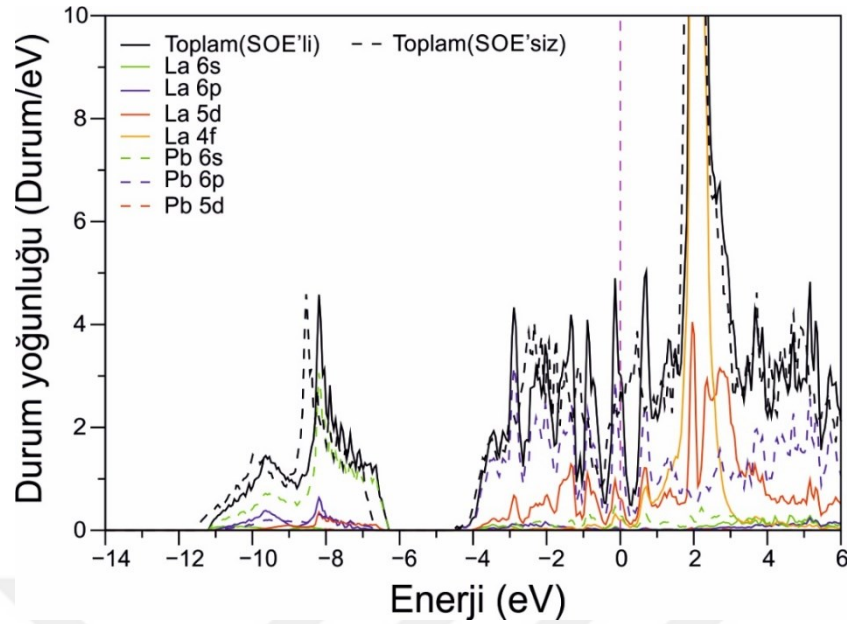
Şekil 6.2. LaIn₃ elektronik bant yapısıŞekil 6.3. LaIn₃ elektronik DOS

Şekil 6.4.'te LaPb₃ bileşiği için hesaplanmış elektronik bant yapısının SOE'li ve SOE'siz dağılımları görülmektedir. Bu malzeme için SOE'nin oldukça önemli olduğu bariz biçimde ayrışmalardan görülmektedir. Yüksek simetri noktalarında SOE nedeniyle oluşan ayrışmalar nedeni ile elektronik bantlar Fermi seviyesine daha çok yaklaşmakta ve elektron katkısında bulunmaktadır. Bu da Fermi seviyesinde mevcut elektron seviyesinde artış anlamını taşımaktadır.

Şekil 6.5.'ten de görülebileceği üzere LaPb_3 bileşiğinde değerlik bandı iki bölgede incelenebilir. -11,2 eV ile -6,2 eV arasında Pb 6s orbitalinden büyük katkı gelirken La 6p, Pb 6p ve La 5d durumlarından da az da olsa bir katkı geldiği görülmektedir. Bu bölge yaklaşık 1,7 eV'lik bir bant aralığı ile Fermi yakınlarındaki -4,5 eV'den başlayan banttan ayrılmıştır. -4,5 eV'den Fermi seviyesine kadar olan bant ise Pb 6p orbitalinden gelen katkının etkisi altındadır. Bu bölgeye La 5d orbitalinden de azımsanmayacak bir katkı gelmektedir. Bu da Fermi seviyesinde Pb 6p ile La 5d kabuklarının hibritleşmesine neden olmaktadır. $N(E_F)$ değerleri SOE ile 2,962 durum/eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer önceki GGA[245] değeri olan 2.40 Durum/eV ile LDA[244] değeri olan 3,41 Durum/eV'nin arasında yer almaktadır. $N(E_F)$ değerine La ve Pb atomlarından gelen yaklaşık katkı yüzdeleri %25 ve %75 olarak hesaplanmıştır. Özel olarak La 5d kabuğundan %23 ve Pb 6p'den % 65 civarında bir katkı gelmektedir. SOE'siz olarak yapılan hesaplamalarda ise $N(E_F)$ değeri 2,499 Durum/eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer SOE'li değerden %19 daha küçüktür. Bunun nedeni olarak özellikle $\Gamma - M$ yönünde ayrılan bantların Fermi seviyesi yakınlarında daha fazla zaman geçirmelerini gösterebiliriz. Bu da Pb 6p kabuğunun SOE'siz etkisinin azalmasıyla doğrudan ilgilidir.



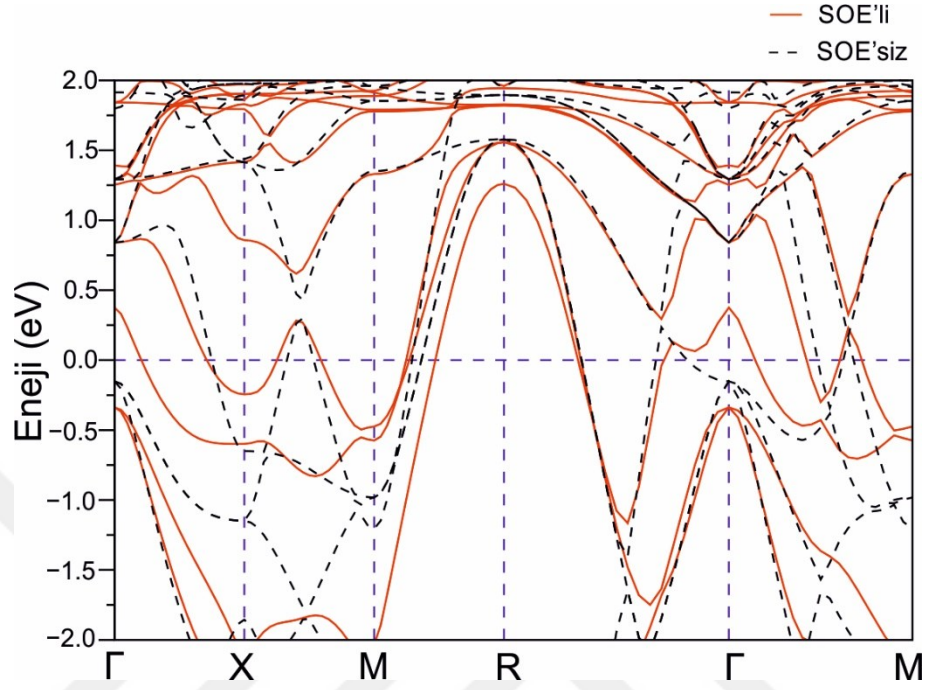
Şekil 6.4. LaPb_3 elektronik bant yapısı

Şekil 6.5. LaPb₃ elektronik DOS

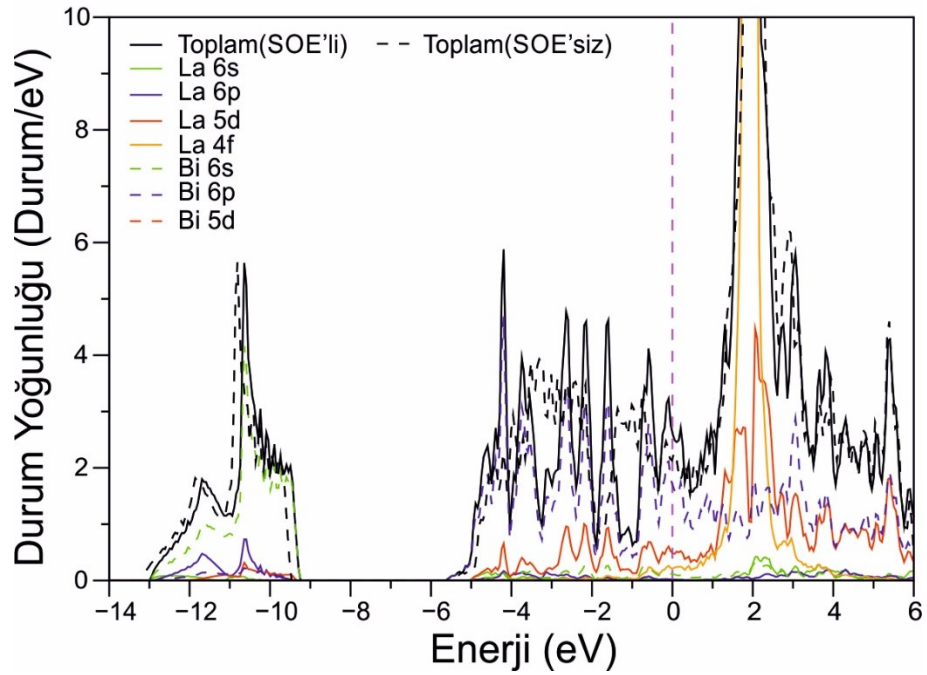
LaBi₃ bileşiği için hesaplanmış olan elektronik yapı SOE'li ve SOE'siz olarak Şekil 6.6.'da sunulmuştur. Bu malzeme için de daha önceki çalışmalar ile oldukça iyi uyum gösteren elektronik hesaplamalar yapılmıştır [244;249]. Fermi seviyesini kesen bantlar bileşiğin metallik bir karakter gösterdiğinin kanıtıdır. SOE'nin hesaba katılması sonucunda yüksek simetri noktalarında bazı bantlarda ayrışmalar olduğu görülmektedir. LaBi₃ bileşiği için Γ noktasında gözlemlenen ayrışmanın değeri 0,7 eV olarak hesaplanmış olup bu değer özellikle daha önce incelenmiş malzemelere kıyasla oldukça büyük bir değer olup SOE'nin önemli olduğunun ilk göstergesidir. Bileşik merkezi simetrik yapıya sahip olduğundan 4'lü bantların 2'li bantlara ayrışması dışında bir ayrışma gözlemlenmemektedir. Ancak bu ayrışmaların dikkate değer bir enerji farkı oluşturduğu da Şekil 6.6.'da bariz biçimde görülmektedir.

Şekil 6.7.'de ise LaBi₃ bileşiği için hesaplanmış olan elektronik DOS görülmektedir. Her ne kadar ilk bakışta DOS değerleri LaIn₃ bileşiğine benzer özellikler gösterse de DOS -13,0 eV'den -9,2 eV'e kadar bir bölgeye, -5,8 eV'den Fermi seviyesine kadar ikinci bir başka bölgeye ayrılmış durumdadır. İlk bölgeye Bi 6s orbitalinden büyük katkı gelirken La 6p, In 6p ve La 5d durumlarından da az da olsa bir katkı geldiği görülmektedir. Kalan kısma ise Pb 6p orbitalinden çok büyük bir katkı gelirken La 5d

orbitalinden de azımsanmayacak bir katkı gelmektedir. Bu da Fermi seviyesinde In 6p ile La 5d kabuklarının hibritleşmesine neden olmaktadır. $N(E_F)$ değerleri SOE ile



Şekil 6.6. LaBi₃ elektronik bant yapısı



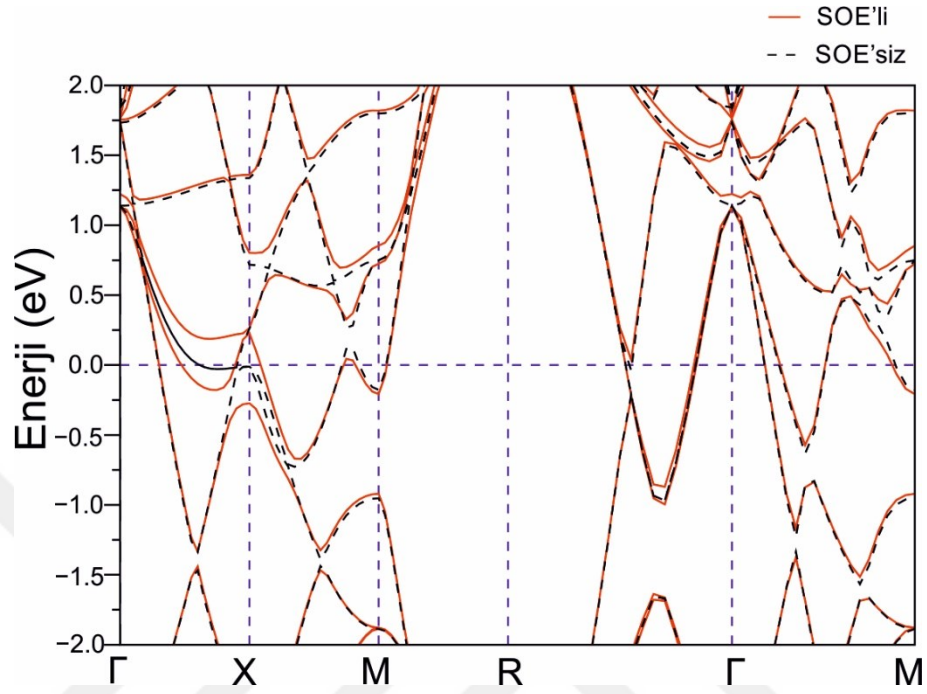
Şekil 6.7. LaBi₃ elektronik DOS

2,685 Durum/eV olarak hesaplanmıştır. SOE olmadan aynı değer 2,063 Durum/eV olarak hesaplanmıştır ki bu değer SOE'li değerden %30 daha küçüktür. Bu değişim oldukça büyük olup SOE'nin etkisinin fazla olması beklentisini ortaya çıkarmıştır. $N(E_F)$ 'ye gelen katkıların oranı e La atomları için %22 iken Bi atomları için %78 olarak hesaplanmıştır. Özel olarak %20 La d kabuğu katkıda bulunurken %73 Bi 6p kabuğundan katkı gelmektedir.

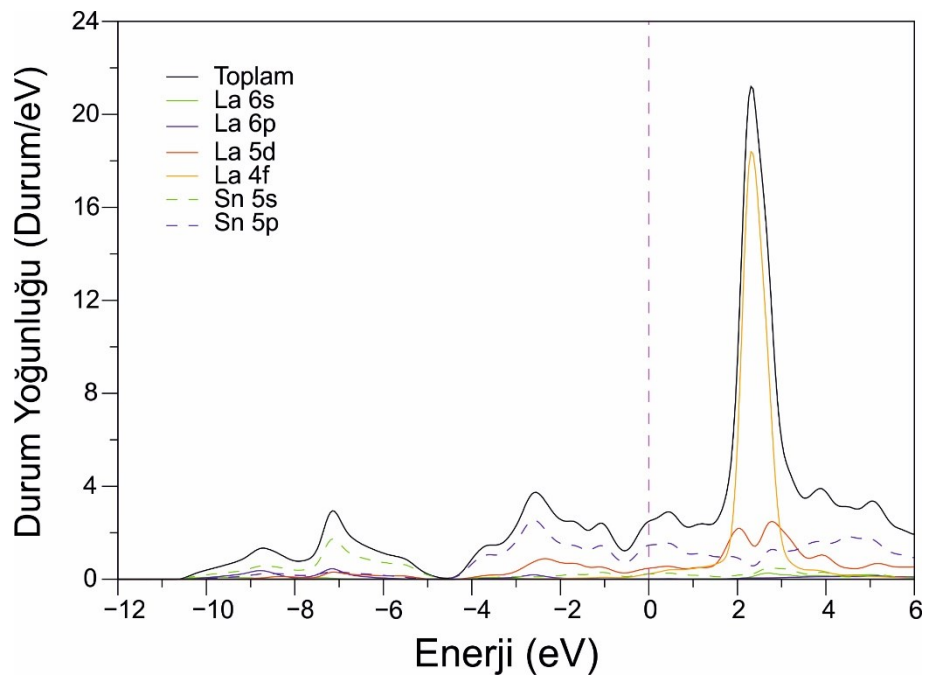
LaSn_3 malzemesi için hesaplanmış elektronik bant yapısı grafiği Şekil 6.8.'de görülmektedir. Genel olarak sonuçlar daha önceki teorik verilerle uyum içerisindedir[244-246]. Fermi seviyesini kesen en az bir bant rahatlıkla görüldüğünden malzeme için metalik özellik gösteriyor diyebiliriz. Elektronik yapıyı daha iyi anlayabilmek adına bu bileşik için toplam ve kısmi elektronik DOS hesaplamaları Şekil 6.9.'da verilmiştir. Değerlik bant bölgesi -10,6 eV enerjisinden başlayıp Fermi seviyesine kadar uzanmakta ve yaklaşık -4,6 eV civarında bir sözde boşluk ile iki bölgeye ayrılmaktadır. -10,6 eV'den -4,6 eV'e kadar olan kısım genel olarak en büyük katkı Sn 5s orbitalinden gelmek üzere La5p, Sn 5p ve La 5d orbital katkılarını içermektedir. -4,6 eV'den Fermi seviyesine kadar olan bölge ise Sn 6p ve La 5d kabuklarından gelen katkıların hibritleşmesine içerir. Bu hibritleşme La ve Sn atomları arasındaki bağ yapısının teöme nedeni olarak görülebilir. Fermi seviyesine en büyük katkı ise Sn 6p kabuğu ie La 5d kabuğundan gelmektedir. $N(E_F)$ değeri 2,582 Durum/eV olarak ölçülmüş olup bu değer daha önce verilen deneysel değer olan 2,60 Durum/eV [241] ile uyum içerisindedir. Spin-orbit katkısı içerildiğinde ise bu değer 2,607 Durum/eV olarak ölçülmüştür. Spin-orbit etkisinin %1 kadar bile etkisinin olmaması bu system için SOE'nin önemsiz olduğunun bir kanıtıdır. $N(E_F)$ 'ye Sn atomlarından gelen katkı %69 iken La atomlarından gelen toplam katkı % 31 kadardır. Özel olarak Sn 5p kabuğundan %60 kadar bir katkı $N(E_F)$ değerine gelmektedir. Bu da bu malzeme için süperiletkenlik kaynağının Sn 5p kabuğu olduğunu göstermektedir.

CaSn_3 bileşiği için hesaplanmış elektronik yapı grafiği Şekil 6.10.'da görülmektedir. Genelde Sn 5p kabuğundan kaynaklı bantlar Fermi düzeyini keserek malzemeye metalik özellik kazandırmaktadırlar. Fermi seviyesi özellikle X yüksek simetri noktası

civarında doğrusal bantlarca kesilmiş olup büyük miktarda $N(E_F)$ değerini artırdığı gözlenlenmektedir. Hesaplanmış olan elektronik bant yapısı Luo ve arkadaşları [247]



Şekil 6.8. LaSn₃ için elektronik yapı



Şekil 6.9. LaSn₃ için elektronik DOS

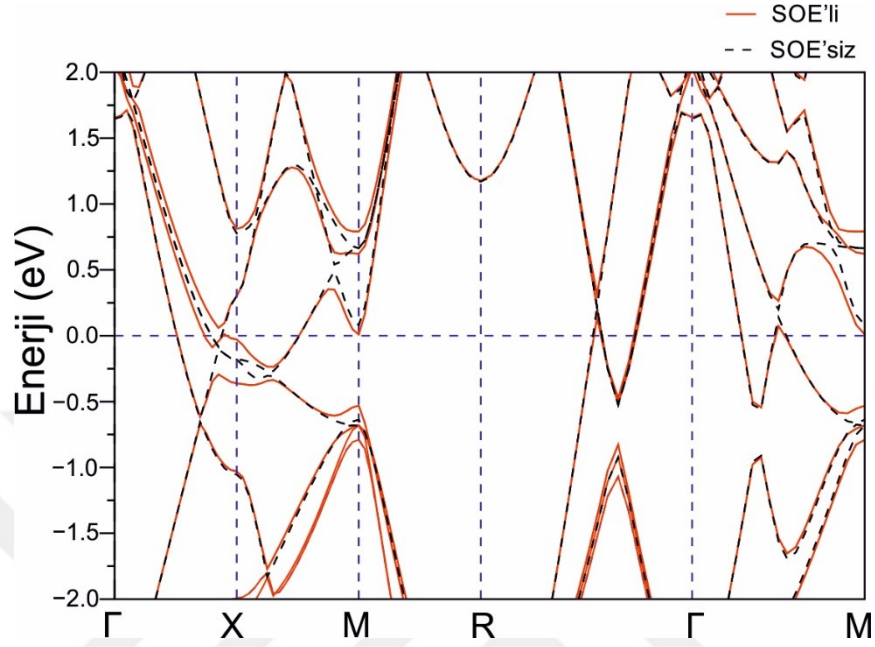
tarafından yapılan hesaplamalarla uyum içerisinde. Şekil 6.11.'de verilen tam ve kısmi elektronik DOS grafiğinden de görüleceği üzere genel olarak Ca atomunun değerlik banda katkısı Sn atomuna kıyasla küçük olsa da Fermi seviyesinin yukarısında Ca atomu oldukça büyük katkılar yapmaktadır. Bu sonuç Ca atomundan Sn atomuna yük geçişi olduğunun bir kanıtıdır. DOS grafiğinden -4,4 eV'in altındaki enerjilerin genel olarak Sn 5s durumundan kaynaklandığı görülse de bu bölgeye az da olsa Sn 5p, Ca 3d ve Ca 4s kabuklarında da bir katkı gelmektedir. Asıl değerlik bandı ise -4,4 eV değerinden Fermi seviyesine kadar uzanmaktadır. Bu bölgeye ne büyük katkı Sn 5p kabuğundan gelse de Ca 3d ve Sn 5s kabukları da bir miktar katkıda bulunmaktadırlar. Bu bileşikte Fermi seviyesi DOS değerinin local bir çukuruna denk geldiğinden ölçülen $N(E_F)$ değeri 1,215 Durum/eV kadardır. Bu değer SOE'li de aynı olduğundan bu malzeme için SOE'nin önemsiz olduğu sonucunu rahatlıkla çıkarabiliriz. $N(E_F)$ değerine katkılara bakıldığında Ca atomu %21'lik bir katkı yaparken Sn atomu %79'luk bir katkı yapmaktadır.

6.5. Titreşim Ve Süperiletkenlik Özellikleri

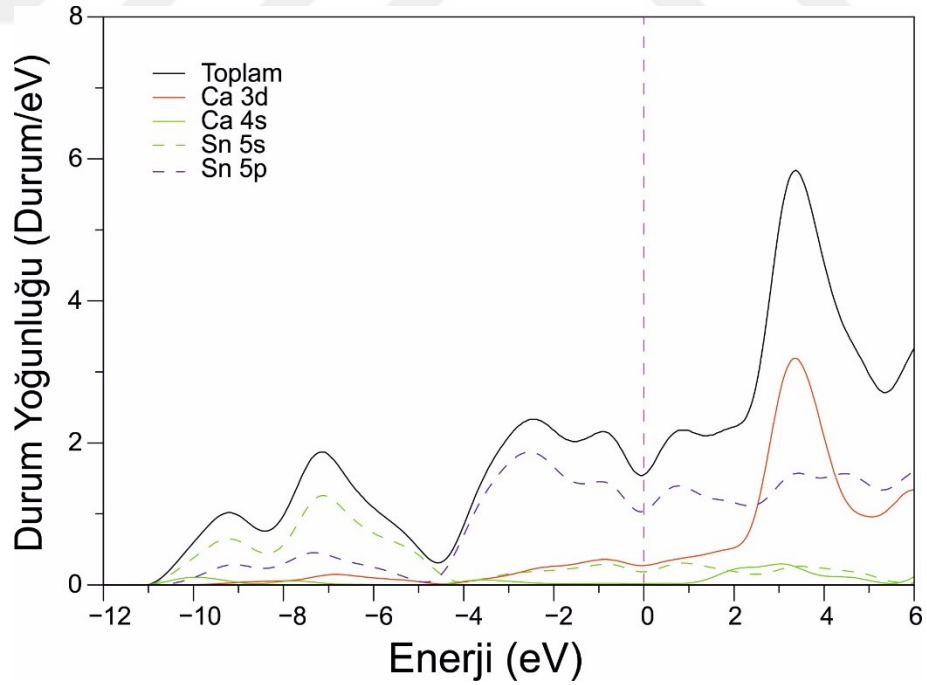
Daha önce de belirtildiği gibi örgü titreşim hesaplamaları için Doğrusal Tepki Yaklaşımı kapsamında Yoğunluk Fonksiyonel Tedirgeme Teorisi kullanılmıştır [121;122]. Fonon hesaplamaları için LaIn_3 , LaPb_3 ve LaBi_3 bileşiklerinde $(4 \times 4 \times 4)$ $\vec{q}$ – noktası kafesi kullanılırken LaSn_3 ve CaSn_3 bileşikleri için $(6 \times 6 \times 6)$ $\vec{q}$ – noktası kafesi kullanılmıştır. Elde edilen dinamik matrisler Fourier dönüşümü ile gerçek uzaya aktarılmış ve istenilen $\vec{q}$ – noktasında fonon modları incelenecek şekilde dönüştürülmüştür. Elde edilen sonuçlar Migdal-Eliashberg [125;126] yaklaşımı kullanılarak süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

AuCu_3 yapı için titreşim özellikleri tam bir elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanabilmesi için ölçülmesi gereken en önemli özelliklerden birisidir. Bunun için Brillouin bölgesi içerisinde hesapladığımız fonon dağılım eğrilerini Şekil 6.12.'de görülmektedir. Tüm fonon modları pozitif frekanslara sahip olduklarından malzemenin BCT yapıda dinamik olarak kararlı olduğunu rahatlıkla söyleyebiliriz.

Her bir birim hücre dört atom içerdiğinden toplamda oniki adet fonon moduna sahiptir. Bunlardan üçü akustik iken diğer dokuz tanesi optik moddur. Brillouin merkezi fonon



Şekil 6.10. CaSn₃ için elektronik yapı



Şekil 6.11. CaSn₃ için elektronik DOS

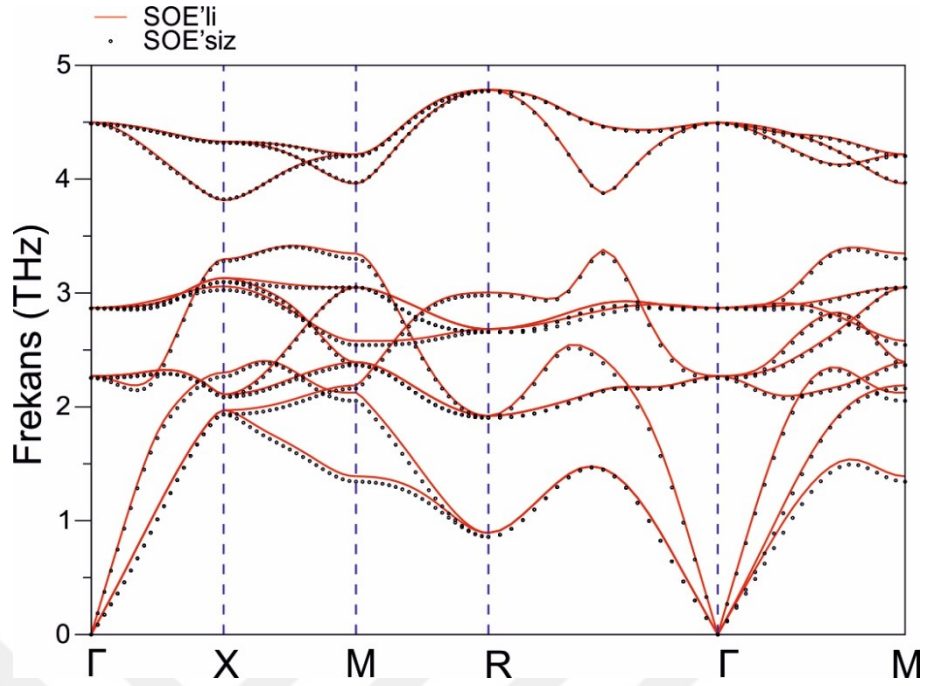
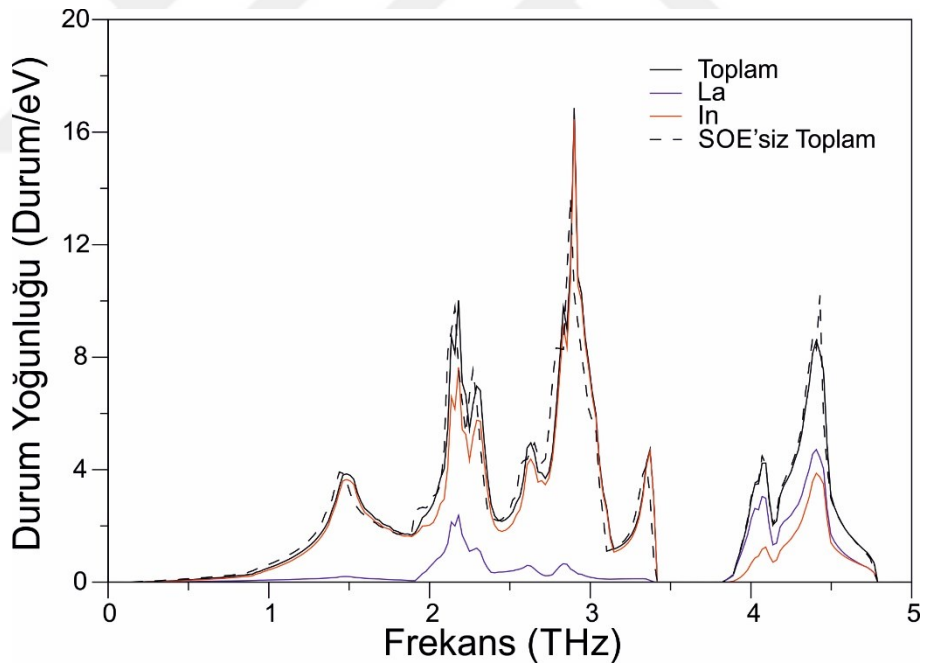
modları indirgenemez nokta gruplandırılması $O_h(m\bar{3}m)$ olarak belirlenmiştir. Nokta grup teorisinden alan-merkezi fonon modları;

$$\Gamma(O_h) = 2T_{1u} + T_{2u}, \quad (6.1)$$

simetrisi ile temsil edilmektedir. T_{1u} modu infrared (IR) aktif iken T_{2u} modu optik olarak sessiz moddur. Farklı malzemeler için hesaplanmış titreşim özellikleri ve süperiletkenlik özellikleri her bir malzeme için ayrıntılı olarak incelenmiş ve aşağıda sunulmuştur.

LaIn_3 malzemesi için hesaplanmış olan fonon dağılım eğrileri Şekil 6.12.'de verilmiştir. Düz çizgiler SOE'li etkileşimleri ifade ederken noktalar SOE'siz hesaplanan fonon eğrilerini göstermektedir. Görüldüğü gibi SOE'nin hesaplamalara dâhil edilmesi durumunda fonon eğrileri sertleşmekte (titreşim frekansları büyümekte) bu da elektron-fonon etkileşim parametresini azaltmaktadır. SOE'li ve SOE'siz yapılan fonon hesaplamalarında ciddi bir fark olmadığı Şekil 6.12.'den rahatlıkla görülebilir. Bu da bu malzeme için SOE'nin ihmal edilebileceğinin bir diğer kanıtıdır. Fonon dağılımları iki bölgede incelenebilmektedir. 0-3,4 THz aralığında düşük frekansta, 3,8-4,8 THz arasında ise yüksek frekansta bir bölge oluşmuştur. Her iki bölgedeki fononlarda yüksek seviyede dağılım görülmektedir. Yerel modlar neredeyse mevcut değildir.

LaIn_3 malzemesi için fonon DOS grafiği ise Şekil 6.13.'te sunulmuştur. Düşük frekans bölgesinde La atomlarının baskınlığı görülürken In atomlarından 2,0-3,0 THz arasında bir katkı geldiği görülmektedir. Yüksek frekans bölgesinde ise her ne kadar daha hafif olan In atomlarının titreşimleri baskın olsa da bu bölgede ciddi bir La-In hibritleşmesi görülmektedir. Bu hibritleşmenin bu iki atom arasındaki bağdan kaynaklandığını söyleyebiliriz. SOE'siz toplam DOS'a bakıldığında rahatlıkla görülebileceği gibi frekanslarda bir miktar yumuşama (azalma) olsa da önemli bir fark gözlemlenmemektedir.

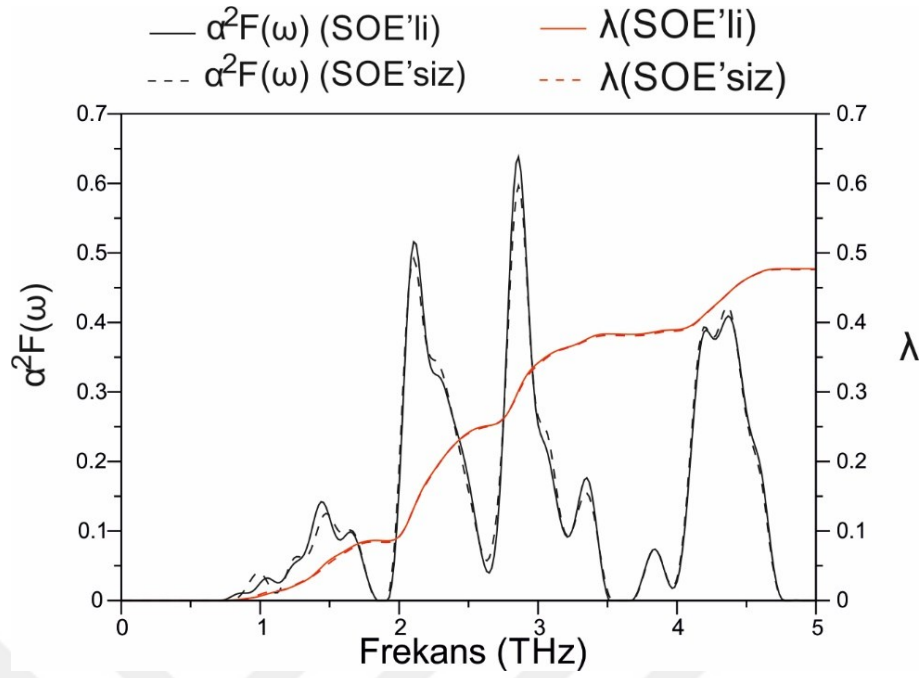
Şekil 6.12. LaIn₃ için fonon dağılımıŞekil 6.13. LaIn₃ için fonon DOS

Şekil 6.14.'te ise LaIn₃ bileşiği için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine karşı frekansla değişim grafiği görülmektedir. SOE'li ve SOE'siz olarak hesaplanan değerler bu malzeme için oldukça iyi örtüşmektedir. Düşük fonon bölgesindeki titreşimlerin λ değerine katkıları yaklaşık olarak %80(0,3816)

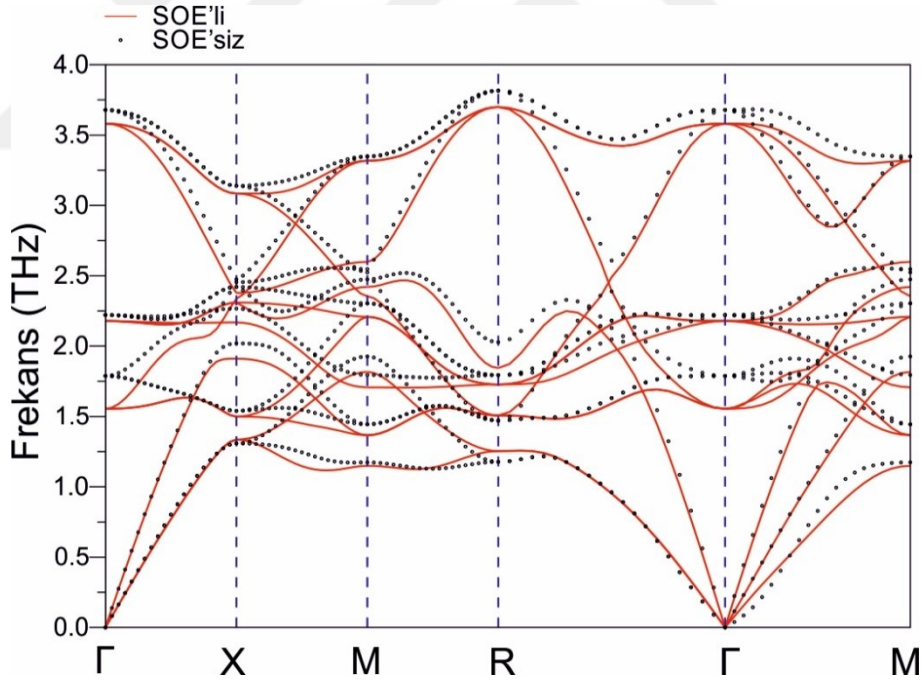
civarındadır. Buna karşılık yüksek titreşim frekanslarından gelen katkı ise %20 (0,0954) kadar olup düşük frekans bölgesinden gelenin yaklaşık dörtte biri kadardır. Bu durum düşük frekanslarda In atomunun etkin olmasından dolayı beklenen bir durumdur çünkü önceden de belirtildiği gibi elektronik yapıda da In atomlarının p durumundan kaynaklı bir süperiletkenlik mevcuttur. Bu bileşik için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri Tablo 6.2.'de verilmiştir. Tablo 6.2.'den de görüleceği üzere LaIn_3 bileşiği için SOE oldukça önemsizdir. γ değerine bakıldığında elektron korelasyonunun oldukça düşük olduğu görülmektedir. Hesaplanan SOE'li T_c değeri ise 0,694 K olup deneysel değer olan 0,70 K [252] ile oldukça iyi bir uyum göstermektedir.

Tablo 6.2. LaIn_3 malzemesi için hesaplanmış bazı süperiletkenlik özellikleri

	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{ln}(\text{K})$	$\gamma \left(\frac{mJ}{\text{mol.K}^2} \right)$	$T_c(\text{K})$
$\text{LaIn}_3(\text{SOE'li})$	2,191	0,477	120,62	7,61	0,694
$\text{LaIn}_3(\text{SOE'siz})$	2,154	0,476	120,89	7,47	0,687
Deneysel[237]	-	-	-	-	0,70
Deneysel[238]	-	0,59	-	6,28	-
Deneysel[241;251]	2,19	0,44	-	-	-
Deneysel[252]	-	-	-	-	0,70
ASW[253]	1,70	0,10	-	-	-
LMTO[243]	1,89	-	-	-	-
LDA[244]	2,58	-	-	-	-
GGA[245]	1,96	-	-	-	-



Şekil 6.14. LaIn_3 için $\alpha^2 F(\omega)$ – λ değerlerinin frekansla değişimi



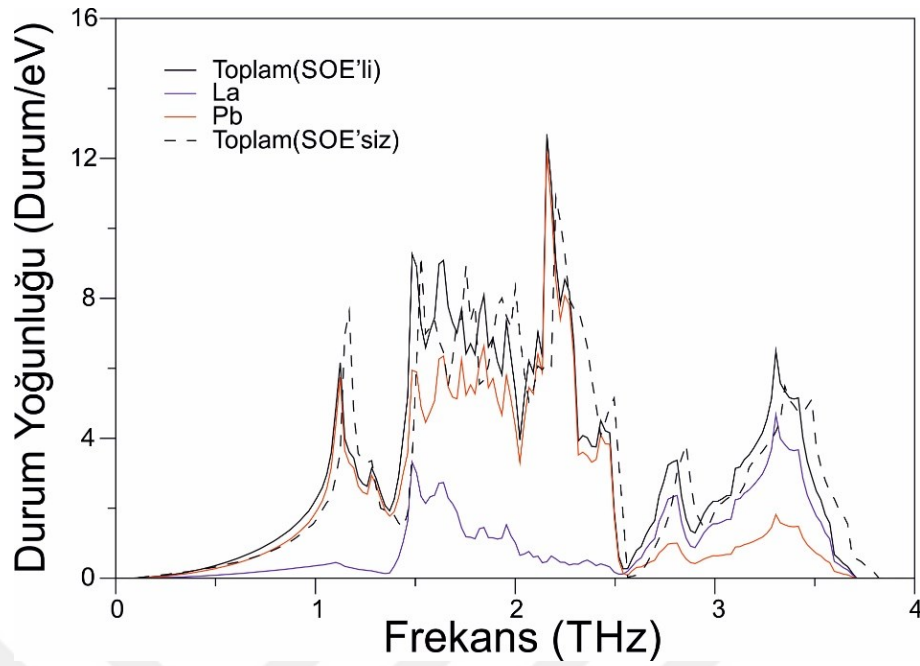
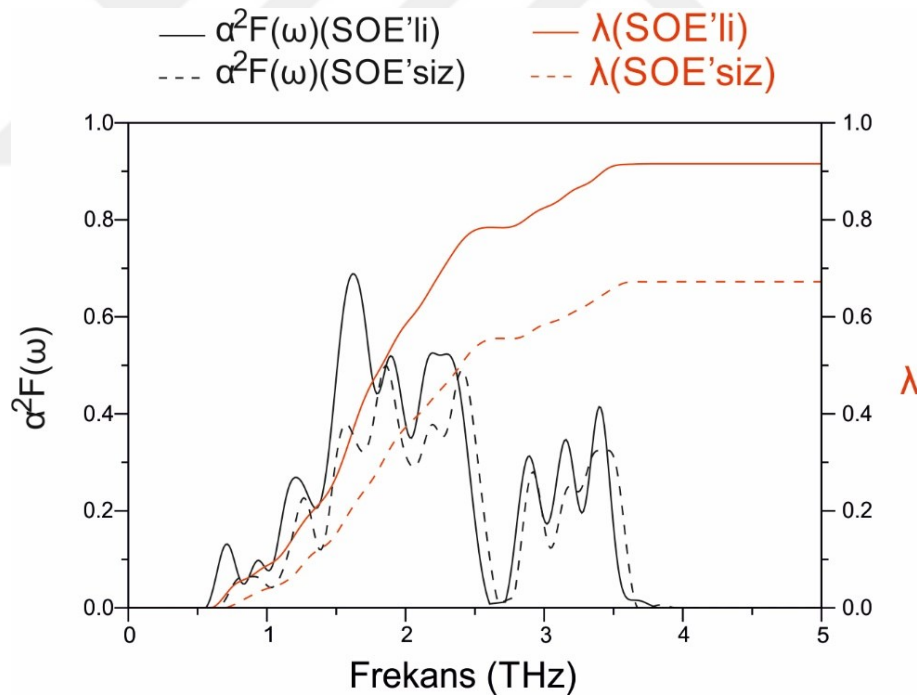
Şekil 6.15. LaPb_3 için fonon dağılımı

Şekil 6.15.'te LaPb_3 malzemesi için hesaplanmış SOE'li (düz çizgiler) ve SOE'siz (çemberler) fonon dağılım eğrileri görülmektedir. Herhangi bir fonon aralığının bulunmayışı malzemenin fononik özellik göstermediğinin kanıtıdır. Fonon eğrileri

hemen hemen her yönde oldukça fazla dağılım göstermişler ve özellikle en yüksek akustik mod ile düşük optic frekansların çakıştığı görülmüştür. Bu da termoelektrik iletkenliğin azaldığı sonucuna ulaşmamızı sağlar. Bu malzeme için SOE farklı etkiler ortaya çıkarmaktadır. Akustik modlar kimi zaman sertleşip kimi zaman yumuşarken optik modlarda SOE etkisi altında yumuşama olduğu rahatlıkla görülebilir. SOE'nin hesaplara dâhil edildiğinde sistemin titreşim dağılımının oldukça değiştiği rahatlıkla görülebilmektedir. Bu da SOE'nin bu malzeme için oldukça önemi olduğu sonucunu çıkarmaktadır.

Şekil 6.16.'da ise LaPb_3 malzemesi için fonon DOS grafiği görülmektedir. La ve Pb atomlarından kaynaklı titreşimler tüm fonon spektrumunu kapsamaktadır. Ağır Pb atomları 2,6 THz'den düşük frekanslarda baskınken daha hafif olan La atomları yüksek frekanslarda baskınlık göstermektedir. SOE hesaplamalara dâhil edildiğinde uzun dalga boyuna sahip akustik modlar hariç tüm fonon modlarında bir yumuşama görülmektedir. Akustik modlarda ise, özellikle $\Gamma - M$ yönünde ve R civarında, bir sertleşme görülmektedir. Sonuç olarak DOS tepesi daha düşük frekanslara doğru kaymaktadır.

Şekil 6.17.'de $\alpha^2 F(\omega) - \lambda$ grafiğinin frekansla değişimi görülmektedir. Bu grafikten de görülebileceği üzere frekanslardaki sertleşme λ değerini arttırarak daha büyük bir elektron-fonon etkileşiminin oluşmasına neden olmaktadır. Düşük frekanslardan λ değerine gelen katkı yüksek frekanslardan gelen katkıdan daha büyüktür. Bu da düşük frekanslarda etkili olan Pb atomlarının süperiletkenliğe daha fazla katkı yaptığı sonucunu çıkarmaktadır. SOE'nin katkısı ile λ değeri Pb tabanlı bu malzeme için %36 artış göstermektedir. Bu malzeme için hesaplanmış süperiletkenlik özelliklerini ve daha önceki verilerle kıyaslanması Tablo 6.3.'te görülmektedir.

Şekil 6.16. LaPb₃ için fonon DOSŞekil 6.17. LaPb₃ için $\alpha^2 F(\omega)$ – λ değerlerinin frekansla değişimi

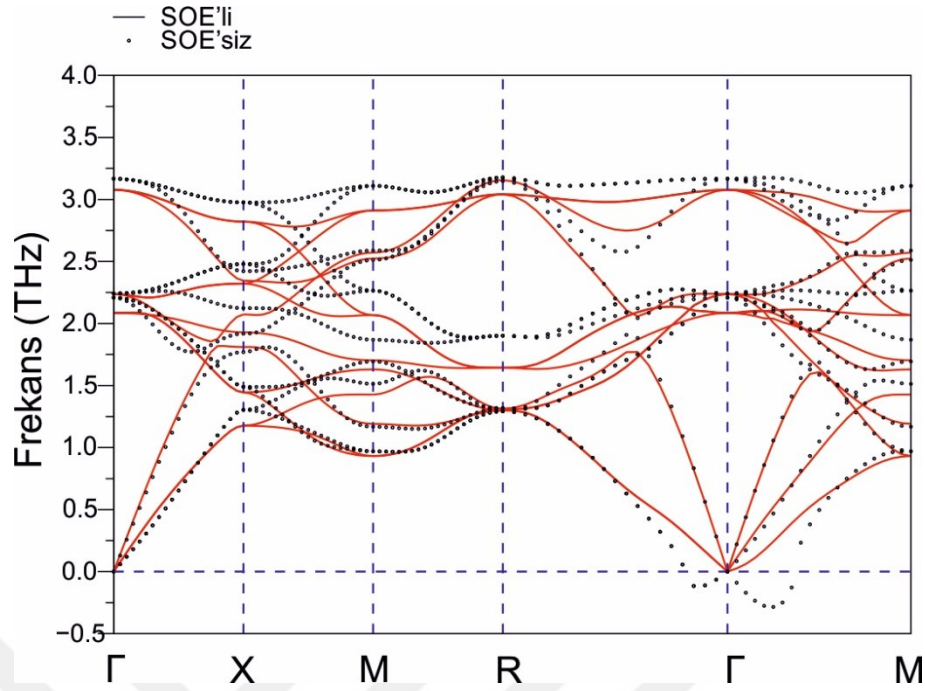
LaBi₃ malzemesi için hesaplanmış olan fonon dağılım eğrileri Şekil 6.18.'de verilmiştir. Düz çizgiler SOE'li etkileşimleri ifade ederken noktalar SOE'siz hesaplanan fonon eğrilerini göstermektedir. SOE hesaplanan dışında tutulduğu

Tablo 6.3. LaPb₃ malzemesi için hesaplanmış süperiletkenlik değerleri ve daha önceki sonuçlarla kıyaslanması

	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{ln}(\text{K})$	$\gamma\left(\frac{mJ}{mol.K^2}\right)$	$T_c(\text{K})$
LaIn ₃ (SOE'li)	2,962	0,916	83,41	13,33	4,232
LaIn ₃ (SOE'siz)	2,499	0,672	91,43	9,82	2,161
Deneyssel[236]	-	-	-	-	4,05
Deneyssel[237]	-	-	-	-	4,10
Deneyssel[239]	-	-	-	-	4,18
LDA[244]	3,41	-	-	-	-
GGA[245]	2,40	-	-	-	-

takdirde ise sanal frekanslar olduğu görülmektedir. Bu malzeme için SOE farklı durumlar ortaya çıkarmaktadır. Akustik modlar kimi zaman sertleşip kimi zaman yumuşarken optik modlarda SOE etkisi altında yumuşama olduğu rahatlıkla görülebilir. SOE'nin hesaplara dahil edildiğinde sistemin titreşim dağılımının oldukça değiştiği rahatlıkla görülebilmektedir. Bu da SOE'nin bu malzeme için oldukça önemi olduğu sonucunu çıkarmaktadır.

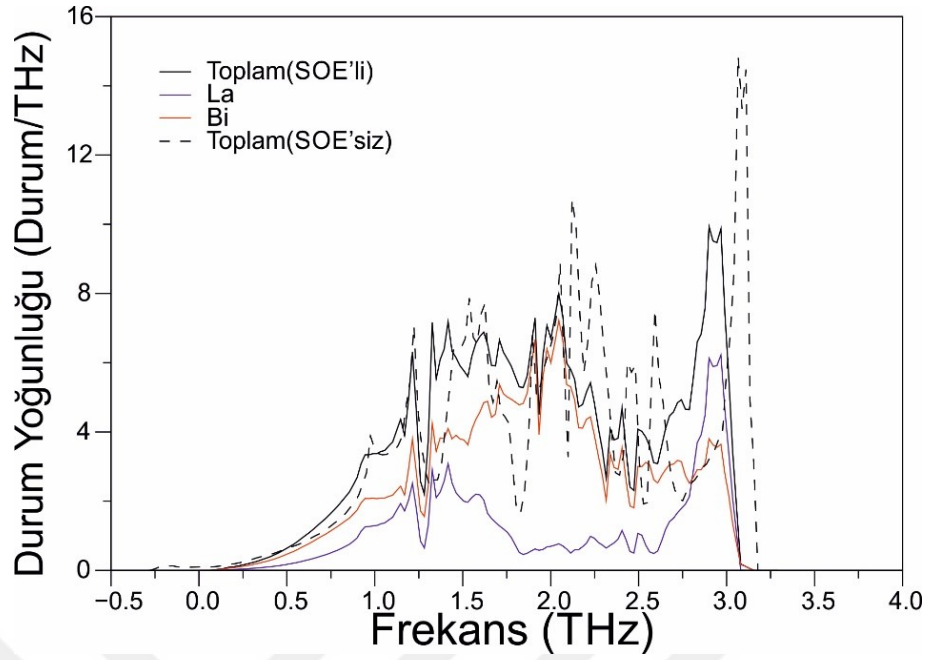
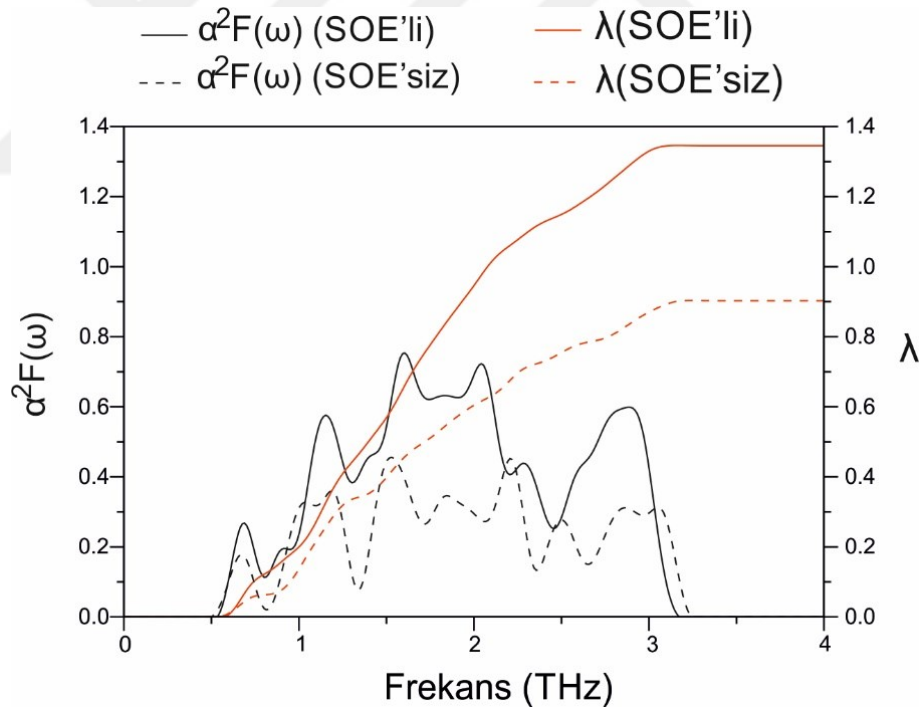
Şekil 6.19.'da ise LaBi₃ malzemesi için fonon DOS grafiği görülmektedir. La ve Bi atomlarından kaynaklı titreşimler tüm fonon spektrumunu kapsamaktadır. Ağır Bi atomları düşük frekanslarda baskınken daha hafif olan La atomları yüksek frekanslarda baskınlık göstermektedir. SOE hesaplamalara dahil edildiğinde uzun dalga boyuna sahip akustik modlar hariç tüm fonon modlarında bir yumuşama görülmektedir. Akustik modlarda ise, özellikle $\Gamma - M$ yönünde ve R civarında, bir sertleşme görülmektedir. Sonuç olarak DOS tepesi daha düşük frekanslara doğru kaymaktadır.

Şekil 6.18. LaBi₃ için fonon dağılımı

Şekil 6.20.'de $\alpha^2 F(\omega) - \lambda$ değerlerinin frekansla değişim grafiği görülmektedir. Bu grafikten de görülebileceği üzere frekanslardaki sertleşme λ değerini arttırarak daha büyük bir elektron-fonon etkileşiminin oluşmasına neden olmaktadır. Düşük frekanslardan λ değerine gelen katkı yüksek frekanslardan gelen katkıdan daha büyüktür. Bu da düşük frekanslarda etkili olan Bi atomlarının süperiletkenliğe daha fazla katkı yaptığı sonucunu çıkarmaktadır. SOE'nin katkısı ile λ değeri Pb tabanlı bu malzeme için %49 artış göstermektedir. Bu malzeme için hesaplanmış süperiletkenlik özelliklerini ve daha önceki verilerle kıyaslanması Tablo 6.4.'te görülmektedir.

Tablo 6.4. LaBi₃ malzemesi için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki mevcut verilerle kıyaslanması

	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{ln}(\text{K})$	$\gamma \left(\frac{mJ}{mol.K^2} \right)$	$T_c(\text{K})$
LaBi ₃ (SOE'li)	2,685	1,346	74,71	14,80	6,876
LaBi ₃ (SOE'siz)	2,063	0,903	75,27	9,225	3,710
Deneyssel[249]	-	-	-	-	7,30

Şekil 6.19. LaBi₃ için fonon DOSŞekil 6.20. LaBi₃ için $\alpha^2F(\omega)$ – λ değerlerinin frekansla değişimi

LaSn₃ malzemesi için hesaplanmış olan fonon dağılım eğrileri Şekil 6.21.'de verilmiştir. Düz çizgiler teorik örgü sabiti ile kesikli çizgiler deneysel örgü sabiti [237] ile hesaplanmış fonon dağılım eğrilerini gösterirken kırmızı kareler inelastik nötron

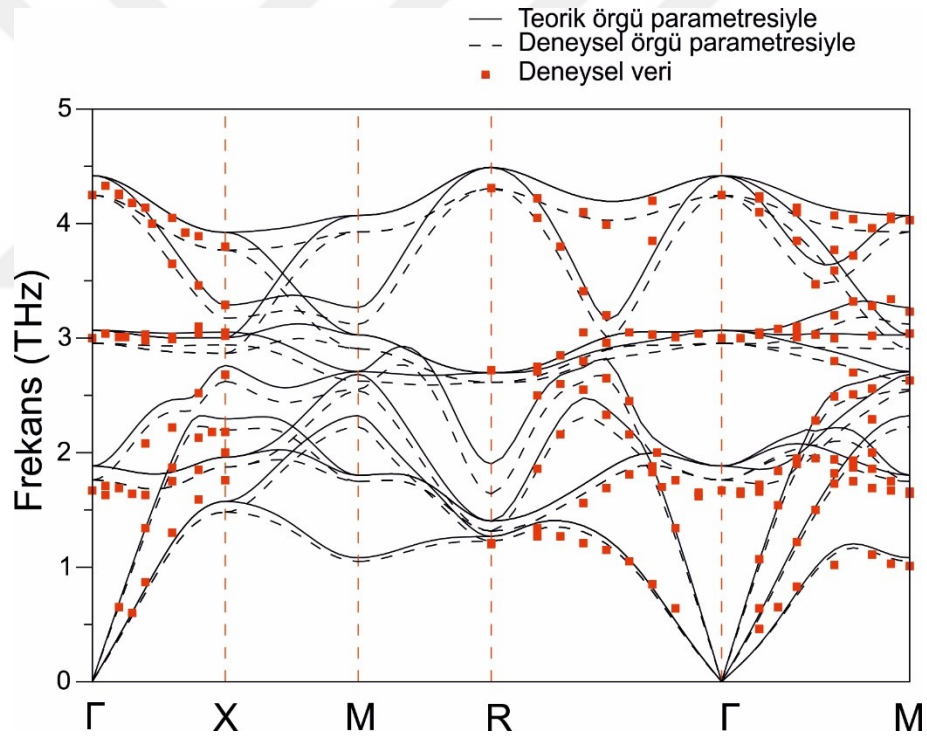
saçılması ile hesaplanmış [250] sonuçlar görülmektedir. Yaptığımız hesaplamaların hepsi de inelastik nötron saçılması ile hesaplanmış [250] sonuçlar ile uyum içerisindedir. Buna karşılık teorik örgü sabiti ile yapılan fonon dağılımı eğrileri ile deneysel örgü sabiti [237] ile yapılan fonon eğrileri birbirlerinden farklılık göstermektedir. Deneysel örgü sabiti [237] ile yapılan hesaplamalarda fonon frekans bir yumuşama görülmekte, bu da elektron-fonon parametresinde bir artış ortaya çıkarmaktadır. Tüm fonon frekanslarında yüksek miktarda bir dağılım olduğu görülmektedir. Bu nedenle fonon spektrumunda herhangi bir boşluk oluşmamakta ve fononik bir özellik görülmemektedir.

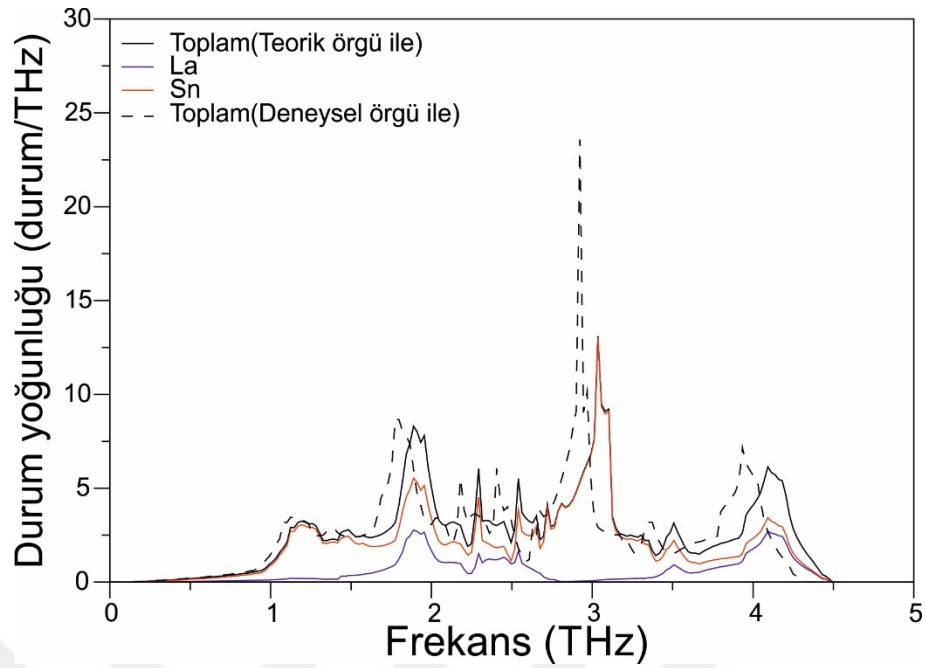
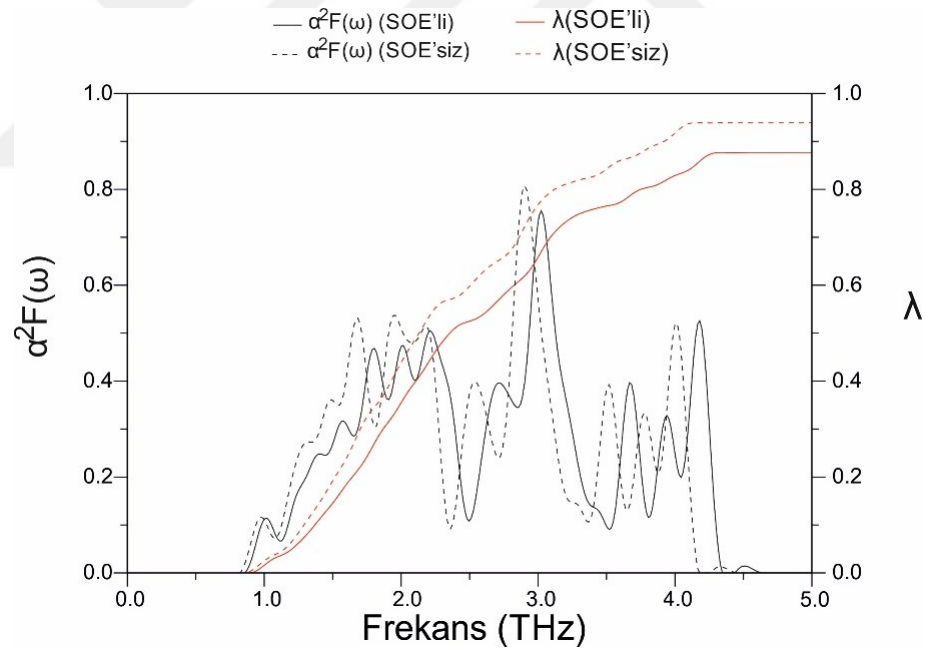
LaSn₃ malzemesi için fonon DOS grafiği ise Şekil 6.22.'de sunulmuştur. Frekans değerlerindeki deneysel örgü sabiti kullanıldığında görülen azalma burada da farkedilmektedir. DOS frekans uzanımı teorik örgü sabiti ile 4,5 THz iken deneysel örgü sabiti kullanıldığında 4,3 THz'e gerilemektedir. Sn atomları tüm frekanslar boyunca en büyük katkıyı yapan atomlar olarak göze çarpmaktadırlar. Özel olarak 1,6-2,7 THz ile 3,5-4,5 THz aralıklarında bariz bir La-Sn atomlarının hibritleşmesi göze çarpmaktadır. Buna karşılık 0,0-1,6 THz ve 2,7-3,5 THz aralıklarında çok daha küçük bir La atom katkısı görülmektedir. Buradan da görülebileceği üzere Sn atomları hem elektronik hem de titreşim özelliklerini fazlasıyla hâkimiyetleri altına almış olup LaSn₃ bileşiğinde süperiletkenliğe temel olarak neden olan atomlardır.

Şekil 6.23.'te ise LaSn₃ bileşiği için Eliashberg spektral fonksiyonunun ve elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansla değişim grafiği görülmektedir. Deneysel örgü parametresi kullanıldığında piklerin arttığı rahatlıkla görülmektedir. Buradan da deneysel örgü parametresi hem fononları yumuşatması hem de elektron-fonon matrisinde artış oluşturmaları nedeniyle λ değerinde artışa neden olmaktadır. Tablo 6.5.'te LaSn₃ bileşiği için hesaplanmış süperiletkenlik değerleri ve daha önceki mevcut verilerle kıyaslanması görülebilir. Buradan da görülebildiği gibi yapılan hesaplamalar ile önceki veriler oldukça iyi bir uyum içerisindedirler. Deneysel örgü parametresi kullanıldığında λ değerinde %7 kadar bir artış oluşmakta ve T_c değeri deneysel değere daha da fazla yaklaşmaktadır.

Tablo 6.5. LaSn₃ için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki verilerle kıyaslanması

	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{ln}(K)$	$\gamma \left(\frac{mJ}{mol.K^2} \right)$	$T_c(K)$
LaSn ₃ (Teorik)	2,582	0,876	105,63	11,4	5,90
LaSn ₃ (Deneysel)	2,606	0,937	100,39	11,9	6,30
Deneysel[241]	2,600	0,80	-	-	-
Deneysel[254]	-	-	-	-	6,45
Deneysel[255]	2,800	-	-	-	-
Deneysel[252]	-	-	-	-	6,40
GGA[245;246]	3,060	-	-	-	-
LMTO-ASA[242]	2,150	-	-	-	-
LDA[244]	2,670	0,86	-	-	8,10

Şekil 6.21. LaSn₃ için fonon dağılımı

Şekil 6.22. LaSn₃ için fonon DOSŞekil 6.23. LaSn₃ için $\alpha^2 F(\omega)$ – λ değerlerinin frekansla değişimi

CaSn₃ malzemesi için hesaplanmış olan fonon dağılım eğrileri Şekil 6.24.'te verilmiştir. Düz çizgiler teorik örgü sabiti ile kesikli çizgiler deneysel örgü sabiti [247] ile hesaplanmış fonon dağılım eğrilerini göstermektedir. LaSn₃ bileşiğinden farklı olacak şekilde CaSn₃ bileşiğinde fonon aralığı bulunmakta ve CaSn₃'e fononik özellik

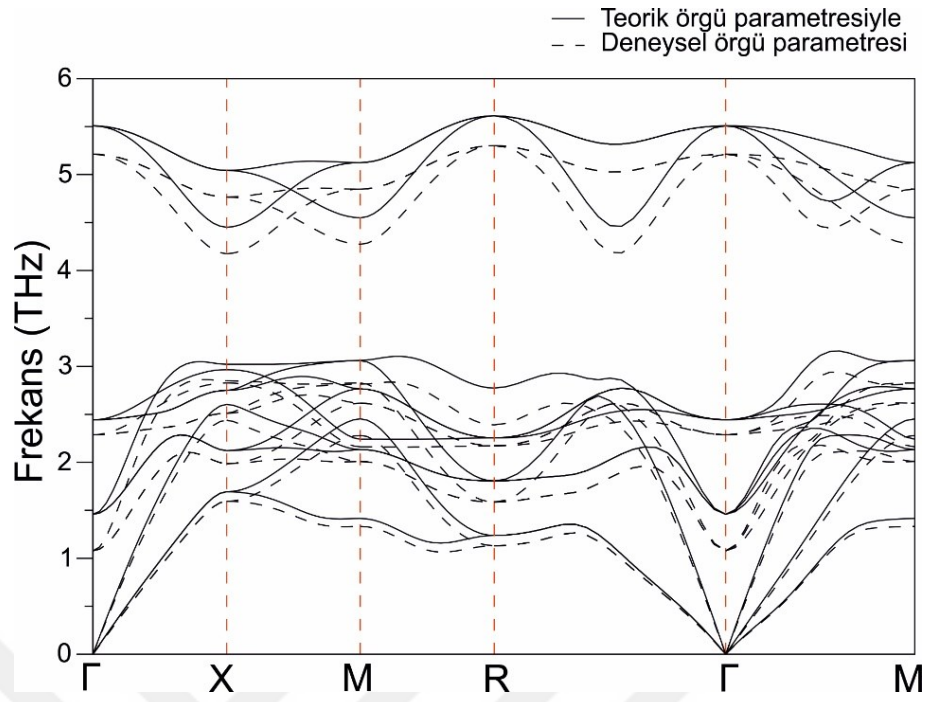
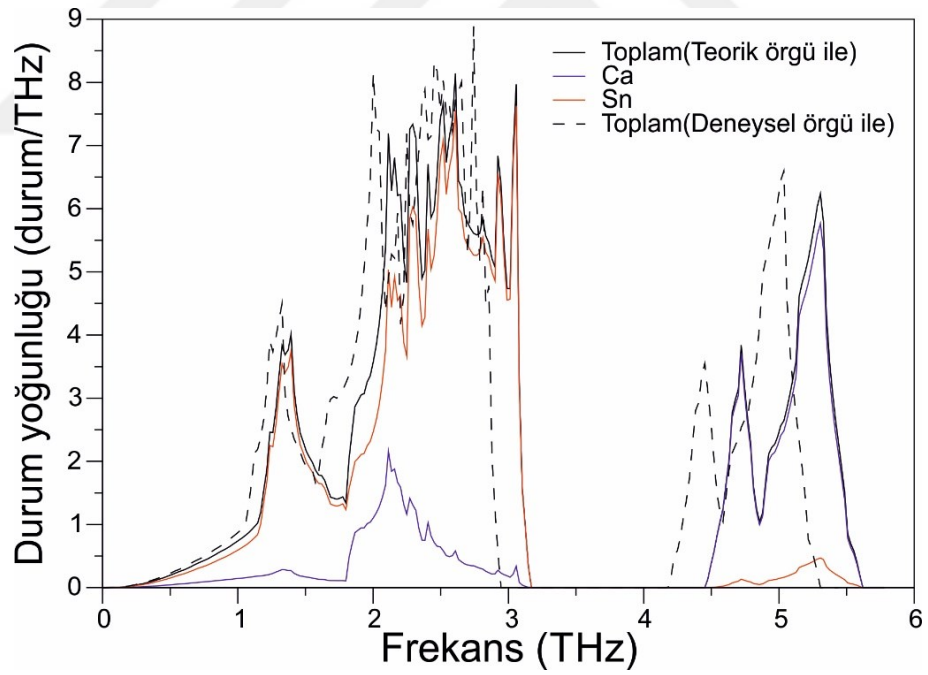
katmaktadır. Bu ara bölge fonon spektrumunu 0,0-3,2 THz şeklinde bir düşük frekans bölgesine ve 4,5-5,6 THz aralığında bir yüksek frekans bölgesine ayırmaktadır. Aralığın genişliği teorik örgü parametresi ile 1,3 THz iken deneysel örgü parametresi ile 1,2 THz'e düşmektedir. Üç akustik ve altı optik mod düşük frekans bölgesinde iken geri kalan fonon modları yüksek frekans bölgesinde yer almaktadır. Her iki bölgedeki fonon modları yüksek miktarda dağılım göstererek üst üste binmektedirler.

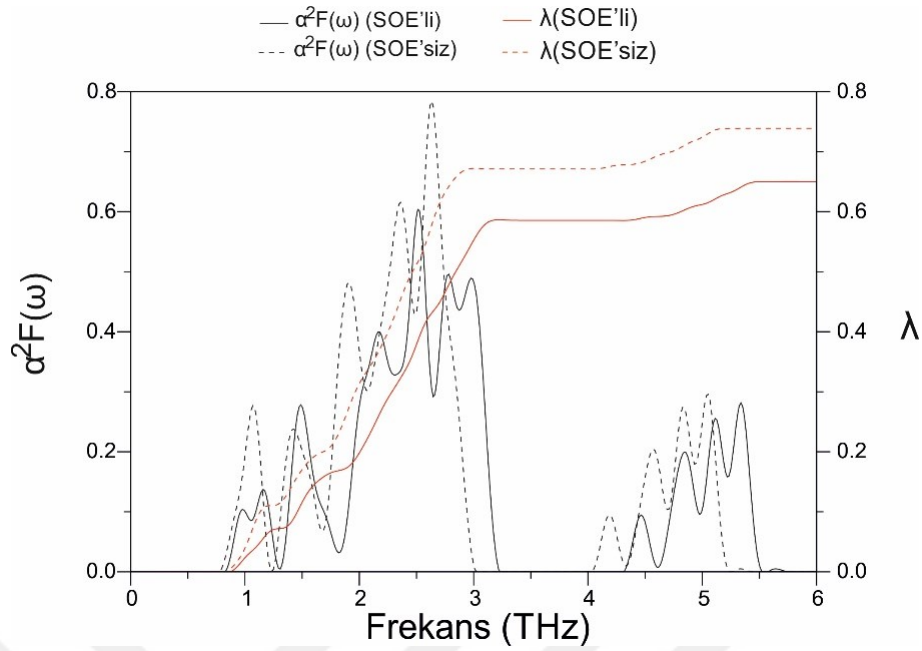
CaSn₃ malzemesi için fonon toplam ve kısmi DOS grafiği ise Şekil 6.22.'te sunulmuştur. Düşük frekans bölgesinde ağır Sn atomlarından gelen katkı büyükken daha hafif Ca atomlarından da katkı geldiği görülmektedir. Bu da düşük frekans bölgesinde Ca-Sn atomları arasında bir hibritleşme olduğunu gösterir. Yüksek frekans bölgesi ise LaSn₃ bileşiğinden farklı olarak hafif Ca atomlarının hâkimiyeti altındadır. Bu da süperiletkenlik etkisi gösteren CaSn₃ bileşiğinde Ca atomlarının hatırı sayılır bir rol oynadığı anlamını taşımaktadır.

Şekil 6.26.'da ise CaSn₃ bileşiği için Eliashberg spektral fonksiyonunun ve elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansla değişim grafiği görülmektedir. Deneysel örgü parametresi kullanıldığında piklerin arttığı rahatlıkla görülmektedir. Buradan da deneysel örgü parametresi hem fononları yumuşatması hem de elektron-fonon matrisinde artış oluşturmaları nedeniyle λ değerinde artışa neden olmaktadır. Tablo 6.6.'da CaSn₃ bileşiği için hesaplanmış süperiletkenlik değerleri ve daha önceki mevcut verilerle kıyaslanması görülebilir. λ değerine bakıldığında bu malzeme için elektron-fonon etkileşiminin orta kuvvette olduğundan bahsedebiliriz. Buradan da görülebildiği gibi yapılan hesaplamalar ile önceki veriler oldukça iyi bir uyum içersindedirler. Deneysel örgü parametresi kullanıldığında λ değerinde %13 kadar bir artış oluşmakta ve T_c değeri deneysel değere daha da fazla yaklaşmaktadır.

Tablo 6.6. CaSn₃ için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki verilerle kıyaslanması

	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{ln}(\text{K})$	$\gamma\left(\frac{mJ}{mol.K^2}\right)$	$T_c(\text{K})$
CaSn ₃ (Teorik)	1,215	0,642	108,85	4,69	3,03
CaSn ₃ (Deneysel)	1,216	0,725	100,31	4,93	3,80
Deneysel	-	0,650	-		4,20

Şekil 6.24. CaSn_3 bileşiği için fonon dağılımıŞekil 6.25. CaSn_3 bileşiği için fonon DOS



Şekil 6.26. CaSn_3 için $\alpha^2 F(\omega)$ – λ değerlerinin frekansla değişimi

6.6. Sonuç

AuCu_3 -tipi bileşikler için yapılan hesaplamalarda bu malzmenin de kübik Laves yapılarda olduğu gibi geçiş metalllerinden kaynaklı elektron orbitallerinin etkin bir şekilde Fermi yüzeyini oluşturduğunu görmekteyiz. Bu da SOE'nni etkin olması beklentisini doğurmaktadır. Nitekim hem elektronik hem de titreşim özelliklerinde SOE ile yapılan hesaplamalar önemli değişikliklere neden olmakta ve bu değişiklikler bileşiklerin atom numaraları arttıkça artış göstermektedir. SOE ile yapılan hesaplamalar deneysel verilerle oldukça iyi bir uyum göstermekte ve yine SOE'nin olmazsa olmaz olduğunu kanıtlamaktadır.

BÖLÜM 7. LaPt₃Si, V₃Si, IrGe ve BaPtSb BİLEŞİKLERİ

7.1. LaPt₃Si Bileşiği

7.1.1. Genel bilgi

NCS tipi bileşikler uzun süredir biliniyor olsalar da özellikle CePt₃Si bileşiğinin süperiletkenlik özelliklerinin keşfedilmesiyle bu bileşikler üzerindeki bilimsel çalışmalar ivme kazanmıştır[13]. Süperiletkenlik durumu bu malzeme için tek bir parite yerine spin-tekli ve spin-üçlü paritelerin bir karışımı olarak karşımıza çıkmaktaydı[256-260]. Bu sınıftaki NCS'lerde iki tip süperiletkene rastlanmıştır; CePt₃Si[13] ve UIr[261] gibi güçlü bir korelasyona sahip olanlar ile Li₂Pt₃B[262] ve Y₂C₃[263] gibi düşük korelasyona sahip olan sistemler olarak ayrılmışlardır. Ağır-fermionik NCS'ler elektron korelasyonundan yoğun biçimde etkilenirlerken düşük elektron korelasyonuna sahip olan NCS'lerde ise hem spin-üçlü sistemlerin hem de kuvvetli bir Rashba tipi spin-orbit etkileşiminin incelenebilmesi için uygun bir ortam mevcuttur. Her ne kadar karma bir periteye sahip olsalar da BCS-tipi süperiletkenlik bu tarz NCS'lerde karşılaşılan süperiletkenlik tarzlarından birisidir. Örneklendirilecek olursa bu kısımda inceleyeceğimiz LaPt₃Si bileşiği her ne kadar CePt₃Si bileşiği ile aynı yapıda kristalleşse de ne manyetik düzen ne de güçlü bir korelasyon göstermektedir. Buna karşılık 0,65 K gibi bir süperiletkenliğe geçiş sıcaklığına sahiptir. Bu da LaPt₃Si malzemesini incelenecek ideal bir NCS sistemi olarak karşımıza çıkarmaktadır. Yakın zamanda Krannich ve arkadaşları[264] <110> yönünde boyuna akustik ve düşük optik fonon modlarının dağılımlarını inelastik nötron saçılması yardımı ile incelemeyi başardılar. Bu fonon modları yardımı ile CePt₃Si malzemesinin genel fonon dağılımını da ilk-prensipier metodu ile elde ettiler. CePt₃Si bileşiği için örgü dinamiğinin ASOC tarafından etkilenmediğini gözlemleyerek güçlü bir Rashba tipi spin-orbit etkileşiminin NCS'lerde çok da etkin rol oynamadığı sonucunu çıkardılar.

7.1.2. Yöntem

Hesaplamalarımızda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak kodlanmış Quantum Espresso [121;122] programı kullanılmıştır. PAW sözdepotansiyelleri değiş tokuş-korelasyon fonksiyonlarının çözümü için kullanılmış olup GGA şeması çözümler yapılmıştır[123]. tarafından parametrize edilmiş ultrasoft pseudopotansiyeller kullanılmıştır. SOE'li ve SOE'siz hesaplamalarda Lantanyum atomu için skalar-rölativistik pseudopotansiyeller kullanılırken diğer tüm elementler için SOE'siz hesaplamalarda skalar-rölativistik pseudopotansiyeller; SOE'li hesaplamalarda ise tam-rölativistik pseudopotansiyeller kullanılmıştır. Dalga fonksiyonları için ayırma enerjisi 60 Ry seçilirken yük yoğunluğu için bu değer 600 Ry olarak seçilmiştir. Toplam enerji hesaplamaları için $(8 \times 8 \times 8)$ $\vec{k}$ –noktası kafesi kullanılmıştır. Elektronik özelliklerin hesaplanmasında ise $(24 \times 24 \times 24)$ $\vec{k}$ –noktası kafesi kullanılmıştır. Hesaplamalar indirgenemez Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack [124] şeması yardımıyla $\vec{k}$ –noktalarına ayrılmış ve enerji ifadeleri kendi kendini doğrulayan Kohn-Sham[89] denklemleri yardımıyla elde edilmiştir.

Örgü titreşim hesaplamaları için Doğrusal Tepki Yaklaşımı kapsamında Yoğunluk Fonksiyonel Tedirgeme Teorisi kullanılmıştır [121;122]. Fonon hesaplamaları için $(4 \times 4 \times 4)$ $\vec{q}$ –noktası kafesi kullanılmıştır. Elde edilen dinamik matrisler Fourier dönüşümü ile gerçek uzaya aktarılmış ve istenilen $\vec{q}$ –noktasında fonon modları incelenecek şekle dönüştürülmüştür. Elde edilen sonuçlar Migdal-Eliashberg[125;126] yaklaşımı kullanılarak süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

7.1.3. Yapısal özellikler

LaPt₃Si malzemesi Şekil 7.1.'de görülen basit tetragonal CePt₃B-tipi yapıda kristalleşmekte olup görüldüğü gibi tersinir simetriden yoksundur. Bileşik için çizilmiş olan birinci Brillouin bölgesi Şekil 7.2.'de görülebilir. Her bir Si atomu bir adet basal Pt1 atomu ve dört adet apikal Pt2 atomunca çevrelenmiştir. Yapının uzay grubu numarası $P4mm$ (Wyckoff no:99) olarak belirlenmiştir ve birim hücrede La, Pt1, 2

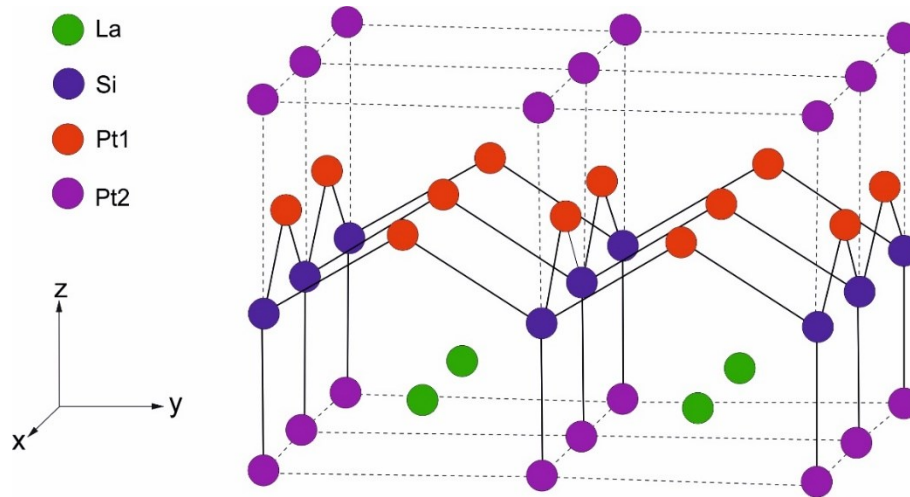
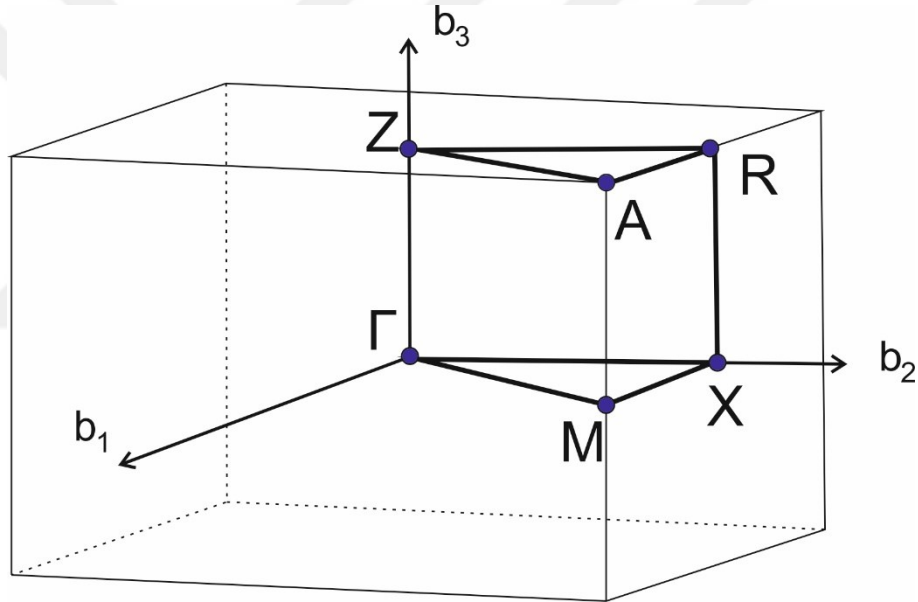
adet Pt2 ve Si olmak üzere beş adet atom barındırmaktadır. Atomik pozisyonları ise La (1b) (1/2, 1/2, z_{La}), Pt1 (2c) (1/2, 0, z_{Pt1}), (0,1/2, z_{Pt1}), Pt2 (1a) (0,0,0) and Si (1a) (0,0, z_{Si}) olarak belirtilmiştir. Yapı iki adet örgü parametresi (a ve c) ile üç adet iç parametreden (z_{La} , z_{Pt1} ve z_{Si}) oluşmuştur. Yapı için hesaplanmış farklı parametreler Tablo 7.1.'de görülebilir. Yaptığımız hesaplamalar ile önceki deneysel hesaplamalar arasında örgü parametreleri a ve c için farklılık sırasıyla sadece %1,0 ve %1,4 civarındadır. Pt1-Si bağ mesafesi 2,424 Å ve Pt2-Si bağ mesafesi 2,326 Å olarak ölçülmüş olup her iki değerde Pt ve Si'nin kovalent atom yarıçaplarını toplamı olan 2,47 Å değerinden düşük olup güçlü bir kovalent etkileşiminin kanıtı olarak görülebilir.

Tablo 7.1. LaPt₃Si malzemesi için hesaplanmış bazı yapısal özellikler ve önceki verilerle kıyaslanması

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	Z_{La}	Z_{Pt1}	Z_{Si}	B(GPa)
LaPt ₃ Si	4.157	5,516	95,32	0,149	0,648	0,422	145,6
LDA[264]	4,072	5,442	90,23	0,147	0,650	0,412	-
Deneysel[13]	4,115	5,438	92,10	-	-	-	-

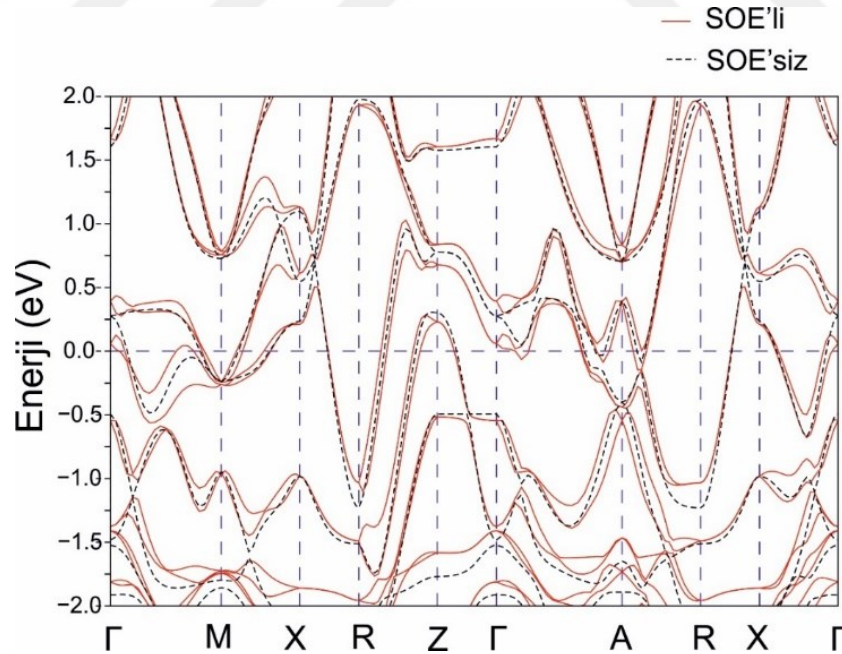
7.1.4. Elektronik özellikler

LaPt₃Si bileşiği için hesaplanmış olan elektronik yapı SOE'li ve SOE'siz olarak Şekil 7.3.'te sunulmuştur. Yapılan hesaplamalar malzemenin değerlik bandından iletkenlik bandına geçen elektronik bantlardan dolayı metalik özellik gösterdiğini kanıtlamaktadır. SOE nedeniyle meydana gelen enerji ayrışmaları yüksek simetri noktaları civarında görülmektedir. Özellikle ASOE nedeniyle meydana gelen çift dejenere bantların spin-yukarı ve spin-aşağı olarak yatay ayrılmaları, Fermi seviyesi civarında Fermi yüzeyleri arasında önemli bir ayrışmaya neden olacak kadar büyük değildir. Bu da SOE'nin malzemenin elektronik yapısını çok değiştirmedikçe göstermektedir. Buradan spin-tekli paritenin malzeme için etkin olduğunu varsayabiliriz.

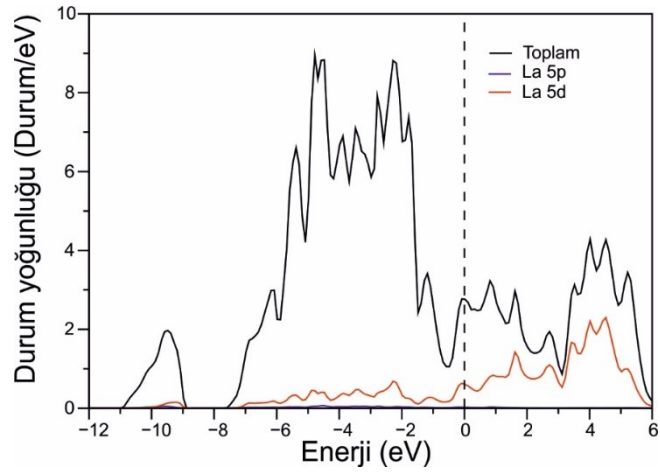
Şekil 7.1. LaPt₃Si kristal yapısıŞekil 7.2. LaPt₃Si malzemesi için basit tetragonal yapının indirgenmiş Brillouin bölgesinin gösterimi

Elektronik bant yapılarını daha iyi anlayabilmek için kısmi elektronik DOS grafikleri La atomu için Şekil 7.4.'te, Pt atomu için Şekil 7.5.'te ve Si atomu için Şekil 7.6.'da gösterilmiştir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere SOE, LaPt₃Si malzemesinin elektronik yapısı üzerinde önemli bir değişiklik oluşturmamaktadır. Kısmi DOS grafiklerinden de görüldüğü üzere Fermi seviyesinin 9,5 eV altında oluşan tepede Pt elektronik durumları Si 3s kabuğu ile hibritleşmektedir. Bu da Pt ve Si arasında kovalent bir etkileşimin olduğunun kanıtıdır. Bu tepe, ana değerlik bandından 1,3 eV değerinde bir boşlukla ayrılmış durumdadır. Değerlik bandı -7,6 eV ile 0 eV arasında

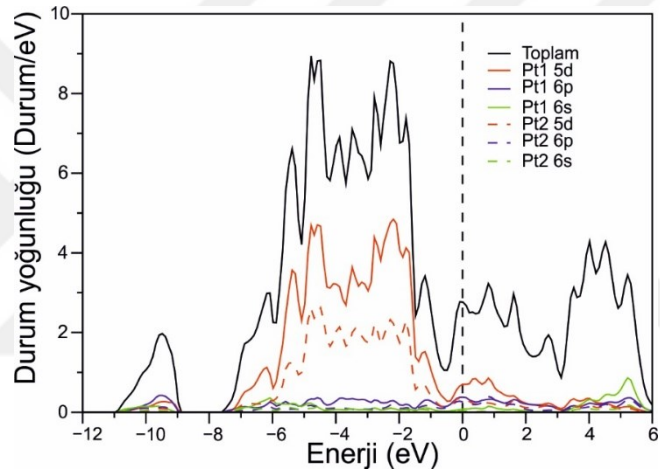
yer almaktadır. -7,6 eV ile -0,6 eV arasında DOS özellikleri en büyük katkılar Pt1 ve Pt2 5d orbitallerinden olmak üzere La 5d ve Si 3p orbitallerinden gelen az katkıdan oluşmaktadır. Kısmi DOS özelliklerinden de görüleceği üzere Fermi seviyesine her üç atomdan da katkı gelmektedir. Buradan da görüleceği üzere La atomları 3^+ durumuna tam olarak iyonlaşmayarak hala Fermi seviyesine katkıda bulunmaktadır. Fermi seviyesine yapılan katkılar büyükten küçüğe Pt(1,2) 5d, La 5d, Si 3p ve Pt(1,2) 6p durumlarından gelmektedir. Bu da LaPt_3Si bileşiğinin 3d elektronik yapısını kanıtlayan bir başka özellik olarak karşımıza çıkmaktadır. SOE'li olarak hesaplanmış $N(E_F)$ değeri 2,57 durum/eV iken SOE'siz olarak hesaplanan değer neredeyse aynı olan 2,59 durum/eV'dir. Bu sonuç SOE'nin bu bileşik için oldukça önemsiz olduğunun diğer bir kanıtı olarak karşımıza çıkmaktadır. Atomlardan $N(E_F)$ değerine gelen katkı yüzdeleri La, Pt1, Pt2, Si atomları için sırasıyla yaklaşık olarak %23, %41, %23 ve %13 olarak hesaplanmıştır. Pt atomlarından gelen toplam katkı %64 olup diğer iki atomdan gelen katkıdan daha fazladır. Bu da LaPt_3Si malzemesi için süperiletkenliğin Pt atomlarının d ve p kabuklarından gelen elektronlar nedeniyle oluştuğunu BCS teorisine göre söyleyebiliriz.



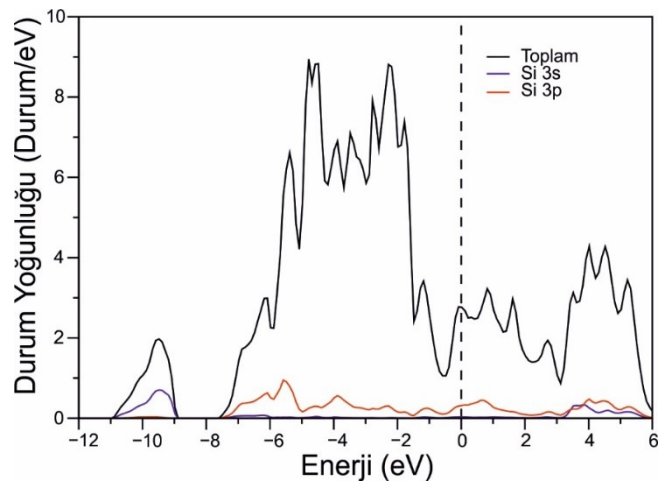
Şekil 7.3. LaPt_3Si bileşiği için elektronik yapı



Şekil 7.4. LaPt₃Si bileşiğinde La atomu için elektronik DOS



Şekil 7.5. LaPt₃Si bileşiğinde Pt atomu için elektronik DOS



Şekil 7.6. LaPt₃Si bileşiğinde Si atomu için elektronik DOS

7.1.5. Titreşim ve süperiletkenlik özellikleri

İncelenen LaPt_3Si bileşiği her bir ilkel birim hücresi beş adet atom içerdiğinden toplamda on beş adet fonon modu barındırmaktadır. Bunlardan üçü akustik iken geriye kalan oniki tanesi optik moddur. Alan merkezi fonon modları indirgenemez nokta gruplandırılması $C_{4v}(4mm)$ olarak belirlenmiştir. Nokta grup teorisinden alan-merkezi fonon modları;

$$\Gamma(C_{4v}) = 3A_1 + 4E + B_1, \quad (7.1)$$

simetrisi ile temsil edilmektedir. A ve B modları tekli, E modları ise çiftli dejenere modları temsil etmektedir. A ve B modları simetrinin kırıldığı z –ekseni boyunca titreşirken E modları bu eksene dik olan $x - y$ düzleminde titreşmektedir. Tablo 7.2.’de bu modların SOE’li ve SOE’siz frekansları ile λ değerleri sunulmuştur. Bu tablodan da görüleceği üzere SOE’nin frekans değerleri üzerinde önemli bir etkisi bulunmamaktadır. Ayrıca en yüksek elektron-fonon etkileşim paarmetresine sahip alan-merkezi fonon modlarının titreşimlerinin özvektör gösterimleri de Şekil 7.7.’de sunulmuştur. Görüldüğü gibi titreşimlerin hepsi simetri ekseninin kırıldığı yön olaz z -eksenine paraleldir.

Tablo 7.2. LaPt_3Si malzemesi için hesaplanmış SOE’li ve SOE’siz fonon frekansları (THZ biriminde) ve λ değerleri

LaPt_3Si	A_1	E	B_1	E	E	A_1	E	A_1
Frekans(SOE’li)	2,14	2,18	2,96	3,47	3,74	4,39	9,68	12,54
λ (SOE’li)	0,19	0,03	0,09	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01
Frekans(SOE’siz)	2,15	2,21	2,94	3,53	3,77	4,38	9,64	12,54
λ (SOE’siz)	0,22	0,02	0,11	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01

LaPt_3Si bileşiği için SOE ile hesaplanmış olan fonon dağılım eğrileri Şekil 7.8.’de verilmiştir. Görüldüğü gibi herhangi, bir imajiner fonon frekansı mevcut değildir. Bu

da bileşiğin dinamik olarak kararlı olduğunun bir kanıtıdır. Fonon dağılımları üç bölgede incelenebilmektedir. Burada özellikle yüksek frekans bölgesini oluşturan kısım düşük frekans bölgesinden kesin boşluklar ile ayrılmıştır. İlk bölge 0-5,3 THz arasında yer almaktadır. İlk bölgeye tüm atomlardan katkı gelirken en büyük katkı Pt atomundan gelmektedir. Bu bölgede boyuna akustik mod ile düşük frekanslı optik modların çakıştığı gözlemlenmektedir. Bu da termal iletkenliğin azaldığını göstermektedir. İkinci bölge 9,4-9,7 THz değerleri arasında yer alırken son bölge 12,0-12,8 THz frekansları arasında yer almaktadır. İkinci bölgede Si'ye kıyasla daha ağır olan Pt atomu, Pt-Si kovalent etkileşmesi nedeniyle az da olsa katkı yaparken ikinci ve üçüncü bölgelerdeki titreşimlerin tamamı en hafif olan Si atomu tarafından hâkimiyet altına alınmıştır.

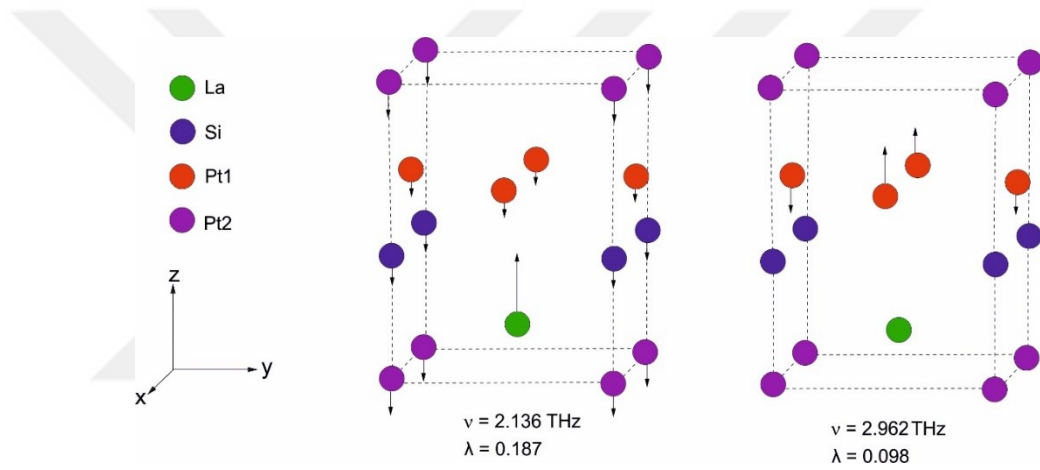
LaPt₃Si bileşiği için fonon DOS grafiği ise Şekil 7.9.'da sunulmuştur. Düşük frekans bölgesinde Pt atomlarının katkısı en büyükken diğer iki atomdan da (La ve Si) hatırı sayılır bir katkı geldiği görülmektedir. Bu düşük frekans bölgesi ağır atomlardan (La ve Pt) gelen katkıların baskınlığı altında iken yüksek frekans bölgeleri neredeyse tamamen en hafif Si atomunun hâkimiyeti altındadır. Düşük frekans bölgesinde La-Pt hibritleşmesi de gözden kaçmamaktadır. Daha önceden de belirttiğimiz gibi Krannich ve arkadaşları[264] akustik modların ve düşük optik modların inelastik nötron saçılması değerleri bulunan bir çalışma yapmışlardı Şekil 7.10.'da bu çalışmadan elde edilen çalışmalar $\Gamma - M$ yönünde elde ettiğimiz fonon modları ile kıyaslanmıştır. Şekilde görülen kareler deneysel verileri ifade ederken düz çizgiler bizim hesaplamalarımızı göstermektedir. Görüldüğü gibi deneysel çalışmalar bizim teorik verilerimiz ile oldukça iyi uyum içerisindedirler.

Şekil 7.11.'da LaPt₃Si bileşiği için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine karşı frekansla değişim grafiği görülmektedir. Düşük fonon bölgesindeki titreşimlerin λ değerine katkıları %90'dan fazla olup neredeyse tüm katkı bu düşük frekans bölgesinden gelmektedir. Bu bileşik için SOE'li hesaplanmış olan λ değeri 0,470 olup zayıf bir electron-fonon etkileşiminigöstermektedir. SOE'siz λ değeri ise 0,466 olup SOE'li değere neredeyse eşittir. Bu da SOE'nin süperiletkenlik özelliklerinde çok da etkin olmadığının bir göstergesidir. $\mu^* = 0,13$ alınarak LaPt₃Si

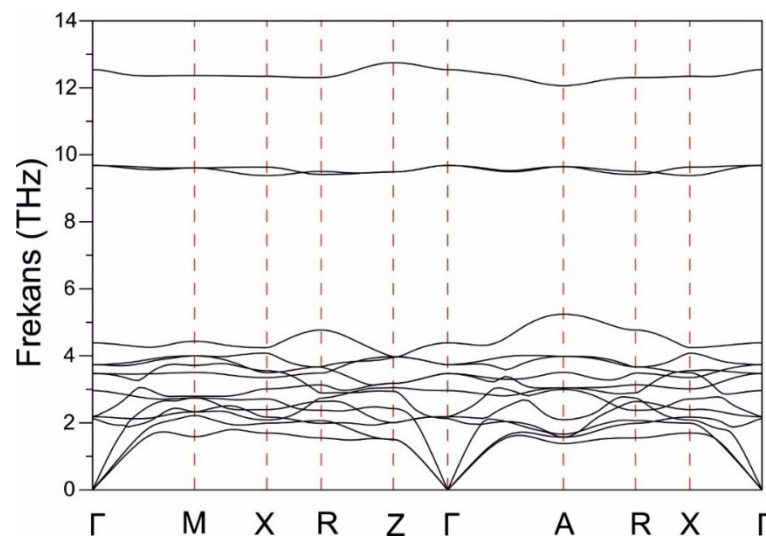
bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik değerleri ve önceki verilerle kıyaslanması Tablo 7.3.'te görülmektedir. SOE'li olarak hesaplanan T_c değeri 0,67 K olup deneysel sonuç olan 0,65 K[13] ile oldukça iyi bir uyum içerisinde.

Tablo 7.3. LaPt₃Si malzemesi için hesaplanmış bazı süperiletkenlik değerleri ve önceki verilerle kıyaslanması

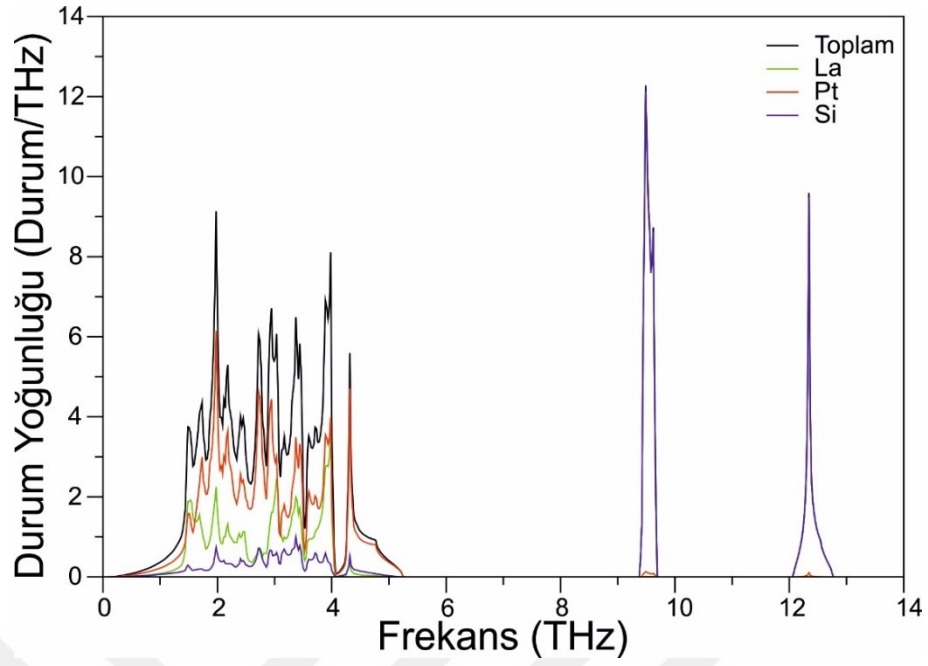
LaPt ₃ Si	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{ln}(\text{K})$	$\gamma\left(\frac{mJ}{mol.K^2}\right)$	$T_c(\text{K})$
Bu çalışma	2,57	0,470	126,61	8,9	0,67
Deneysel[13]	-	-	-	9,0	0,65



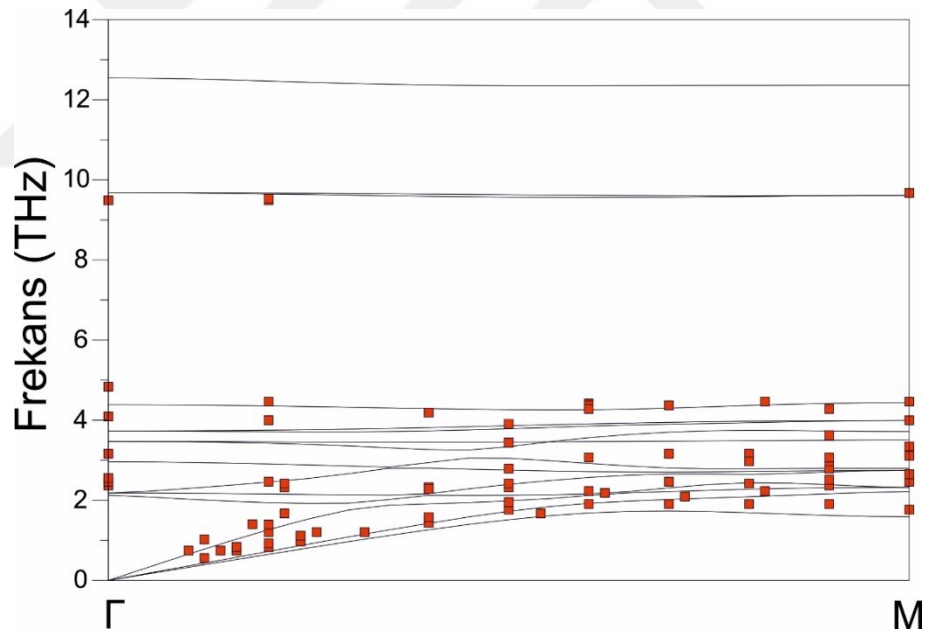
Şekil 7.7. LaPt₃Si bileşiğinde elektron-fonon etkileşimine en büyük katkıyı yapan modların özvektör yöntemi ile gösterimi



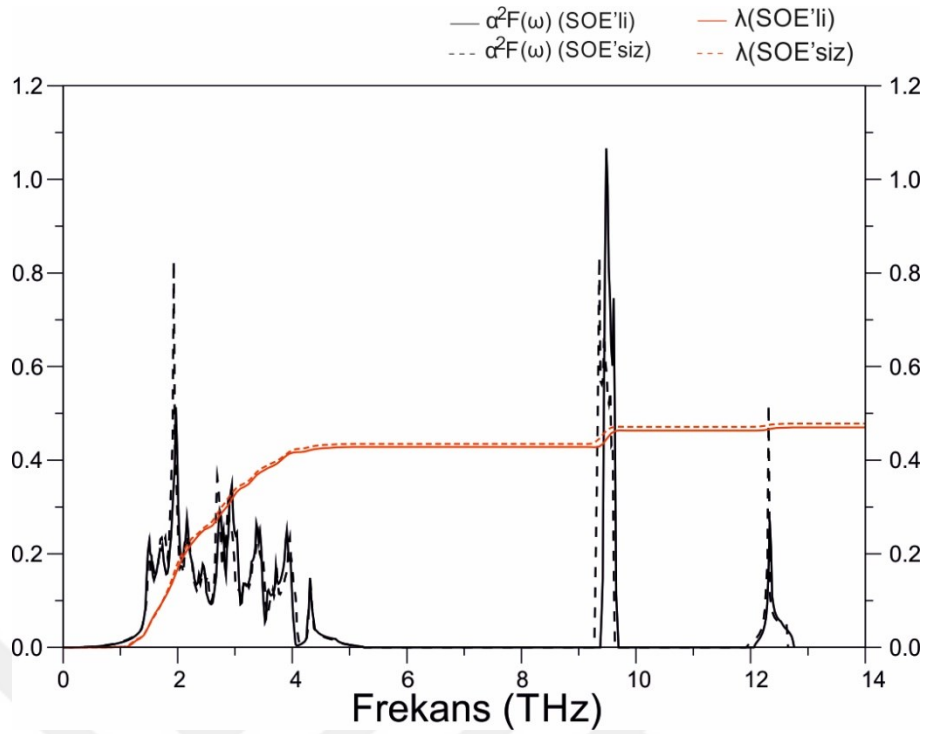
Şekil 7.8. LaPt₃Si için hesaplanmış fonon dağılım eğrileri



Şekil 7.9. LaPt_3Si bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi fonon DOS



Şekil 7.10. LaPt_3Si için hesaplanan fonon dispersiyonunun (siyah çizgiler) $\Gamma - \text{M}$ yönünde deneysel veriler (kırmızı kareler) ile kıyaslanmış gösterimi



Şekil 7.11. LaPt₃Si bileşiği için Eliashberg spektral fonksiyonu ve elektron-fonon etkileşim parametresinin frekansla değişiminin gösterilmesi

7.2. V₃Si Bileşiği

7.2.1. Genel bilgi

Son altmış yıldır A₃B (A=geçiş metali ve B=herhangi bir element) formülüne sahip A15 metaller arası bileşikler aktif bir şekilde göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda süperiletkenlik göstermeleri nedeniyle incelenmişlerdir [265-278]. Bunlardan V₃Si, Nb₃Sn ve Nb₃Al gibi bazıları kritik akım yoğunluğu, kritik manyetik alan kuvveti ve süperiletkenlik sıcaklığı gibi özellikleri en ideal birleşimi barındırmaktadırlar [279]. Bu tip-II süperiletkenler yüksek kritik akımda yüksek kritik manyetik alan uygulamalarına sahip önemli bileşiklerdir. Örneğin bu A15 süperiletkenleri nükleer manyetik rezonans spektroskopisi [280] ve nükleer füzyon reaksiyonlarında [281] sıkça kullanılmaktadır. Her ne kadar ilk keşfedilen A15 tipi süperiletken olsa da V₃Si malzemesi son zamanlarda yoğun bir deneysel ilgiye maruz kalmıştır [282-285]. 17 K değerinde T_c değerine sahip olan bu bileşiğin λ değeri 1,07 olarak hesaplanıp güçlü bir elektron-fonon etkileşimine sahip süperiletken olduğu belirtilmiştir [282].

Teorik çalışmalara bakıldığında APW metodunu kullanarak Klein ve ark. [286] T_3X ($T=V, Nb$; $X=Al, Ga, Si, Ge$ ve Sn) malzemelerinin elektronik yapısını incelemeyi başarmışlardır. Bu teorik çalışma Fermi seviyesi civarında çok dik DOS tepeleri oluşturan düz bantların yoğun biçimde bulunduğunu ortaya çıkarmıştır. LMTOM ile ilişkili kanonik metotlar kullanılarak A15 tipi yirmi altı adet malzemenin elektronik DOS yapıları incelenmiş ve sunulmuştur [287]. 2007 senesinde ise FP-LAPW hesaplamaları ile de A15 tipi Nb tabanlı Nb_3Rh ve Nb_3Ir malzemelerinin elektronik özellikleri incelenmiştir [288]. Bu çalışma ile A15 malzemelerinin Fermi seviyesi yakınlarında mevcut düz bantları da teyit edilmiş oldu. Bu çalışmanın hemen akabinde Paduani, yine FP-LAPW metodu ile Nb_3X ($X=Os, Ir, Pt, Au$) bileşiklerinin elektronik yapılarını inceledi [289]. İlginç bir şekilde süperiletkenliğe geçiş sıcaklıkları oldukça farklı olan bu malzemelerin $N(E_F)$ değerleri birbirine çok yakın çıkmıştı. Bu da bu tip malzemelerin süperiletkenlik özelliklerinin sadece elektronik özelliklerinin incelenmesi ile anlaşılmasını mümkün olmayacağı, elektronik özelliklerin yanı sıra elektron-fonon etkileşiminin incelenmesi gerekliliğini ortaya çıkarmış oldu. FP-LAPW metodu kullanılarak V_3Si malzemesinin T_c değerinden çok da uzak olmayan 21,3 K sıcaklığında A15 kübik fazdan A15 tetragonal faza geçtiğinde elektronik yapısı incelendi [290]. Bu çalışma gösterdi ki bu bileşiğin $N(E_F)$ değeri V atomunun d kabuğunun hâkimiyeti altında kalmaktaydı. A15 tipi süperiletken malzemelerin süperiletkenliklerinin altında yatan mekanizmanın anlaşılması için fonon özelliklerinin de araştırılmasının şart olduğu görülmektedir.

7.2.2. Yöntem

Kübik ve Tetragonal fazlardaki V_3Si malzemesinin elektronik özelliklerini incelemek için hesaplamalarımızda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak kodlanmış Quantum Espresso [121;122] programı kullanılmıştır. Vanderbilt-tipi ultrasoft sözde potansiyeller [291] değerlik elektronları ve iyon çekirdeği arasındaki Coulomb etkileşmesinin hesaplamaları için kullanılırken değiş tokuş-korlasyon etkileşimi hesaplamalarında ise GGA şemasının PBE [123] tarafından parametrize edilmiş eşitlikleri kullanılmıştır. SOE'li ve SOE'siz hesaplamalarda Lantanyum atomu için skalar-rölativistik pseudopotansiyeller kullanılırken diğer tüm elementler için SOE'siz

hesaplamalarda skalar-rölativistik pseudopotansiyeller; SOE'li hesaplamalarda ise tam-rölativistik pseudopotansiyeller kullanılmıştır. Dalga fonksiyonları için ayırma enerjisi 60 Ry seçilirken yük yoğunluğu için bu değer 600 Ry olarak seçilmiştir. Toplam enerji hesaplamalarında $(8 \times 8 \times 8)$ $\vec{k}$ –noktası kafesi kullanılırken elektronik özelliklerin hesaplanmasında $(32 \times 32 \times 32)$ $\vec{k}$ –noktası kafesi kullanılmıştır. Hesaplamalar indirgenemez Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack [124] şeması yardımıyla $\vec{k}$ –noktalarına ayrılmış ve enerji ifadeleri kendi kendini doğrulayan Kohn-Sham [89] denklemleri yardımıyla elde edilmiştir.

Örgü titreşim hesaplamaları için Doğrusal Tepki Yaklaşımı kapsamında Yoğunluk Fonksiyonel Tedirgeme Teorisi kullanılırken [121;122] fonon hesaplamaları için $(4 \times 4 \times 4)$ $\vec{q}$ –noktası kafesi kullanılmıştır. Elde edilen dinamik matrisler Fourier dönüşümü ile gerçek uzaya aktarılmış ve istenilen $\vec{q}$ –noktasında fonon modları incelenecek şekle dönüştürülmüştür. Elde edilen sonuçlar Migdal-Eliashberg [125;126] yaklaşımı kullanılarak süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

7.2.3. Yapısal özellikler

İncelenen V_3Si malzemesi için kübik fazının kristal yapısını uzay grubu $Pm\bar{3}m$ (Wyckoff no:223) olarak bulunmuştur. Wyckoff pozisyonları V atomları için $(6c)(1/4,0,1/2)$ ve Si atomları $(2a)(0,0,0)$ olarak yerleşir. Kübik yapıda kristalleşen V_3Si 'nin iç parametresi olmayıp sadece a örgü parametresi ile tanımlanmaktadır. Bileşiğin kristal yapısı Şekil 7.12.(a)'da görülürken kübik yapının indirgenmiş Brillouin bölgesi Şekil 6.2.'de görülebilir. Kübik V_3Si bileşiğinin her bir birim hücreinde iki birim formül mevcut olup toplamda sekiz adet atom bulunmaktadır. Bu şekilden de görülebileceği gibi V atomları arasında mevcut sadece tek tip bir bağdan bahsedebiliyoruz. Bu da Si atomlarının vazifesinin kristalin kübik yapısını kararlı hale getirmek olduğu söyleyebiliriz. V atomları küpün yüeyleri üzerinde ikişerli gruplar halinde yerleşirken Si atomları BCC bir yapı oluşturmaktadırlar. Bu bileşik için denge durumu örgü parametresi a , bulk modülü B , bulk modülünün basınca göre birinci türevi B' Tablo 7.1.'de önceki verilerle beraber sunulmuştur. Tablo 7.1.'den de

görülebileceği gibi hesaplamış olduğumuz sonuçlarımız daha önceki sonuçlar ile oldukça uyum içerisinde olsa da ölçülmüş olan örgü parametresinden bizim GGA şeması ile hesaplanmış olduğumuz değer %1,1 kadar küçük çıkmaktadır. Bunun nedeninin kullanmış olduğumuz değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonlarından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Aynı şekilde daha önce yapılmış olan GGA hesaplamasının da deneysel veriden daha küçük olduğunu söyleyebiliriz. Bu durum normalde GGA [292] hesaplamalarında karşılaşılan bir durum olmasa da aradaki farkın çok büyük olmaması hesaplamaların güvenilir olduğu sonucunu çıkarmamızı sağlamıştır. V_3Si malzemesinin tetragonal fazı ise $P4_2/mmc$ (Wyckoff no:131) uzay grubunda kristallenip Şekil 7.12.(b)'de gösterilmiştir. Atomların Wyckoff pozisyonları V atomları için (2e)(0.0.1/4) ve (4k)(1/4,1/2,1/2) olup Si atomları için (2c)(0,1/2,0) olarak verilir. Paduani ve Kuhnen'in [290] GGA hesaplamalarında feyz olarak c/a oranını deneysel değer olan 1,0021'e [292] sabitledik. Tetragonal faz için denge durumu örgü parametresi a , bulk modülü B , bulk modülünün basınca göre birinci türevi B' Tablo 7.1.'de önceki verilerle beraber sunulmuştur. Her iki fazda da V atomları arasındaki mesafe BCC yapıdaki V kristalinin kovalent bağ uzunluğu olan 2,3624 Å değerinden küçük olup güçlü bir bağ yapısının varlığını göstermektedir.

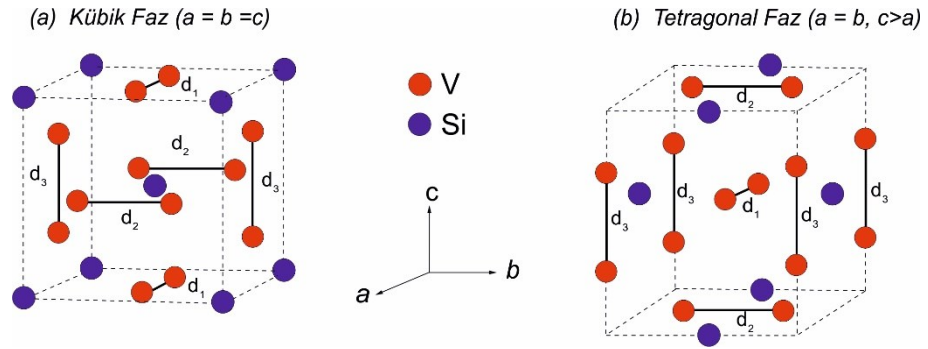
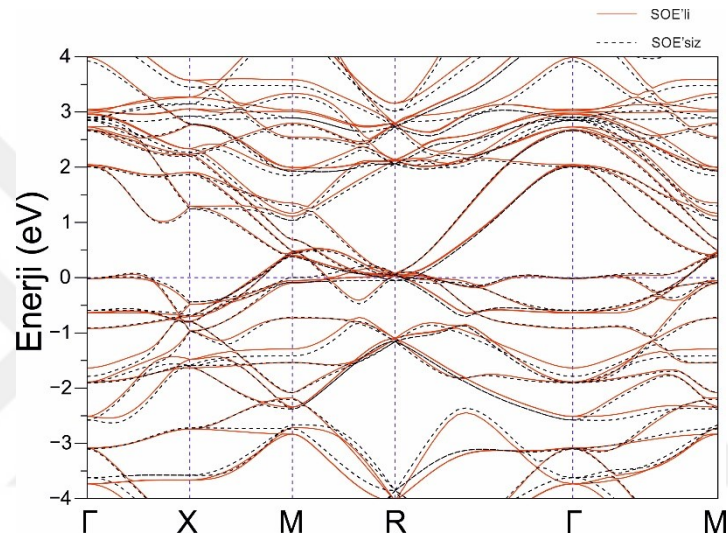
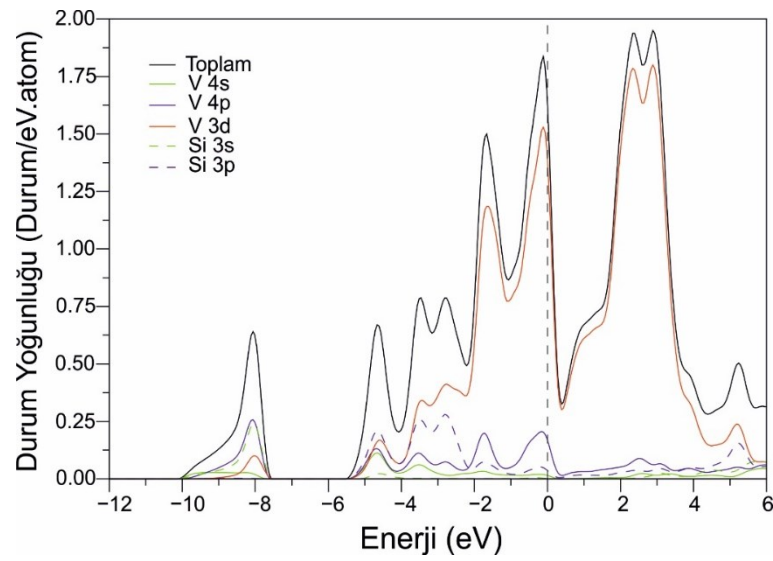
Tablo 7.4. V_3Si bileşiğinin farklı fazları için hesaplanmış yapısal parametreler

V_3Si	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	$B(\text{GPa})$	B'
Kübik hesaplama	4,7007	-	103,87	189,6	4,08
GGA[290]	4,7180	-	105,02	-	-
Deneysel[292]	4,7530	-	107,37	-	-
Deneysel[293]	1,7246	-	105,46	-	-
Deneysel[294]	4,7251	-	105,49	-	-
Tetragonal hesaplama	4,6990	4,7089	103,97	192,8	4,02
GGA[290]	4,7010	4,7110	104,52	-	-
Deneysel[292]	4,7150	4,7250	105,04	-	-

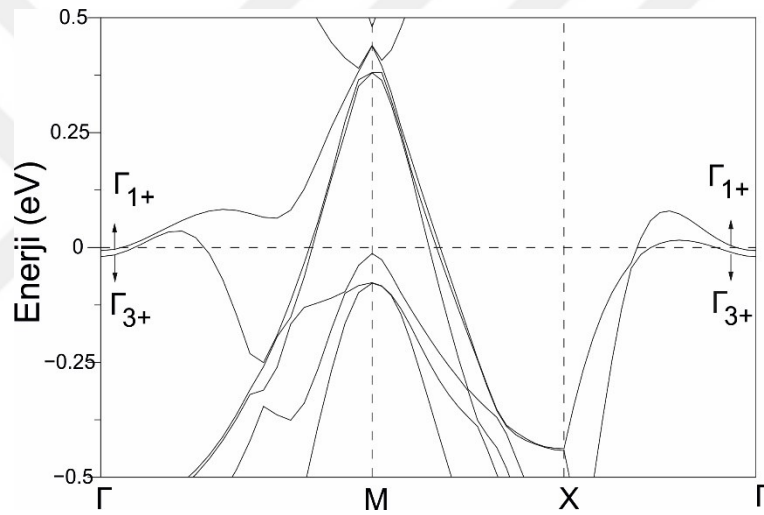
7.2.4. Elektronik özellikler

V_3Si malzemesinin kübik yapısı için hesaplanmış olan elektronik yapı SOE'li ve SOE'siz olarak Şekil 7.13.'de sunulmuştur. Çalışmadan elde edilen sonuçlar daha önce yapılmış olan teorik sonuçlar ile oldukça iyi uyum içerisindedir [286;287;290]. Değerlik bandının genişliği yaklaşık olarak 10 eV olup Fermi seviyesi Γ noktasının maksimum enerjisi ile çakışık görünmektedir. Bileşik Fermi seviyesinde görünen d kabuğundan kaynaklı bantların geçişi nedeniyle metalik özellik göstermektedir. Bu bileşiğin elektronik yapısında en dikkat çekici kısım şüphesiz Γ -X, R- Γ ve Γ -M yönlerinde görülen Fermi seviyesiyle üst üste olan neredeyse dümdüz elektronik bantlardır. Bu özellik daha önce bor-karbit malzemelerde bulduğumuz özellik ile oldukça benzerlik göstermektedir [165].

Şekil 7.14.'te kübik V_3Si malzemesini için hesaplanmış toplam ve kısmi elektronik DOS görülmektedir. Değerlik DOS bölgesi 2 eV genişliğinde bir enerji boşluğu ile ikiye ayrılmış görülmektedir. İlk kısım -10,19 eV'den -7,56 eV'e kadar uzanırken ikinci bölge -5,51 eV'den Fermi seviyesine kadar uzanmaktadır. Bu hesaplamaların hepsi daha önce yapılan teorik çalışmalar ile uyum içerisindedir [286;287;290]. -8,06 eV civarın oluşan pik V 4p ve Si 3s kabuklarının katkısıyla oluşmuştur. -4,66 eV'de oluşan pik Si 3p ve V atomunun orbitallerinden gelen katkı oluşturmaktadır. Fermi seviyesine yakın -0,11 eV noktasında oluşan pike ise V atomunun 3d orbitalinden en büyük katkı geldiği görülmektedir. Fermi seviyesine de en büyük katkı V atomunun bu orbitalinden gelmektedir. Fermi seviyesi BSC teorisine göre Fermi seviyesi yakınlarındaki serbest elektron çiftlerinden oluştuğu için bu seviyenin incelenmesi önem arz etmektedir. Kübik faz için hesaplanmış olan $N(E_F)$ değeri 1,45 durum/eV olup %98 kadar V atomundan kaynaklanmaktadır. Özellikle V 3d kabuğunun $N(E_F)$ 'ye katkısı %86 kadar olup Fermi seviyesi tamamen bu orbitalin hâkimiyeti altındadır. Si atomundan gelen katkının ihmal edilebilir seviyede olması daha önce yapısal kısımda Si atomunun kristal yapısını kararlılığını sağlamakla görevli olduğu ve elektronlarını V atomlarına verdiği düşüncemizi desteklemektedir.

Şekil 7.12. V_3Si için (a) Kübik Faz ve (b) Tetragonal Faz gösterimiŞekil 7.13. Kübik V_3Si elektronik yapıŞekil 7.14. Kübik V_3Si yapı elektronik DOS

İçsel dönüşüm sonucunda Tetragonal faza geçen V₃Si malzemesinin elektronik yapısında kayda değer bir değişiklik olmamaktadır. Birim hücre geçişinde enerji farkının sadece 4 meV olması nedeniyle bu beklenen bir durum olup daha önceki teorik hesaplamalar ile uyum içerisindedir [290]. Tetragonal faz için çizilen elektronik yapı grafiği Şekil 7.15.'te görülebilir. Dejenere Γ_{12} bandının Γ_{1+} ve Γ_{3+} durumlarına ayrıldığı rahatlıkla görülmektedir. Bu bantlar Fermi seviyesini keserek iletkenlik bandına geçmekte ve malzemenin metalik özelliğini doğrulamaktadırlar. Tetragonal faz için elektronik DOS özellikleri kübik DOS özellikleri ile örtüştüğü için ayrı bir grafikte gösterme ihtiyacı hissedilmemiştir. Tetragonal fazın $N(E_F)$ değeri 1,3514 durum/eV olup Kübik fazın değerine neredeyse eşittir.



Şekil 7.15. V₃Si bileşiğinin tetragonal fazının Fermi seviyesi yakınındaki elektronik yapısı

7.2.5. Titreşim ve süperiletkenlik özellikleri

V₃Si bileşiğinin kübik fazı için alan-merkezi fonon modlarının indirgenemez temsili O_h nokta grubu olarak belirlenmiştir. Buna göre optik alan-merkezi fonon modları;

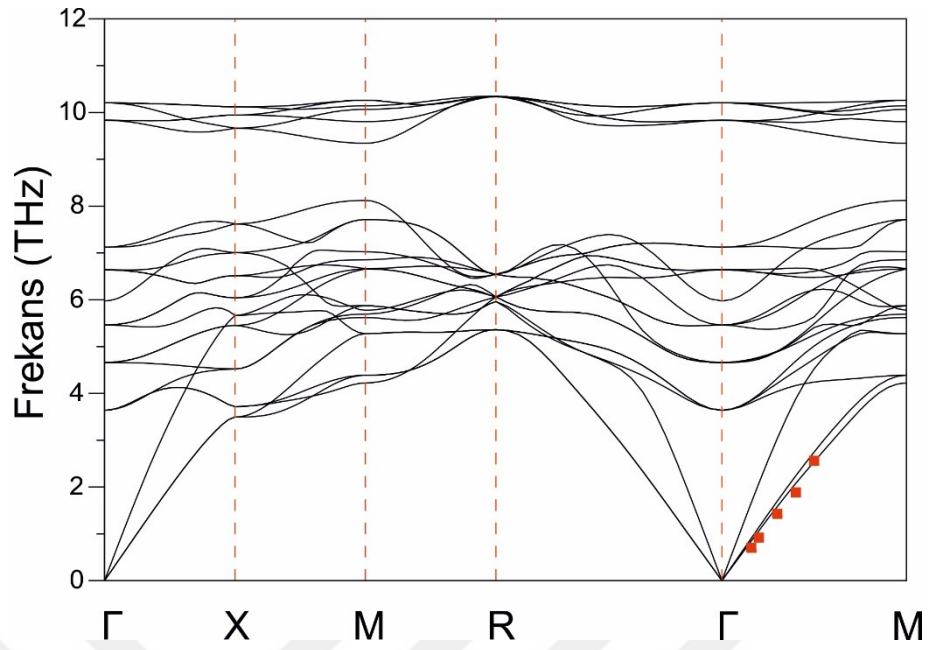
$$\Gamma(O_h) = T_{1g} + T_{2g} + 2T_{2u} + A_{2g} + 2T_{1u} + E_g \quad (7.2)$$

olup A modları tek, E modları çift ve T modları üç dejenereyi temsil etmektedir. T_{2g} ve E_g modları Raman aktif ve T_{1u} modu kızılötesi aktif iken geri kalan modlar optik olarak ışımasızdır. Geçiş metalinin titreşimleri T_{1g} , T_{2g} , A_{2g} ve E_g modlarını

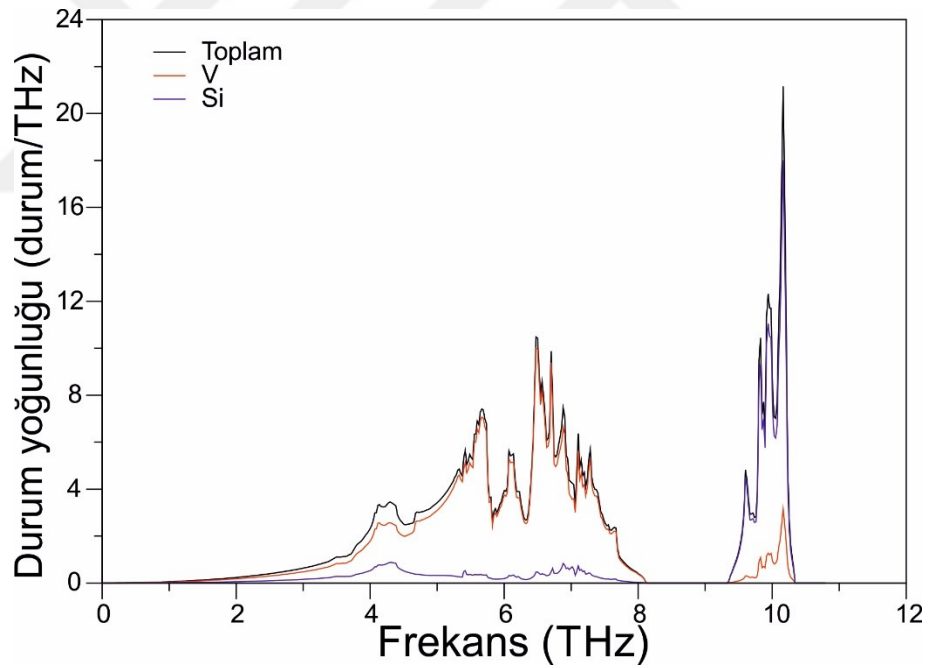
oluşturmaktadır. Daha düşük frekansta titreşen T_{2u} ve T_{1u} modları hem V hem de Si atomlarının titreşimlerinden oluşurken yüksek frekanslarda titreşen aynı modlar daha çok Si atomunun titreşimlerinden oluşmaktadır.

V atomuyla ilişkili fonon modlarının λ 'ya katkısı diğer atom modlarından gelen katkıdan daha fazladır. Bu olay V atomunun d kabuğundan gelen Fermi seviyesine fazlasıyla yaptıkları katkı nedeniyle beklenen bir durumdur. λ değerine en büyük katkı ise 0,364'lük bir katkı ile en düşük optik mod olan T_{1g} 'nin rotasyonel titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu rotasyonel titreşim, birbirine en yakın V atomlarının karşılıklı titreşimlerinden oluşmaktadır. Aynı şekilde ikinci en düşük T_{2g} modu da $\lambda = 0,247$ 'lik katkısı ile rotasyonel bir karakter göstermektedir. Bizim yapmış olduğumuz hesaplamalar ile önceden yapılmış Raman ölçümleri [295] E_g modları tutarlılık göstermektedir. Kübik faz için hesaplanmış fonon dağılım grafiği Şekil 7.16.'da görülmektedir. İndirgenmiş olarak toplamda yirmi dört mod bulunmakta olup bunların yirmi bir tanesi optik moddur. Şekil 7.16.'da $\Gamma - M$ yönünde içi dolu kırmızı karelerle gösterilmiş olan nötron-saçılması yöntemi ile elde edilmiş deneysel veriler [296] ile yapmış olduğumuz hesaplamalar tutarlılık göstermektedir. Tüm fonon spektrumu iki bölgede incelenebilmekte olup malzemenin fononik özelliğini göz önüne sermektedir. 0,0-8,14 THz arasında birinci bölge yer alırken 1,19 THz değerinde bir frekans boşluğundan sonra 9,33-10,35 THz arasında ikinci bölge yer almaktadır. Şekil 7.17.'de kübik fazda V_3Si atomunun fonon DOS grafiği görülmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi düşük frekans bölgesinde (0,0-8,14 THz) V atomunun baskınlığı mevcutken yüksek frekans bölgesinde (9,33-10,35 THz) daha hafif olan Si atomunun hâkimiyeti görülmektedir. Düşük frekans bölgesinde yer alan fonon modları oldukça fazla bir dağılım göstermektedirler. Özellikle düşük frekans optik fonon modları ile boyuna akustik modun üst üste bindiği rahatlıkla görülmektedir. Bu da malzemenin termal iletkenliğini azaltacak bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır.

Tetragonal faza bakıldığında ise bileşiğin indirenemez alan-merkezi fonon modlarının nokta grubu D_{4h} olarak verilmiş olup nokta grup teorisinden alan-merkezi fonon modları;



Şekil 7.16. V_3Si bileşiğinin kübik fazının fonon dağılım grafiği



Şekil 7.17. V_3Si bileşiğinin kübik fazının fonon DOS grafiği

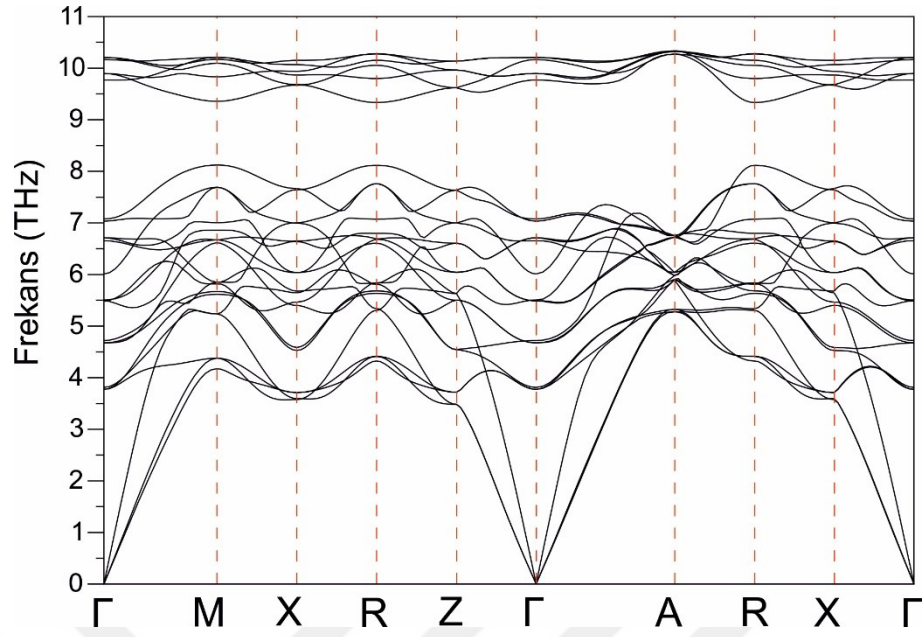
$$\Gamma(D_{4h}) = 2E_g + A_{2g} + B_{2g} + 4E_u + 2B_{2u} + 2B_{1g} + 2A_{2u} + A_{1g}, \quad (7.1)$$

simetrisi ile temsil edilmektedir. A ve B modları tekli, E modları ise çiftli dejenere modları temsil etmektedir. E_g , B_{2g} , B_{1g} ve A_{1g} modları Raman aktif, E_u ve A_{2u}

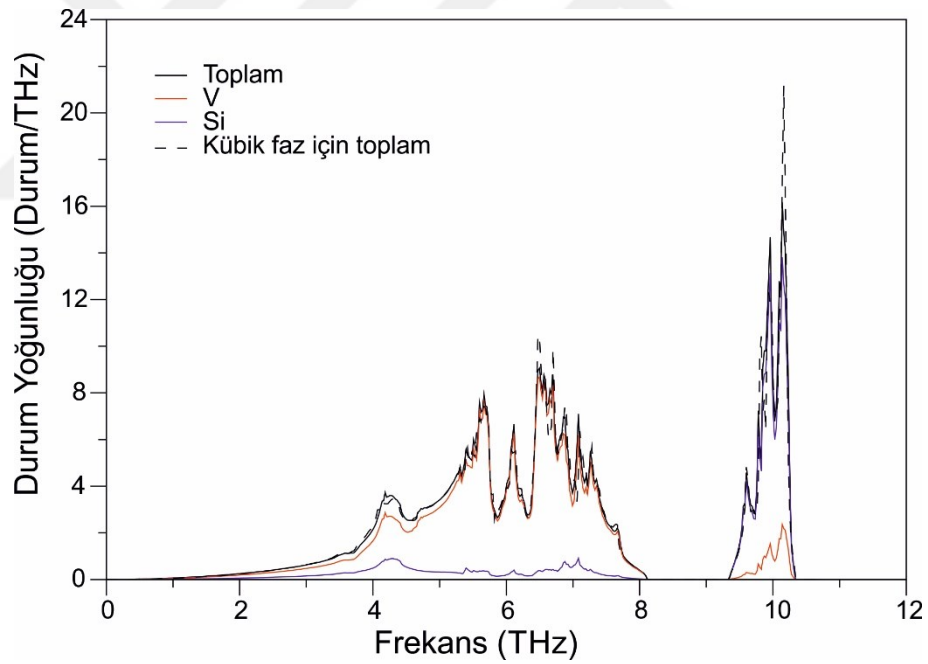
kızılötesi aktif iken geriye kalan modlar ışımasızdır. Alan-merkezi fonon modlarından gerade(g) modlar V atomlarının titreşiminden oluşup elektron-fonon parametresine büyük bir katkı yaparken ungerade(u) modlar her iki atomun da titreşiminden meydana gelmiştir. V atomlarının Fermi seviyesine yaptıkları katkı da göz önüne alındığında gerade modlarının elektron-fonon etkileşimine yaptıkları katkının daha büyük olması beklenen bir durumdur. İlk dört gerade modun frekans ve elektron-fonon etkileşim parametre değerleri E_g için $\nu = 3,77$ THz ve $\lambda = 0,340$, A_{2g} için $\nu = 3,81$ THz ve $\lambda = 0,326$, E_g için $\nu = 4,67$ THz ve $\lambda = 0,246$, B_{2g} için $\nu = 4,72$ THz ve $\lambda = 0,235$ olarak hesaplanmıştır. Bu fonon modları V atomlarının birbirlerine doğru titreştiği rotasyonel bir karakter gösterirken geriye kalan gerade modlar ise bağ uzatıp-kısaltan bir karakter göstermektedir. Ungerade modlarının λ değerleri 0,03'ten küçük olduğundan bahisleri geçmeyecektir.

Şekil 7.18.'de V_3Si bileşiğinin tetragonal fazı için hesaplanmış fonon dağılımları verilmişken Şekil 7.19.'da V_3Si bileşiğinin aynı fazı için hesaplanmış toplam ve kısmi fonon DOS grafiği görülmektedir. Toplamda yine yirmi dört fonon modu mevcut olup fonon modları oldukça dağınım göstermektedir. İlk on sekiz mod 0,0-8,14 THz frekansları arasında yer almaktadır. Yüksek fonon modları bölgesi olan 9,33-10,34 THz aralığı kübik faza benzer şekilde düşük frekans bölgesinden 1,2 THz'lik bir fonon boşluğu ile ayrılmıştır. Tetragonal fazın Fonon DOS'u da kübik yapıya benzer bir izlenim oluşturmaktadır. Şekil 7.19.'dan görüldüğü gibi düşük frekans bölgesinde (0,0-8,14 THz) V atomunun baskınlığı mevcutken yüksek frekans bölgesinde(9,33-10,34 THz) daha hafif olan Si atomunun hâkimiyeti görülmektedir. Düşük frekans bölgesinde yer alan fonon modları oldukça fazla bir dağılım göstermektedirler. Özellikle düşük frekans optik fonon modları ile boyuna akustik modun üst üste bindiği rahatlıkla görülmektedir. Bu da malzemenin termal iletkenliğini azaltacak bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır.

Hangi fonon modlarının elektron-fonon etkileşimi ile ne kadarlık etkileşime girdiğini anlayabilmek için V_3Si malzemesinin $\alpha^2F(\omega)$ hesaplamaları ile ortalama λ değeri hesaplamalarını frekansla değişim grafikleri kübik faz için Şekil 7.20.'de, tetragonal faz için Şekil 7.21.'de gösterilmiştir. Ortalama λ değerleri kübik faz için 1,1463 olarak



Şekil 7.18. V_3Si bileşiğinin tetragonal fazı için fonon dağılım eğrileri



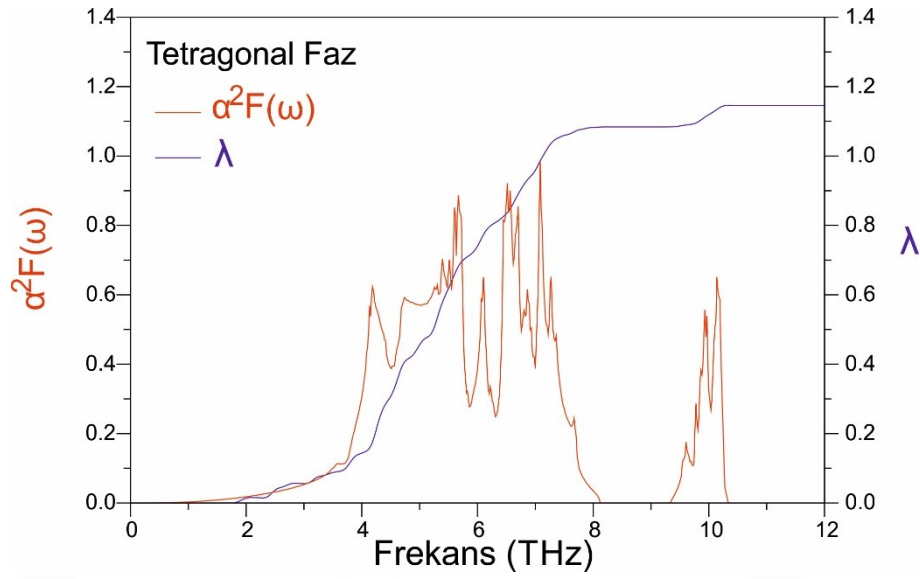
Şekil 7.19. V_3Si için fonon DOS

hesaplanırken tetragonal faz için 1,1457 olarak bulunmuştur. Bu da her iki fazın kesin olarak fonon ortalı güçlü elektron-fonon etkileşimine sahip süperiletkenler olduğunu göstermektedir. Düşük frekans bölgesinde ortalama λ değeri hızla yükselirken dar frekans bölgesinde ufak bir artış göstermektedir. Düşük frekans bölgesinin ortalama λ

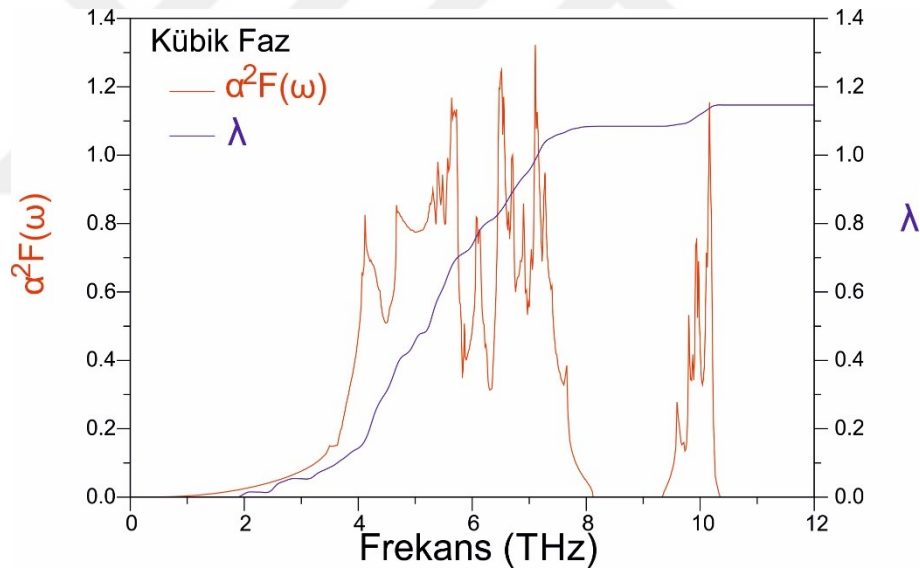
değerine katkısı %95 kadarken yüksek frekans bölgesini katkısı sadece %5 kadardır. Süperiletkenlik özellikleri hesaplanırken her iki malzeme için de $\mu^* = 0,15$ değeri alınmıştır. Her iki faz için de hesaplanmış süperiletkenlik parametreleri ve daha önceki verilerle kıyaslanması Tablo 7.5.'te görülmektedir. Bu verilere göre hesaplanan sonuçlar deneysel verilerle iyi bir uyum göstermekte olup içsel dönüşü ile kübik fazdan tetragonal faza geçiş çok büyük değişiklikler oluşturmamıştır. Malzemenin her iki fazı da fonon-ortamlı geleneksel bir süperiletkenlik göstermektedir ve SOE'den etkilenememişlerdir.

Tablo 7.5. V_3Si malzemesi için hesaplanmış bazı süperiletkenlik özellikleri ve önceki verilerle kıyaslanması

V_3Si	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{ln}(K)$	$\gamma \left(\frac{mJ}{mol.K^2} \right)$	$T_c(K)$
Kübik faz	1,,35	1,1463	255,419	54,527	17,317
Tetragonal faz	1,35	1,1457	255,028	54,512	17,276
APW[297]	1,84	1,18	-	-	18,4
Deneysel[298]	-	-	-	-	17,0
Deneysel[299]	-	-	-	53	17,0
Deneysel[300]	-	0,96	-	-	16,4
Deneysel[297]	-	1,12	-	-	17,1
Deneysel[301]	-	-	186	-	17,0
Deneysel[276]	-	0,90	-	58	16,94
Deneysel[282]	-	1,07	-	-	17,0



Şekil 7.20. V_3Si tetragonal faz için $\alpha^2 F(\omega)$ - λ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi



Şekil 7.21. V_3Si kübik faz için $\alpha^2 F(\omega)$ - λ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi

7.3. IrGe Bileşiği

7.3.1. Genel bilgi

Her ne kadar oksit bileşiklerde yüksek süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı keşfedilmiş olsa da hâlihazırda ara metallere devam eden bir ilgi mevcudiyetini korumaktadır[302]. Bu

ilginin temel nedeni yüksek geçiş sıcaklığına sahip oksit süperiletkenlerin kırılğan yapıya sahip olmaları nedeniyle işlenebilirliklerinin zor olması, tel veya kabloya dönüştürmelerinin neredeyse imkânsız olmasıdır. Bu nedenle ara metal süperiletkenler süperiletken manyet ve kablo olarak sıklıkla kullanılmaktadır [303;304] Yakın zamanlarda bu ilgi 5d kabuğuna sahip geçiş metali tabanlı süperiletkenler üzerine yoğunlaşmıştır. Özellikle yeni yeni keşfedilen Ir tabanlı süperiletkenler SOE'den kaynaklı oldukça ilginç fiziksel özellikler göstermektedirler. 4,45 K sıcaklık değeriinde tip-II süperiletkenlik gösteren $Mg_{10}Ir_{19}B_{16}$ bileşiğı için Fermi seviyesinin Ir atomlarının 5d kabuğı tarafından oluşturulduğu gözlemlendi [305]. Bu malzeme için süperiletkenlik nedeni olarak Ir atomlarının 5d kabuklarının SOE'den fazla biçimde etkilenmesinden kaynaklanmaktadır. Yine benzer şekilde La_2IrSi_3 bileşiğinin zayıf elektron-fonon etkileşimine sahip 3,8 K geçiş sıcaklığında bir süperiletken olduğu keşfedildi[203;306]. Yapılan teorik çalışmalar bu malzeme için de Ir atomunun 5d orbitalinin süperiletkenlikte önemli rol oynadığını açığa çıkardı [307;308]. 2016 senesinde Okamoto ve ark.[309] $ScIrP$ bileşiğinin 3,4 K sıcaklığında süperiletkenlik gösterdiğini buldular. Bu malzeme için de Sc 3d ve Ir 5d kabuklarının Fermi seviyesinde durum yoğunluğunu oluşturdukları ortaya çıkmıştır. Bu da bu malzeme için SOE'nin önemli olduğunun bir göstergesidir.

Bir başka Ir bazlı bileşik olan IrGe için süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı 4,7 K değeriinde bulunmuştur [189]. Bu süperiletken basit ortorombik MnP-tipi kristal yapıda oluşmaktadır. 2013 senesinde Hirai ve ark. [310] IrGe malzemesi için özgül ısıya dayalı detaylı bir inceleme yaparak benzer yapıda kristalleşen RhGe, PdGe ve PtGe ile kıyaslama yapmışlardır. Bu çalışmaya göre IrGe 5,17 K değeriinde süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı gösteren geleneksel bir süperiletkenlik göstermekteydi. IrGe için süperiletkenliğin varlığı 1963 senesinden beri bilinse de malzemenin elektronik ve fonon özellikleri üzerine herhangi, bir inceleme yapılmamıştı. Bu kısımda IrGe malzemesinin teorik olarak incelenmiş yapısal, elektronik, titreşim ve süperiletkenlik özellikleri sunulmuştur.

7.3.2. Yöntem

Hesaplamalarımızda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak kodlanmış Quantum Espresso [121;122] programı kullanılmıştır. Kohn-Sahm eşitlikleri [89] PBE [95] şemasınca uyarlanmış GGA kullanılarak çözümlenmiştir. Elektron-iyon arası etkileşimleri incelemek için SOE'siz hesaplamalarda skalar-rölativistik pseudopotansiyeller; SOE'li hesaplamalarda ise tam-rölativistik pseudopotansiyeller kullanılmıştır. Dalga fonksiyonları için ayırma enerjisi 60 Ry seçilirken yük yoğunluğu için bu değer 600 Ry olarak seçilmiştir. Toplam enerji hesaplamalarında $(8 \times 8 \times 8) \vec{k}$ –noktası kafesi kullanılmıştır. Elektronik özelliklerin hesaplanmasında ise $(24 \times 24 \times 24) \vec{k}$ –noktası kafesi kullanılmıştır. Hesaplamalar indirgenemez Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack [124] şeması yardımıyla $\vec{k}$ –noktalarına ayrılmış ve enerji ifadeleri kendi kendini doğrulayan Kohn-Sham [89] denklemleri yardımıyla elde edilmiştir.

Örgü titreşim hesaplamaları için Doğrusal Tepki Yaklaşımı kapsamında Yoğunluk Fonksiyonel Tedirgeme Teorisi kullanılmıştır [121;122]. Fonon hesaplamaları için $(2 \times 2 \times 2) \vec{q}$ –noktası kafesi kullanılırken elde edilen dinamik matrisler Fourier dönüşümü ile gerçek uzaya aktarılmış ve istenilen $\vec{q}$ – noktasında fonon modları incelenecek şekle dönüştürülmüştür. Elde edilen sonuçlar Migdal-Eliashberg [125;126] yaklaşımı kullanılarak süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

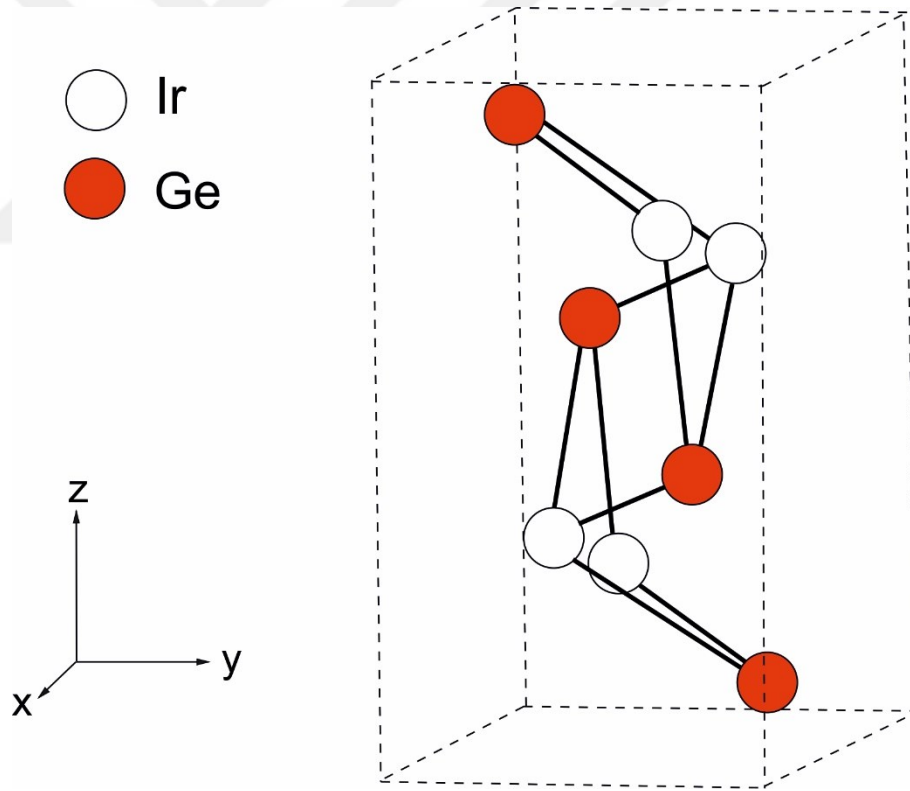
7.3.3. Yapısal özellikler

IrGe bileşiği MnP-tipi yapıda Pnma (Wyckoff no:62) uzay grubunda kristalleşmektedir. Bu bileşiğin birim hücresi Şekil 7.22.'de verilmiştir. Bileşiğin birinci Brillouin bölgesi ise Şekil 7.23.'te gösterilmiştir. Birim hücrede sekiz atom mevcut olup her bir atomun Wyckoff pozisyonu $(4c)(x, 1/4, z)$ olarak belirlenmiş olup x ve z iç parametreler olarak belirtilmiştir. İncelenen bileşikler için hesaplanmış yapısal parametreler ve önceki verilerle kıyaslanması Tablo 7.6.'da sunulmuştur. Bu değerler içerisinde en büyük fark %3,0 gibi bir farkla b parametresinde olsa da

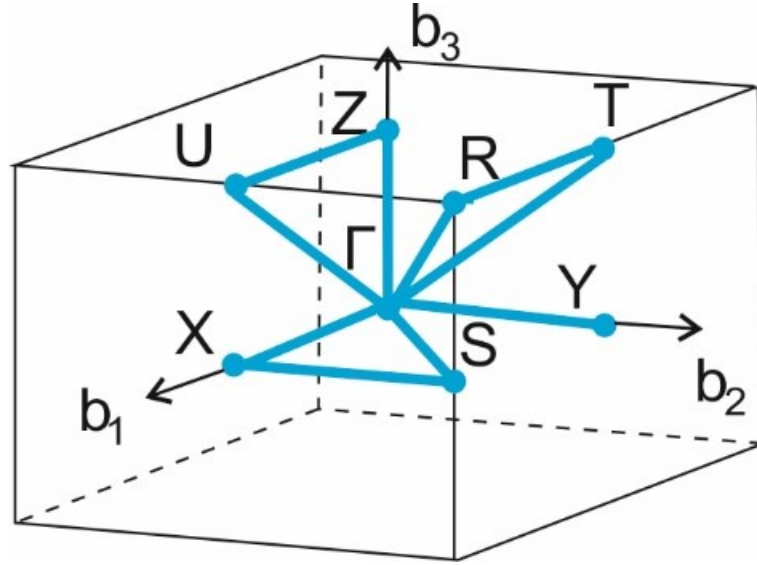
sonuçların iyi bir uyum gösterdiğini söyleyebiliriz. Ayrıca hesaplanan bağ uzunluğu olan $2,55 \text{ \AA}$ Ir ve Ge atomlarının kovalent bağ uzunlukları toplamı olan $2,61 \text{ \AA}$ değerinden daha küçüktür. Bu da bağ etkileşiminde iyonik etkilerin yanısıra kovalent bir yapının da varlığını göstermektedir.

Tablo 7.6. IrGe bileşiğinin hesaplanmış yapısal parametreleri ve önceki verilerle karşılaştırılması

IrGe	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	x_{Ir}	z_{Ir}	x_{Ge}	z_{Ge}
Hesaplanan	5.626	3.590	6.353	0.00337	0.20511	0.1894	0.5769
Deneysel[189]	5.611	3.490	6.281	0.01000	0.19200	0.1850	0.5900
Deneysel[310]	5.605	3.484	6.296	0.003394	0.20193	0.1875	0.5926



Şekil 7.22. IrGe bileşiği için çizilmiş ortorombik yapı



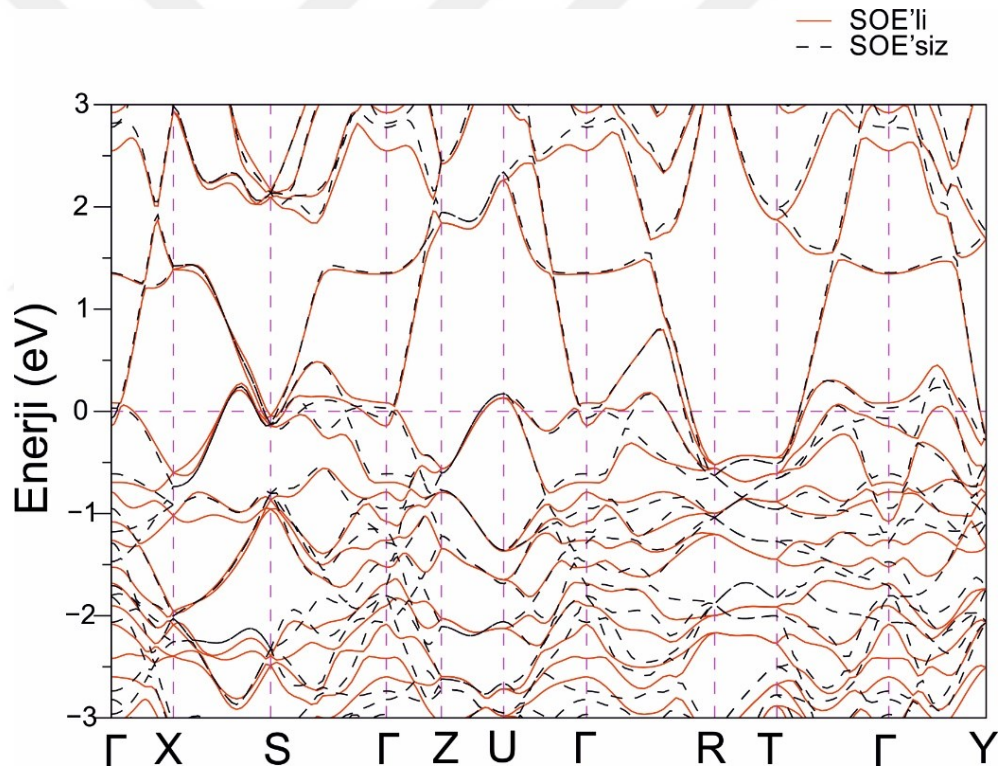
Şekil 7.23. Basit ortorombik yapı için Brillouin bölgesi

7.3.4. Elektronik özellikler

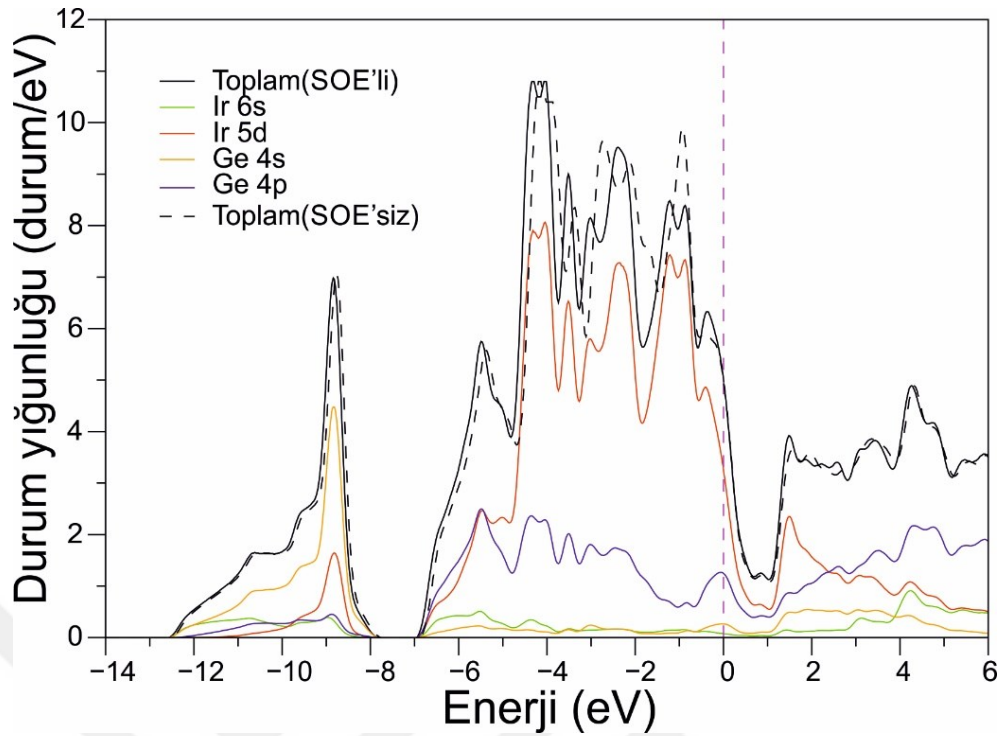
IrGe bileşiği için hesaplanmış olan elektronik yapı SOE'li ve SOE'siz olarak Şekil 7.24.'te sunulmuştur. Yapılan hesaplamalar Fermi seviyesini kesen dört bant olduğunu ve bileşiğin metalik bir karakter gösterdiğini belirtmiştir. Ir ve Ge atomları arasındaki bağ etkileşimleri iyonik, metalik ve kovalent bir karaktere sahiptir. SOE'nin hesaba katılması nedeniyle bazı bantlarda ayrışmalar görülmektedir. X-S simetri yönünde bu ayrışmalar daha belirgin olarak görülmektedir. Aynı zamanda SOE bazı elektronik bantların enerjisinde değişmesine neden olmuştur. SOE altında bazı enerji bantları Fermi seviyesinden uzaklaşarak DOS değerinde azalmaya neden olmuşlardır.

Şekil 7.25.'te ise IrGe bileşiğinin toplam ve kısmi elektronik DOS grafikleri görülmektedir. SOE'siz toplam DOS grafiği de karşılaştırma amaçlı olarak bu grafik içerisinde sunulmuştur. En düşük değerlik bandı genelde Ge 4s orbitalinden gelen katkıya sahipken diğer durumlardan az bir katkı gelmektedir. Bu nedenle bu düşük değerlik band s-orbitalinin SOE'den fazla etkilenmemesi nedeniyle SOE'li hesaplamalarda bir değişiklik göstermemektedir. -6,9 eV ile -4,8 eV enerji aralığında Ge 4p orbitalinden gelen katkı ile Ir 5d orbitalinden gelen katkı arasında güçlü bir hibritleşme mevcuttur. Bu da Ir-Ge atomları arasında p-d orbitallerinden kaynaklı hibritleşmenin bileşiğin kararlılığını sağladığını göstermektedir. Fermi seviyesi ise

SOE'den fazla etkilenen Ir 5d kabuğu tarafından oluşturulmuştur. Bu da bileşikte SOE'nin etkili olmasının beklendiği anlamını taşımaktadır. Her ne kadar Ir 5d $N(E_F)$ 'de baskın olsa da Ge 4p kabuğundan da hatırı sayılır bir katkı geldiği gözlemlenmektedir. Fakat Ir 5d kabuğundan gelen katkı Ge 4p kabuğundan gelen katkının iki katı kadardır. Bu da BCS teorisine göre süperiletkenlikte en büyük katkının Ir 5d kabuğundan geldiğini söylemektedir. SOE olmadan yapılan hesaplamada $N(E_F)$ değeri 4,747 durum/eV olarak ölçülmüşken SOE'siz $N(E_F)$ değeri 4,703 durum/eV olarak bulunmuştur. $N(E_F)$ seviyesinde Ir 5d kabuğundan gelen katkı %60 civarında ölçülmüşken Ge 4p orbitalinden gelen katkı %30 civarındandır. Ir atomundan gelen toplam %68 iken Ge atomundan gelen toplam katkı %32 kadar olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 7.24. IrGe için hesaplanmış SOE'li ve SOE'siz elektronik bant yapısı



Şekil 7.25. IrGe bileşiğinin elektronik DOS grafiği

7.3.5. Titreşim ve süperiletkenlik özellikleri

IrGe bileşiğinin kübik fazı için alan-merkezi fonon modlarının indirgenemez temsili D_{2h} nokta grubu olarak belirlenmiştir. Buna göre optik alan-merkezi fonon modları;

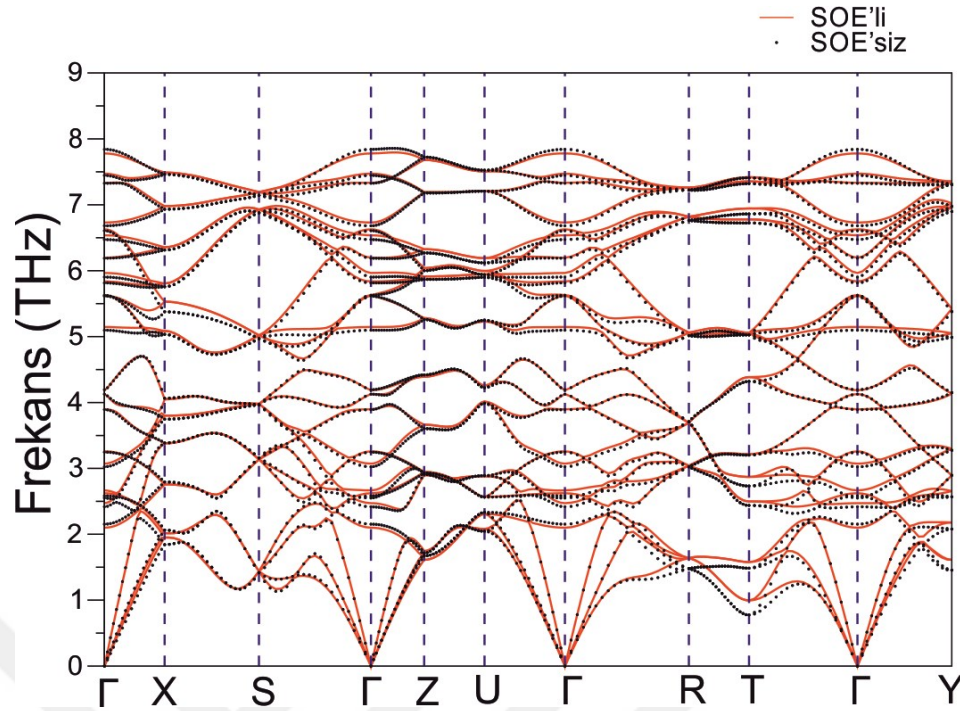
$$\Gamma(D_{2h}) = 4A_g + 2A_u + 4B_{3g} + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 2B_{2g} + 2B_{1g} + B_{3u} \quad (7.3)$$

olup hem A hem de B modları tek dejenere modları temsil etmektedir. Alan-merkezi fonon modlarının frekansları ve elektron-fonon parametreleri Tablo 7.7.'de sunulmuştur. Her ne kadar frekanslar SOE ile çok fazla değişmese de λ değerleri oldukça değişmektedir. Ortalama frekans değeri SOE'li 4,39 THz iken SOE'siz bu değer 4,37 THz'e yumuşamaktadır. Bu durumda λ değeri SOE'li 0,028'den SOE'siz 0,023'e düşmektedir. Her ne kadar frekans ile λ değeri ters orantılı olsa da frekansta meydana gelen artış %1'den bile küçükken elektron-fonon da %18 civarında bir artmayı elektron-fonon matrisinde meydana gelen etkileşimler ile açıklayabiliriz.

Tablo 7.7. IrGe için alan-merkezi fonon modları (THZ biriminden) ve karşılık gelen elektron-fonon etkileşim parametreleri ile aynı modda titreşen atomlar verilmiştir. Parantez içerisinde SOE'siz değerler verilirken modların yanında I kızılötesi, R ramann ve S ışımsız modla

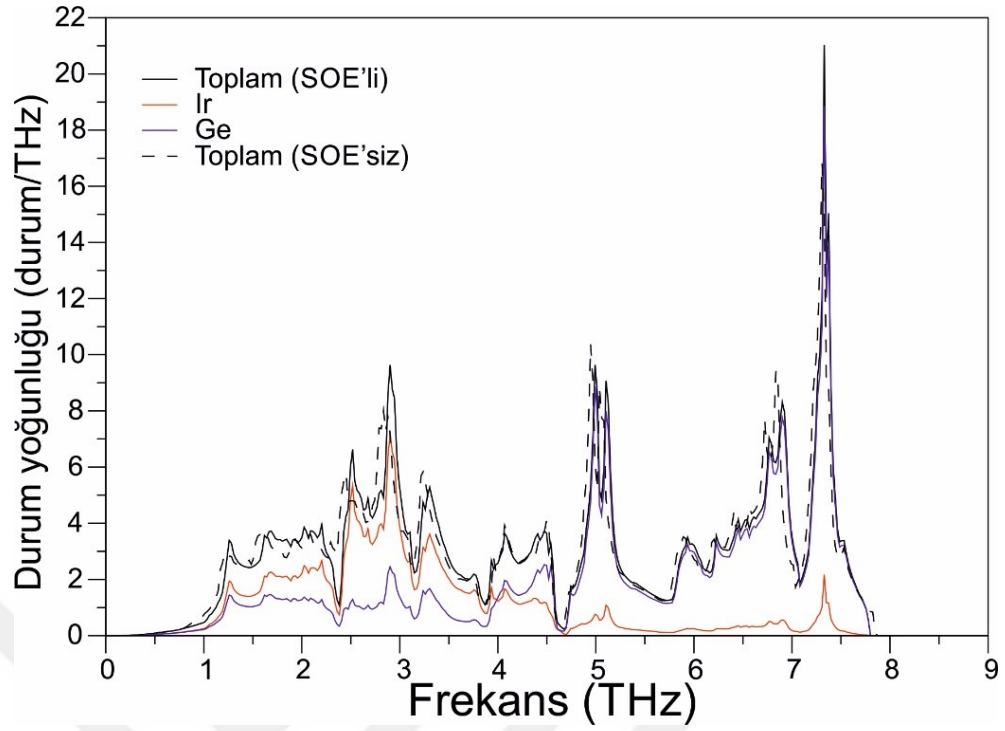
Mod	Frekans	λ	Titreşim	Mod	Frekans	λ	Titreşim
$B_{1g}(R)$	2,10(2,15)	0,018(0,024)	Ir+Ge	$B_{1u}(I)$	5,63(5,63)	0,007(0,003)	Ge+Ir
$A_g(R)$	2,47(2,42)	0,042(0,069)	Ir	$A_u(S)$	5,84(5,81)	0,006(0,004)	Ge
$A_u(S)$	2,62(2,58)	0,023(0,014)	Ir+Ge	$B_{3u}(I)$	5,97(5,90)	0,005(0,002)	Ge+Ir
$B_{2u}(I)$	2,67(2,55)	0,035(0,037)	Ir+Ge	$B_{2g}(R)$	6,20(6,19)	0,012(0,014)	Ge
$A_g(R)$	3,07(3,02)	0,126(0,163)	Ir+Ge	$B_{1g}(R)$	6,54(6,47)	0,006(0,006)	Ge+Ir
$B_{2g}(R)$	3,26(3,25)	0,045(0,045)	Ir+Ge	$B_{3g}(R)$	6,63(6,61)	0,024(0,029)	Ge+Ir
$B_{3g}(R)$	3,89(3,89)	0,037(0,051)	Ir+Ge	$A_g(R)$	6,73(6,68)	0,016(0,021)	Ge+Ir
$B_{3g}(R)$	4,13(4,13)	0,052(0,069)	Ir+Ge	$B_{1u}(I)$	7,33(7,33)	0,009(0,003)	Ge+Ir
$B_{1u}(I)$	4,19(4,19)	0,021(0,011)	Ir+Ge	$B_{3g}(R)$	7,47(7,45)	0,019(0,029)	Ge
$B_{2u}(I)$	5,15(5,10)	0,009(0,012)	Ir+Ge	$B_{2u}(I)$	7,78(7,84)	0,018(0,028)	Ge
$A_g(R)$	5,62(5,61)	0,033(0,047)	Ge				

Elektron-fonon etkileşiminin daha iyi anlaşılması için tam fonon spektrumuna ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla IrGe bileşiği için hesaplanmış SOE'li ve SOE'siz fonon dağılım eğrileri şekil 7.26.'da verilmiştir. Herhangi bir sanal fonon frekansının olmaması nedeniyle IrGe bileşiğinin dinamik olarak kararlı olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 7.26.'dan da görülebileceği gibi SOE düşük frekanslı fonon modlarının sertleşmesini sağlamaktadır. Tüm fonon modlarında yüksek bir dağılım gözlemlenmiş olsa da boyuna akustik mod ile düşük frekanslı optik modların üst üste binmeleri özellikle dikkat çekmektedir. Bu durum malzemenin termal iletkenliğini azaltan faktörlerden birisi olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca fonon spektrumu bir süreklilik göstermekte ve herhangi bir fonon boşluğu bulunmamaktadır. Bu da malzemenin fononik özelliğinin olmadığını göstergesidir.

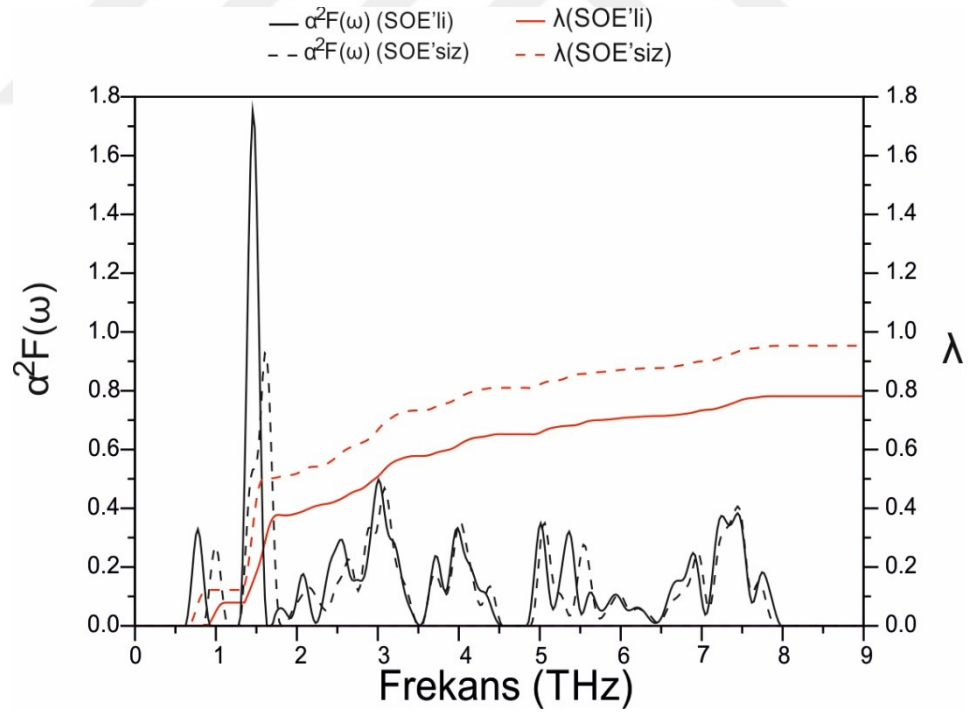


Şekil 7.26. IrGe bileşiği için hesaplanmış fonon dağılım eğrilerinin SOE'li ve SOE'siz olarak gösterimi

Şekil 7.27.'de ise IrGe bileşiği için toplam ve kısmi fonon DOS grafikleri görülmektedir. Grafikten de görülebileceği üzere 3,8 THz değerine kadar Ağır Ir atomlarından büyük katkı gelirken daha hafif Ge atomlarını katkısı daha azdır. 3,8 THz ile 4,6 THz arasında her iki atomdan da bir katkı gelmekte ve aralarındaki hibritleşme olduğu görülmektedir. 4,6 THz'den büyük frekanslarda ise daha hafif olan Ge atomunun baskın olduğu göze çarparken aralarındaki bağ nedeniyle 7,3 THz civarında Ir atomundan kaynaklı bir pik olduğu görülebilir. Şekil 7.28.'de ise IrGe bileşiği için Eliashberg spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresine karşı frekansla değişim grafiği görülmektedir. SOE'li ve SOE'siz olarak hesaplanan değerlerde görüldüğü gibi SOE'li hesaplanan değerler ile SOE'siz hesaplanan değerler arasında önemli farklılıklar oluşmaktadır. Hesaplanan süperiletkenlik parametreleri Tablo 7.8.'de görülmektedir. Şekil 7.28.'den de görüleceği gibi 1,0-2,0 THz arasındaki frekansların λ 'ya katkıları oldukça fazladır. Bu aralık Ir ve Ge atomlarının hibritleşmesinin olduğu aralıklardan birisidir. Tablo 7.8.'den de görülebileceği gibi SOE ile yapılan hesaplamalar deneysel verilerle oldukça iyi sonuçlar vermektedir.



Şekil 7.27. IrGe bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi fonon DOS grafiği



Şekil 7.28. IrGe bileşiği için hesaplanmış $\alpha^2 F(\omega)$ - λ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi

Tablo 7.8. IrGe bileşiğinin hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametrelerinin mevcut önceki verilerle kıyaslanması

IrGe	$N(E_F)(\text{Durum/eV})$	λ	$\omega_{ln}(\text{K})$	$\gamma\left(\frac{mJ}{mol.K^2}\right)$	$T_c(\text{K})$
SOE'li	4,747	0,785	113,957	19,9	5,087
SOE'siz	4,703	0,953	101,094	21,6	6,523
Deneyssel[189]	-	-	-	-	4,70
Deneyssel[310]	-	-	-	-	5,17

7.4. BaPtSb Bileşiği

7.4.1. Genel bilgi

NC süperiletken malzemelerin özelliklerinden “Bölüm 1. Giriş” kısmında bahsetmiştik. Yine bu Bölüm 1.'de bu tip malzemelerde eksik olan merkezi simetrik yapının ASOE'ye neden olduğundan bahsetmiş ve ikili dejenere bantların simetri kesenleri boyunca spinleri farklı elektronlar olarak enerji ayırımına maruz kaldıklarından bahsetmiştik. Özellikle BaNiSn₃ tipi malzemeleri incelediğimiz Bölüm 2.'de bu tip NC süperiletkenler ayrıntılı bir biçimde sunulup nedenleri ile birlikte süperiletkenlik özellikleri verilmişti. Yakın zamanda ise yeni bir NC süperiletken olan BaPtSb bileşiğinde süperiletkenlik $T_c = 1,64$ K sıcaklık değerinde keşfedilmiş ve bilim dünyası ile paylaşılmıştır[311]. Bu bileşik hekzagonal SrPtSb-tipi kristal yapıya sahiptir[312]. Bu malzeme de içsel simetriden yoksun bir özelliğe sahip olduğu için z-ekseni yönünde güdüldüğünde simetri kırılmasına maruz kalmaktadır. Bu da NC özelliklerinin ve SOE'nin incelenebilmesi için ideal bir süperiletken olma özelliği gösterdiğini kanıtlar. Üçlü eşatomlu bir yapıya sahip olan BaPtSb bileşiği için yapmış olunan hesaplamaları aşağıda sunacağız.

7.4.2. Hesaplama yöntemi

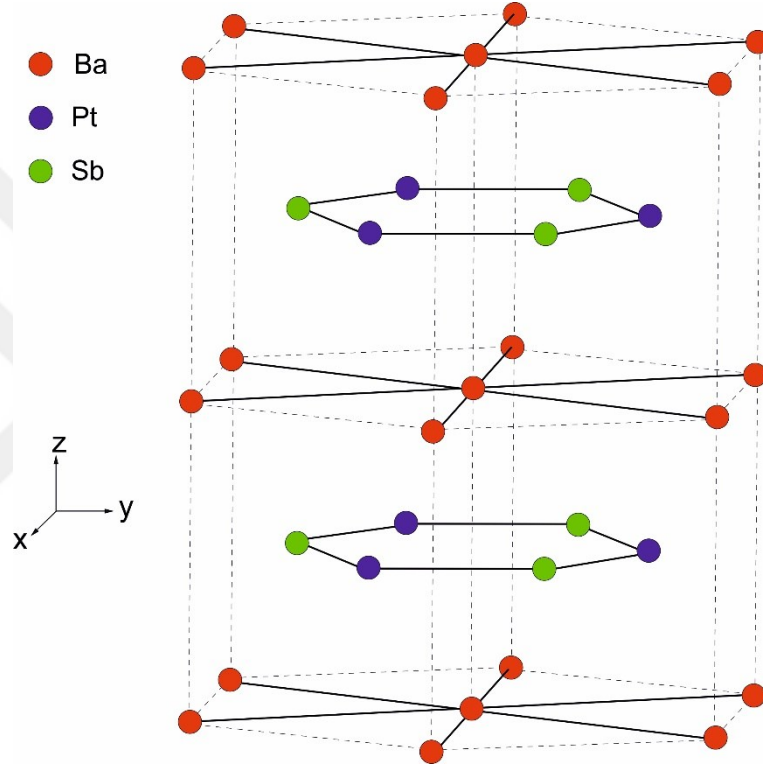
Hesaplamalarımızda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak kodlanmış Quantum Espresso [121;122] programı kullanılmıştır. Kohn-Sham eşitlikleri[89] PBE[95] şemasınca uyarlanmış GGA kullanılarak çözümlenmiştir. Elektron-iyon arası etkileşimleri incelemek için SOE'siz hesaplamalarda skalar-rölativistik pseudopotansiyeller; SOE'li hesaplamalarda ise tam-rölativistik pseudopotansiyeller kullanılmıştır. Dalga fonksiyonları için ayırma enerjisi 60 Ry seçilirken yük yoğunluğu için bu değer 600 Ry olarak seçilmiştir. Toplam enerji hesaplamalarında $(8 \times 8 \times 8)$ $\vec{k}$ –noktası kafesi kullanılmıştır. Elektronik özelliklerin hesaplanmasında ise $(24 \times 24 \times 24)$ $\vec{k}$ –noktası kafesi kullanılmıştır. Hesaplamalar indirgenemez Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack [124] şeması yardımıyla $\vec{k}$ –noktalarına ayrılmış ve enerji ifadeleri kendi kendini doğrulayan Kohn-Sham [89] denklemleri yardımıyla elde edilmiştir.

Örgü titreşim hesaplamaları için Doğrusal Tepki Yaklaşımı kapsamında Yoğunluk Fonksiyonel Tedirgeme Teorisi kullanılmıştır [121;122]. Fonon frekansları ve polarizasyon vektörleri için $(8 \times 8 \times 8)$ $\vec{k}$ –noktası kullanılmışken dinamik matris hesaplamalarında için $(4 \times 4 \times 4)$ $\vec{q}$ –noktası kafesi kullanılmış ve elde edilen dinamik matrisler Fourier dönüşümü ile gerçek uzaya aktarılıp istenilen $\vec{q}$ –noktasında fonon modları incelenecek şekle dönüştürülmüştür. Elde edilen sonuçlar Migdal-Eliashberg [125;126] yaklaşımı kullanılarak süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

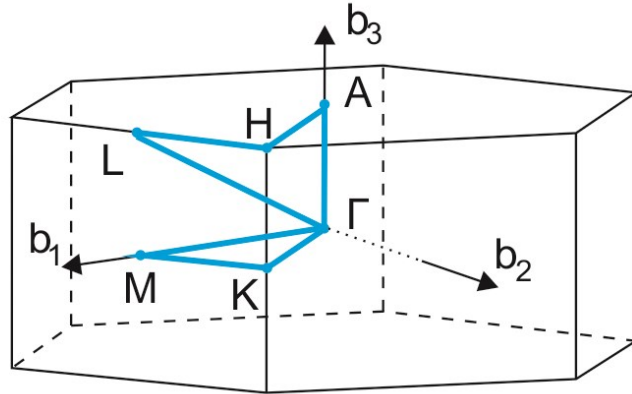
7.4.3. Yapısal özellikler

BaPtSb bileşiği hekzagonal SrPtSb-tipi kristal yapıda oluşarak $P\bar{6}m2$ (Wyckoff no:187) merkezi simetrik olmayan bir özellik gösterir. İlkel birim hücrede her bir atomdan bir tane olmak üzere üç adet atom ya da bir birim formül içerir. Bileşiğin kristal yapısı Şekil 7.29.'da gösterilmiştir. Şekil 7.30.'da ise hekzagonal yapının Brillouin bölgesinin ve yüksek simetri noktaları gösterilmiştir. Atomların Wyckoff

pozisyonları Ba (1a) (0,0,0), Pt (1d) $\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)$ ve Sb (1f) $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$ olarak belirlenmiştir. Toplam enerjinin kristal hacmine karşı hesaplamaları yapılarak eşdeğer hacim bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.9.'da önceki verilerle kıyaslanarak sunulmuştur. Görüldüğü gibi deneysel değerler ile yapmış olduğumuz hesaplamalar arasındaki fark %2'den daha küçük olup yapısal olarak ideal bir çalışma yaptığımız anlaşılmaktadır.



Şekil 7.29. BaPtSb için kristal yapının gösterimi



Şekil 7.30. Hekzagonal yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktalarının gösterimi

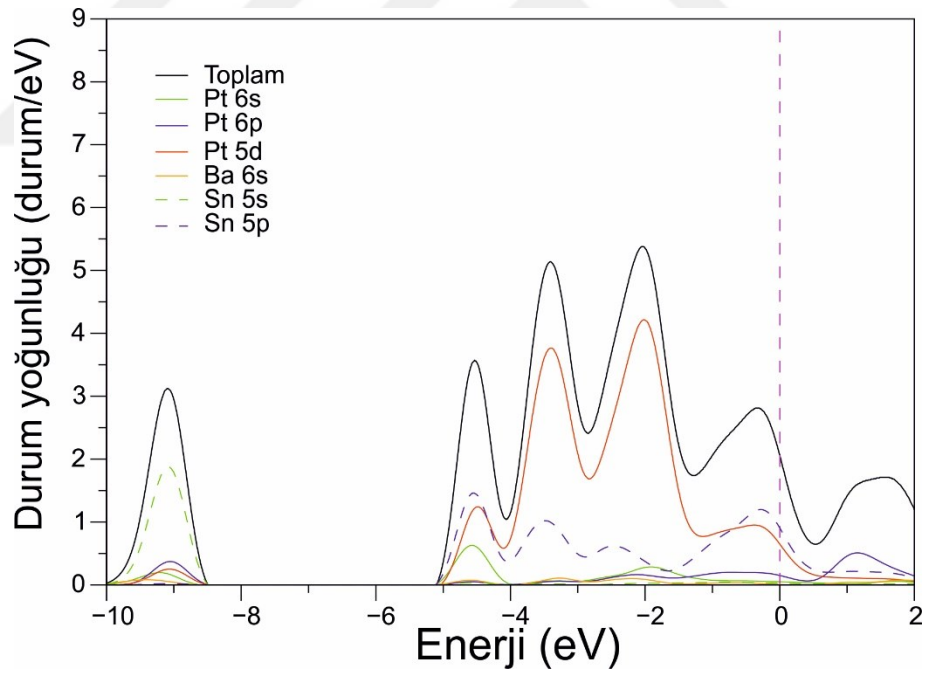
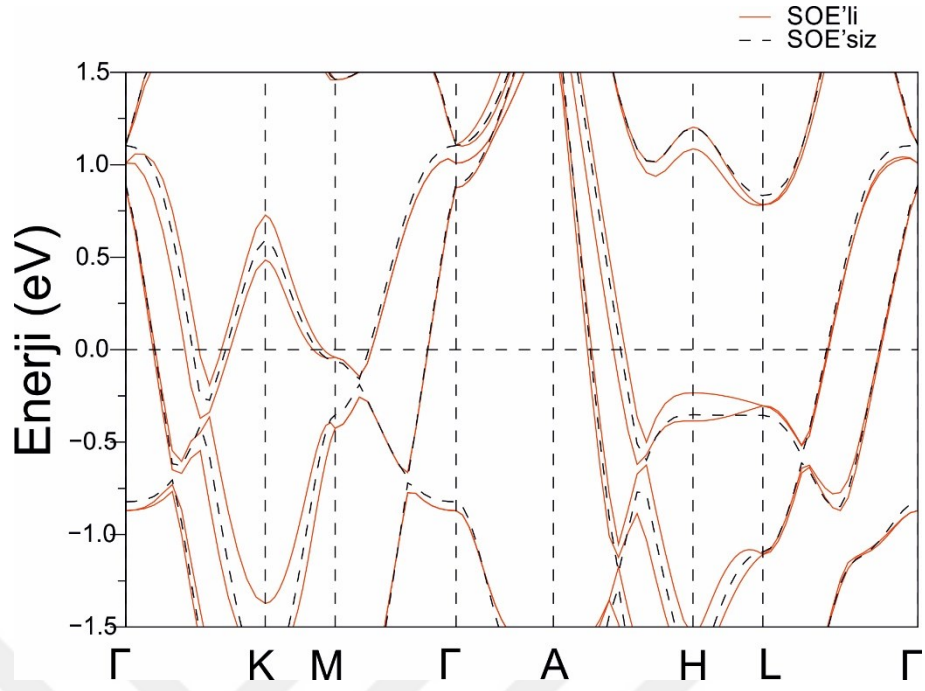
Tablo 7.9. BaPtSb için hesaplanan yapısal parametreler ve mevcut deneysel verilerle kıyaslanması

BaPtSb	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	B(GPa)	B'
Hesaplanan	4,609	4,960	53,0	3,76
Deneysel[312]	4,535	4,884	-	-

7.4.4. Elektronik özellikler

BaPtSb malzemesi için hesaplanmış SOE'li ve SOE'siz elektronik bant yapısı şekil 7.31.'de verilmiştir. Elektronik bant yapısı bileşiğin metalik özelliğini Fermi seviyesini kesen Sb p-kabuğu ve Pt d-kabuğundan kaynaklı bantlar ile göstermektedir. Şekil 7.29.'dan görülebileceği gibi (010) ve (001) yönlerinde simetri kırılmakta olup $\Gamma - M$ ve $\Gamma - A$ yönlerinde elektronik bantlar çift dejenereliklerini korumaktadırlar. Daha önce de belirttiğimiz gibi çift dejenerelik simetrinin kırıldığı yöne dik olan yönlerde ayrışmakta olup ASOE bu yönlerde görülmektedir. Ayrıca $\Gamma - K$, $K - M$ ve $A - H$ yönlerinde yatay ayrışmalar görülmekte, bu da Fermi yüzeylerinde ayrışmalar olduğunu kanıtlamaktadır. Ancak hem yatay hem de düşey ayrışmalar SOE'nin etkili olacağı kadar büyük olmayıp etkinin önemini azaltmaktadır.

Şekil 7.32.'de BaPtSb bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi elektronik DOS grafikleri gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere Ba atomunun DOS özellikleri üzerine herhangi bir etkisi bulunmamaktadır. Buradan da anlaşılabileceği üzere Ba^{+2} durumuna uyarılmış olup tüm elektronlarını $[PtSb]^{-2}$ kısmına vermiştir. Bu bileşik için SOE'li $N(E_F)$ 1,87 durum/eV olarak hesaplanmışken SOE'siz 1,80 durum/eV olarak bulunmuştur. Bu durum SOE'nin bu malzemenin elektronik yapısı için çok önemli olmadığını göstergesidir. $N(E_F)$ için atomlardan gelen katkıların %1 Ba, %47 Pd ve %52 Sn atomundan kaynaklandığı görülmüştür. Özel olarak Sn 5p kabuğundan %51 katkı gelirken Pt 5d kabuğundan %31 katkı gelmektedir. Bu durum BCS teorisine göre süperiletkenliğin temel kaynağının Sn ve Pt atomlarının sırasıyla 5p ve 5d kabuklarından kaynaklandığını göstermektedir.



7.4.5. Titreşim ve elektron-fonon özellikleri

BaPtSb bileşiğinin kübik fazı için alan-merkezi fonon modlarının indirgenemez temsili D_{3h} nokta grubu olarak belirlenmiştir. Buna göre alan-merkezi optik fonon modları;

$$\Gamma(D_{3h}) = 2A_2'' + 2E' \quad (7.4)$$

olup hem A_2'' modu tek dejenere mod olup kızılötesi aktif iken E' modu çift dejenere moddur ve Raman aktiftir. Bu modların SOE'li özvektör gösterimleri, frekansları ve elektron-fonon etkileşim parametreleri Şekil 7.33.'te sunulmuştur. SOE'siz parametreler ise SOE'li parametrelerin yanında parantez içerisinde verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere SOE nedeniyle her ne kadar frekansların değişimi %4 kadar bile olmasa da λ parametrelerinin değişimi %30 civarına kadar çıkmaktadır. λ değerine en büyük katkıyı yapan düşük A_2'' modundaki atomlar simetrinin kırıldığını yönde titreşmektedirler. Bu durum BaNiSn₃-tipi yapıda kristalleşen bileşikler ile ortak bir özellik göstermektedir. Şekil 7.34.'te ise BaPtSb bileşiği için hesaplanmış fonon dağılım eğrileri görülmektedir. Hem SOE'li hem de SOE'siz hesaplamalar bu sistemin dinamik kararlılığını gösterecek şekilde pozitifdir. Fonon dağılım eğrileri iki bölgede incelenebilir; 0,0-3,2 THz aradı düşük frekans bölgesi iken aradaki 1,4 THz'lik boşluktan sonra 4,6-5,4 THz bölgesi yüksek frekans bölgesi olarak adlandırılabilir. Düşük frekans bölgesinde üç akustik ve dört optik mod bulunurken yüksek frekans bölgesinde iki adet optik mod bulunmaktadır. Boyuna akustik mod ile düşük frekanslı optik modların üst üste bindiği şekilden rahatlıkla görülmektedir. Aynı şekilde boyuna akustik mod SOE hesaplamalara dâhil edildiğinde özellikle A-H-L yönünde frekanslarda yüksek miktarda bir yumuşama görülmektedir. Süperiletkenlikte önemli olduğunu düşündüğümüz bu yumuşama daha önce de benzer süperiletkenlerde önemli bir rol oynamıştır [313-315].

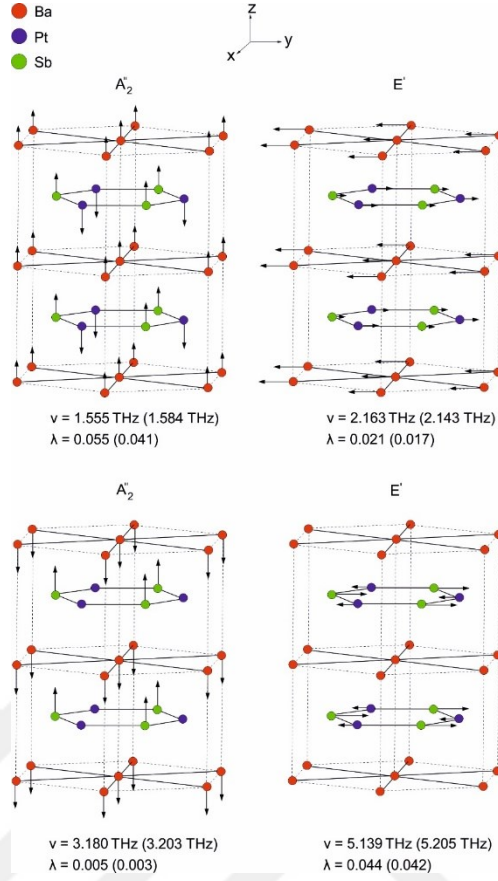
BaPtSb için toplam ve kısmi fonon DOS grafiği Şekil 7.35.'te gösterilmiştir. 1,8 THz frekansının altında Pt atomları baskın katkı oluşturmuşken 1,8-2,5 THz arasında Ba

titreşimlerinden büyük katkı gelmektedir. Yüksek frekans bölgesinde ise en hafif olan Sb atomlarından gelen katkı en büyüktür.

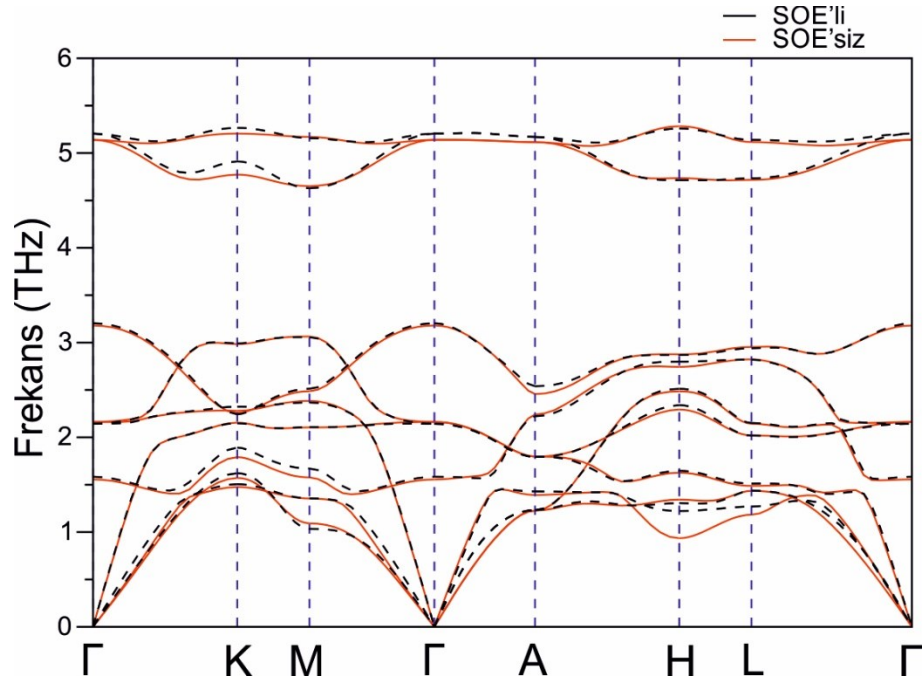
Frekansla birlikte Eliashberg spektral fonksiyonun ve elektron-fonon etkileşim parametresinin nasıl değiştiğini gözlemleyebilmek için Şekil 7.36.'da SOE'li ve SOE'siz olarak hesaplanmış $\alpha^2 F(\omega)$ 'nın ve λ 'nın frekansla değiştiğini gösteren grafik görülebilir. Grafığe göre λ değerine en büyü katkı düşük frekans bölgesinden gelmektedir. Aynı zamanda bu bölgede SOE hesaplamalara dâhil edildiğinde frekanslarda bir yumuşama görülmekte ve λ değeri büyümektedir. BaPtSb bileşiği için hesaplanmış olan bazı süperiletkenlik parametreleri ve daha önceki verilerle kıyaslanması Tablo 7.10.'dan görülebilir. Bu tabloya göre SOE hesaplamalara dâhil edildiğinde hesaplanan T_c değeri ile deneysel T_c değeri SOE'siz olarak hesaplanan değere kıyasla daha iyi uyum göstermektedir.

Tablo 7.10. BaPtSb bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki verilerle kıyaslanması

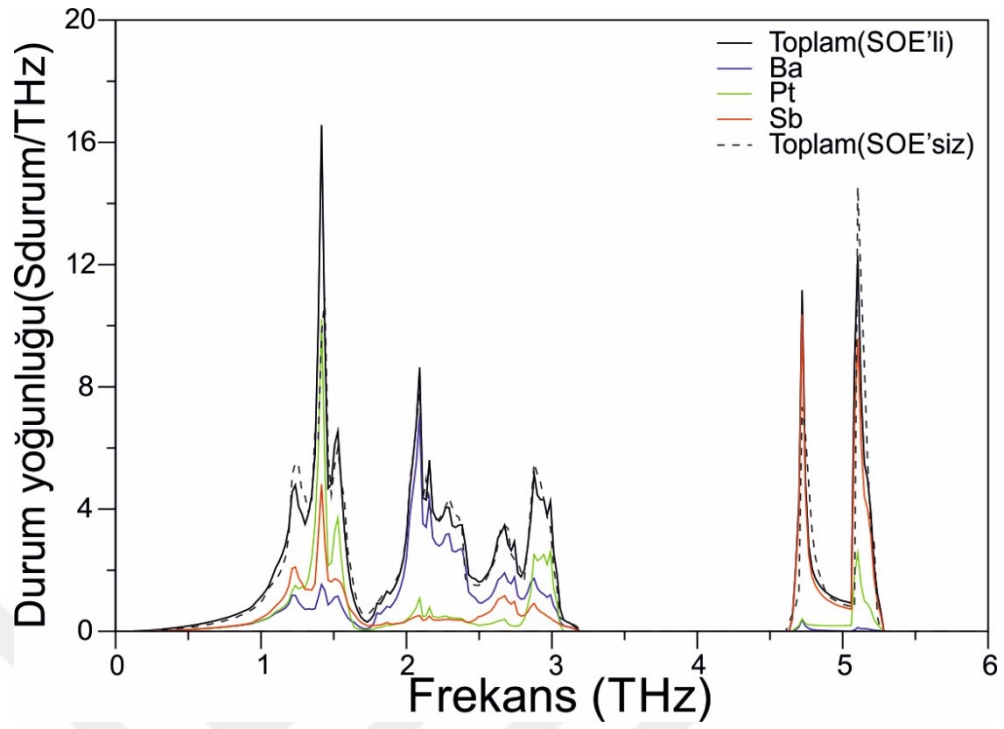
BaPtSb	$N(E_F)(\text{durum/eV})$	λ	$\omega_{ln}(\text{K})$	$\gamma \left(\frac{mJ}{mol.K^2} \right)$	$T_c(\text{K})$
SOE'li	1,87	0,629	80,73	7,16	1,54
SOE'siz	1,80	0,617	82,21	6,83	1,46
Deneysel[311]	-	-	-	6,86	1,64



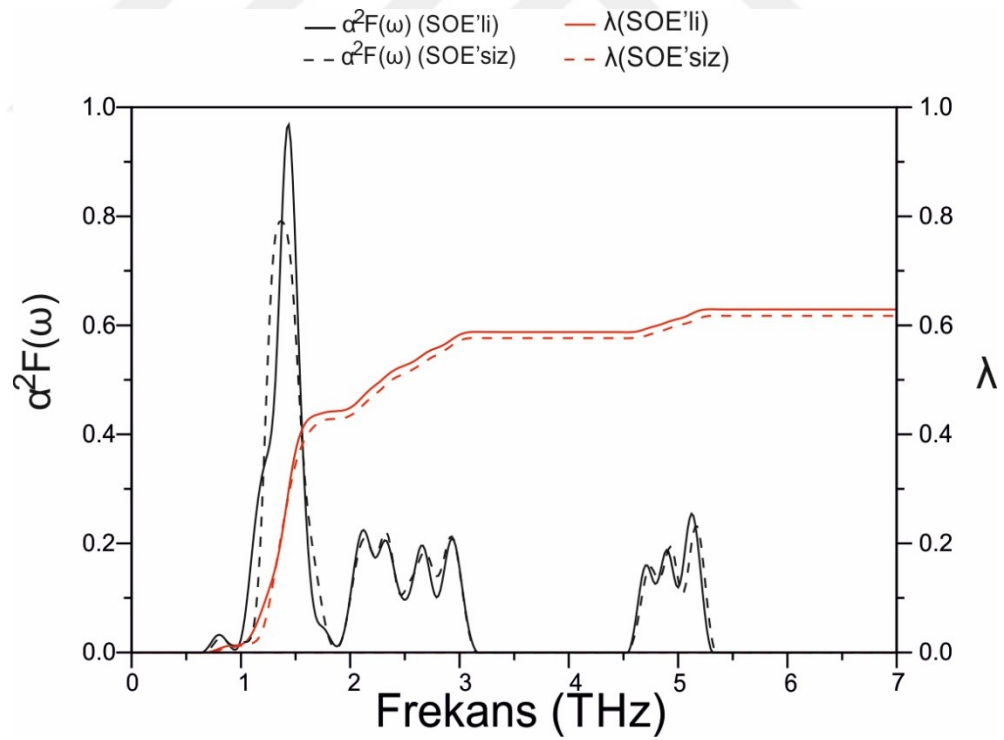
Şekil 7.33. BaPtSb bileşiğinde bazı özel modlar için hesaplanmış özvektörler. Parantez içerisinde yazılı olan sayılar SOE'siz hesaplamaları göstermektedir.



Şekil 7.34. BaPtSb için fonon dağılım eğrileri



Şekil 7.35. BaPtSb için hesaplanmış fonon DOS grafiği



Şekil 7.36. BaPtSb malzemesi için hesaplanmış $\alpha^2F(\omega)$ - λ grafiğinin frekansla değişiminin gösterilmesi

7.5. Sonuç

Bu bölümde farklı yapılara sahip olan LaPt_3Si , IrGe , V_3Si ve BaPtSb bileşiklerinin yapısal, elektronik, titreşim ve süperiletkenlik özellikleri incelendi ve elde edilen veriler sunuldu. Sonuçlar özellikle SOE ile hesaplandığında deneysel veriler ile oldukça uyumludur. NC süperiletkenlerde SOE mutlaka hesaplamalara katılması gereken bir özellik olarak karşımıza çıkmışken fermi enerji seviyesi geçiş metalinin etkisi altında olan bileşiklerde de SOE oldukça büyük değişiklikler oluşturmaktadır.



BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezin kapsamında BaNiSn₃-tipi yapıda(LaPtSi₃, LaPdSi₃, LaRhSi₃, LaIrSi₃, SrPtGe₃ ve CaPtSi₃), Skutterudite kristal yapıda(BaPt₄Ge₁₂, SrPt₄Ge₁₂ ve ThPt₄Ge₁₂), kübik Laves yapıda(CaIr₂ ve CaRh₂), AuCu₃-tipi yapıda(LaIn₃, LaPb₃, LaBi₃, LaSn₃ ve CaSn₃) ve diğer farklı kristal yapılarda(LaPt₃Si, V₃Si, IrGe ve BaPtSb) bileşiklerin fiziksel özellikleri incelenmiş olup sonuçları sunulmuştur. Bu malzemelerden NC yapıda kristalleşen LaPtSi₃, LaPdSi₃, LaRhSi₃, LaIrSi₃, SrPtGe₃, CaPtSi₃, LaPt₃Si ve BaPtSb malzemelerinde SOE'nin özellikle Rashba tipi ASOE'ye neden olması sebebiyle önem arz ettiği bulunmuştur. Bu tarz bileşiklerde kristalin içerisinde simetrinin kırılma eksenine dik yönde meydana gelen gradyan elektrik alan nedeniyle çift dejenere bantlar ayrılmakta ve spin-tekli parite ile spin-üçlü parite aynı anda Fermi seviyesinde mevcut bulunmaktadır. İncelediğimiz bu tarz malzemelerin hepsi spin-tekli paritenin etkisi altında GS göstermektedirler. Bunun nedeni olarak elektronik bant yapılarında meydana gelen yatay ayrışmaların elektron-fonon etkileşimi olmadan Cooper çifti oluşturabilecek kadar büyük olmamasına bağlanabilir. Buna karşılık NC yapıda, özellikle f-kabuğuna sahip süperiletkenlerde bu yatay ayrışma çok büyük olup Cooper çiftleri elektron-fonon etkileşimi olmadan spin-üçlü parite ile oluşabilmektedir.

Tez kapsamında elde ettiğimiz diğer bir sonuç ise Fermi seviyesi geçiş metalinin d-kabuğu etkisi altında olan bileşiklerde SOE oldukça etkili olmakta ve özellikle atom numarası büyüdükçe bu etki de artmaktadır. Tez içerisinde bahsedildiği üzere s- ve p-kabukları SOE'den çok etkilenmese de d- ve f- kabukları SOE'den çok fazla etkilenmektedir. BCS teorisine göre süperiletkenliğe neden olan temel faktör Fermi seviyesi civarındaki serbest elektronlar olduğundan, Fermi seviyesi durum yoğunluğunda d- kabuğunun baskın olduğu bileşiklerde SOE oldukça etkili olmakta ve süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını oldukça değiştirmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Onnes, H.K., Further experiments with liquid helium. Proceedings of the KNAW, 13, 1910-1911, 1911.
- [2] Bardeen, J., Cooper, L. N., Schrieffer, J.R., Microscopic theory of superconductivity [3]. Physical Review, 106, 162-164, 1957.
- [3] J. J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957). Phys. Rev., 108, 1175, 1957.
- [4] Pines, D., Superconductivity in the periodic system. Physical Review, 109, 280, 1958.
- [5] Gaule, G.K., Rules for the occurrence of superconductivity among the elements, alloys, and compounds. ARMY ELECTRONICS RESEARCH AND DEVELOPMENT COMMAND FORT MONMOUTH NJ, 1963.
- [6] Matthias, B., Compton, V.,Corenzwit, E., Some new superconducting compounds. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 19, 130-133, 1961.
- [7] Blaugher, R.,Hulm, J., Superconductivity in the σ and α -Mn structures. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 19, 134-138, 1961.
- [8] Waldram, J., Superconductivity of Metals and Cuprates Institute of Physics Publishing. London, 1996.
- [9] Matthias, B., Chu, C., Corenzwit, E.,Wohlleben, D., Ferromagnetism and superconductivity in uranium compounds. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 64, 459, 1969.
- [10] Steglich, F., Aarts, J., Bredl, C., Lieke, W., Meschede, D., Franz, W.,Schäfer, H., Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu_2Si_2 . Physical Review Letters, 43, 1892, 1979.

- [11] Steglich, F., Stockert, O., Wirth, S., Geibel, C., Yuan, H., Kirchner, S., Si, Q., Routes to heavy-fermion superconductivity. IOP Publishing, Journal of Physics: Conference Series, 449, 012028, 2013.
- [12] Bednorz, J.G., Müller, K.A., Possible high T_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 64, 189-193, 1986.
- [13] Bauer, E., Hilscher, G., Michor, H., Paul, C., Scheidt, E., Gribanov, A., Seropegin, Y., Noël, H., Sigrist, M., Rogl, P., Heavy fermion superconductivity and magnetic order in noncentrosymmetric CePt₃Si. Physical Review Letters, 92, 027003, 2004.
- [14] Mayoh, D., Barker, J., Singh, R., Balakrishnan, G., Paul, D.M., Lees, M., Superconducting and normal-state properties of the noncentrosymmetric superconductor Re₆Zr. Physical Review B, 96, 064521, 2017.
- [15] Singh, D., Barker, J., Thamizhavel, A., Paul, D.M., Hillier, A., Singh, R., Time-reversal symmetry breaking in the noncentrosymmetric superconductor Re₆Hf: Further evidence for unconventional behavior in the α -Mn family of materials. Physical Review B, 96, 180501, 2017.
- [16] Wakatsuki, R., Saito, Y., Hoshino, S., Itahashi, Y.M., Ideue, T., Ezawa, M., Iwasa, Y., Nagaosa, N., Nonreciprocal charge transport in noncentrosymmetric superconductors. Science advances, 3, e1602390, 2017.
- [17] Singh, D., Sajilesh, K., Marik, S., Hillier, A., Singh, R., Superconducting properties of the noncentrosymmetric superconductor TaOs. Superconductor Science and Technology, 30, 125003, 2017.
- [18] Sahakyan, M., Tran, V., Effect of asymmetric spin–orbit coupling on the electronic structure properties of noncentrosymmetric superconductor. Philosophical Magazine, 97, 957-966, 2017.
- [19] Hiroi, Z., Yamaura, J.-i., Kobayashi, T.C., Matsubayashi, Y., Hirai, D., Pyrochlore oxide superconductor Cd₂Re₂O₇ revisited. Journal of the Physical Society of Japan, 87, 024702, 2017.
- [20] Xu, C., Sankar, R., Zhou, W., Li, B., Han, Z., Qian, B., Dai, J., Cui, H., Bangura, A., Chou, F., Topological phase transition under pressure in the topological nodal-line superconductor PbTaSe₂. Physical Review B, 96, 064528, 2017.

- [21] Tran, V., Sahakyan, M., Specific heat, Electrical resistivity and Electronic band structure properties of noncentrosymmetric Th_7Fe_3 superconductor. Scientific Reports, 7, 15769, 2017.
- [22] Ikegaya, S., Asano, Y., Stability of flat zero-energy states at the dirty surface of a nodal superconductor. Physical Review B, 95, 214503, 2017.
- [23] Burset, P., Lu, B., Tamura, S., Tanaka, Y., Current fluctuations in unconventional superconductor junctions with impurity scattering. Physical Review B, 95, 224502, 2017.
- [24] Parab, P., Singh, D., Muthurajan, H., Singh, R.P., Raychaudhuri, P., Bose, S., Multiband Superconductivity in the time reversal symmetry broken superconductor Re_6Zr . arXiv preprint arXiv:1704.06166, 2017.
- [25] Ramakrishnan, S., Joshi, B., Thamizhavel, A., -BiPd : a clean noncentrosymmetric superconductor. Philosophical Magazine, 97, 3460-3476, 2017.
- [26] Wennerdal, N., Eschrig, M., Theory of surface spectroscopy for noncentrosymmetric superconductors. Physical Review B, 95, 024513, 2017.
- [27] Wilson, M., Hallas, A., Cai, Y., Guo, S., Gong, Z., Sankar, R., Chou, F., Uemura, Y., Luke, G., μ SR study of the noncentrosymmetric superconductor PbTaSe_2 . Physical Review B, 95, 224506, 2017.
- [28] Grant, T., Cigarroa, O., Rosa, P., Machado, A., Fisk, Z., Tuning of superconductivity by Ni substitution into noncentrosymmetric $\text{ThCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_2$. Physical Review B, 96, 014507, 2017.
- [29] Tkachov, G., Giant spin splitting and $0-\pi$ Josephson transitions from the Edelstein effect in quantum spin Hall insulators. Physical Review B, 95, 245407, 2017.
- [30] Yu, Y., Xu, Y., Xing, Y., Zhang, J., Ying, T., Hong, X., Wang, M., Zhang, X., Jia, S., Wang, J., Fully gapped superconducting state in Au_2Pb : A natural candidate for topological superconductor. EPL (Europhysics Letters), 116, 67002, 2017.

- [31] Castro, A., Olicón, O., Escamilla, R., Morales, F., Critical temperature and upper critical field of $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ ($x= 0.0, 0.1, 0.2$) superconductors. *Solid State Communications*, 255, 11-14, 2017.
- [32] Rahaman, M.Z., Rahman, M.A., ThCr_2Si_2 -type Ru-based superconductors LaRu_2M_2 ($\text{M}= \text{P}$ and As): An ab-initio investigation. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 2827-2834, 2017.
- [33] Khan, M.A., Graf, D., DiTusa, J., Young, D., Quantum Oscillation in noncentrosymmetric superconductor BiPd . *APS Meeting Abstracts*, 2017.
- [34] Singh, D., Scheurer, M., Hillier, A., Singh, R.P., Time-reversal-symmetry breaking and unconventional pairing in the noncentrosymmetric superconductor La_7Rh_3 probed by μSR . *arXiv preprint arXiv:1802.01533*, 2018.
- [35] Carnicom, E.M., Xie, W., Klimczuk, T., Lin, J., Górnicka, K., Sobczak, Z., Ong, N.P., Cava, R.J., TaRh_2B_2 and NbRh_2B_2 : Superconductors with a chiral noncentrosymmetric crystal structure. *Science advances*, 4, eaar7969, 2018.
- [36] Singh, D., Barker, J., Thamizhavel, A., Hillier, A., Paul, D.M., Singh, R., Superconducting properties and μSR study of the noncentrosymmetric superconductor $\text{Nb}_{0.5}\text{Os}_{0.5}$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30, 075601, 2018.
- [37] Csire, G., Újfalussy, B., Annett, J.F., Nonunitary triplet pairing in the noncentrosymmetric superconductor LaNiC_2 . *The European Physical Journal B*, 91, 217, 2018.
- [38] Barbero, N., Biswas, P.K., Isobe, M., Amato, A., Morenzoni, E., Hillier, A.D., Ott, H.-R., Mesot, J., Shiroka, T., Microscopic investigation of the weakly correlated noncentrosymmetric superconductor SrAuSi_3 . *Physical Review B*, 97, 024501, 2018.
- [39] Singh, D., Biswas, P., Hillier, A., Singh, R., Superconducting properties of the noncentrosymmetric superconductor LaPtGe . *Physical Review B*, 98, 214505, 2018.
- [40] Tran, V.H., Idczak, R., Change of electronic state in the noncentrosymmetric superconductor Th_7Fe_3 . *Superconductor Science and Technology*, 31, 125016, 2018.

- [41] Huang, Q., Le, T., Che, L., Yin, L., Li, J., Yang, J., Fang, M., Lu, X., A single full gap in noncentrosymmetric superconductor Re_6Hf by point-contact spectroscopy. *Materials Research Express*, 6, 016001, 2018.
- [42] Shang, T., Pang, G., Baines, C., Jiang, W.B., Xie, W., Wang, A., Medarde, M., Pomjakushina, E., Shi, M., Mesot, J., Nodeless superconductivity and time-reversal symmetry breaking in the noncentrosymmetric superconductor $\text{Re}_{24}\text{Ti}_5$. *Physical Review B*, 97, 020502, 2018.
- [43] Tokura, Y., Nagaosa, N., Nonreciprocal responses from non-centrosymmetric quantum materials. *Nature communications*, 9, 3740, 2018.
- [44] Yu, J., Liu, C.-X., Singlet-quintet mixing in spin-orbit coupled superconductors with $j = 3/2$ fermions. *Physical Review B*, 98, 104514, 2018.
- [45] Ivanov, A.A., Ivanov, V.G., Menushenkov, A.P., Wilhelm, F., Rogalev, A., Puri, A., Joseph, B., Xu, W., Marcelli, A., Bianconi, A., Local Noncentrosymmetric Structure of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2+x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8-y}$ by X-ray Magnetic Circular Dichroism at Cu K-Edge XANES. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31, 663-670, 2018.
- [46] Palazzese, S., Landaeta, J., Subero, D., Bauer, E., Bonalde, I., Strong antisymmetric spin-orbit coupling and superconducting properties: the case of noncentrosymmetric LaPtSi . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30, 255603, 2018.
- [47] Chao, S.-P., Superconductivity in a Bi/Ni bilayer. *Physical Review B*, 99, 064504, 2019.
- [48] Singh, D., Hillier, A., Singh, R., Type-I superconductivity in noncentrosymmetric superconductor AuBe . *arXiv preprint arXiv:1901.06492*, 2019.
- [49] Shang, T., Ghosh, S., Chang, L.-J., Baines, C., Lee, M., Zhao, J., Verezhak, J., Gawryluk, D., Pomjakushina, E., Shi, M., Time-reversal symmetry breaking and unconventional superconductivity in Zr_3Ir : A new type of noncentrosymmetric superconductor. *arXiv preprint arXiv:1901.01414*, 2019.
- [50] Singh, D., Marik, S., Hillier, A., Singh, R., Superconducting and normal state properties of the noncentrosymmetric superconductor NbOs_2 investigated by muon spin relaxation and rotation. *Physical Review B*, 99, 014516, 2019.

- [51] Shang, T., Gawryluk, D.J., Verezhak, J.A., Pomjakushina, E., Shi, M., Medarde, M., Mesot, J., Shiroka, T., Structure and superconductivity in the binary $\text{Re}_{1-x}\text{Mo}_x$ alloys. *Physical Review Materials*, 3, 024801, 2019.
- [52] Parab, P., Singh, D., Haram, S., Singh, R., Bose, S., Point contact Andreev reflection studies of a non-centro symmetric superconductor Re_6Zr . *Scientific reports*, 9, 2498, 2019.
- [53] Sundar, S., Salem-Sugui Jr, S., Chattopadhyay, M.K., Roy, S., Chandra, L.S., Cohen, L.F., Ghivelder, L., Study of $\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.82}$ non-centrosymmetric superconductor in the normal and superconducting states. *Superconductor Science and Technology*, 2019.
- [54] He, W.-Y., Law, K., General Symmetry Analysis of Magnetoelectric Effect in Noncentrosymmetric Superconductors and Applications in Transition Metal Dichalcogenides. *arXiv preprint arXiv:1902.02514*, 2019.
- [55] Khan, M.A., Graf, D., Vekhter, I., Browne, D., DiTusa, J., Phelan, W.A., Young, D., Quantum oscillations and a nontrivial Berry phase in the noncentrosymmetric topological superconductor candidate BiPd . *Physical Review B*, 99, 020507, 2019.
- [56] Abud, F., Torikachvili, M., Valles, J., Jardim, R., Non-centrosymmetric superconductivity in Re-based solid solutions. *Bulletin of the American Physical Society*, 2019.
- [57] Haque, E., Hossain, M.A., First-principles investigation of elastic, transport, electronic and superconducting properties of noncentrosymmetric Re_6X ($\text{X} = \text{Zr}, \text{Hf}$). *Computational Condensed Matter*, e00370, 2019.
- [58] Iguchi, Y., Zhang, I., Bauer, E., Ronning, F., Moler, K., Study of chiral d-wave superconductor candidate URu_2Si_2 by using scanning SQUID microscopy. *Bulletin of the American Physical Society*, 2019.
- [59] Narayan, V., Verpoort, P., Dann, J., Backes, D., Ford, C., Lanius, M., Jalil, A., Schüffegen, P., Mussler, G., Conduit, G., Long-lived non-equilibrium superconductivity in a non-centrosymmetric Rashba semiconductor. *arXiv preprint arXiv:1902.04675*, 2019.
- [60] Isobe, M., Kimoto, K., Arai, M., Takayama-Muromachi, E., Superconductivity in BaIrSi_2 : A 5 d electron system with a noncentrosymmetric crystal structure. *Physical Review B*, 99, 054514, 2019.

- [61] Kanta, H., He, J., Hamamoto, K., Nagaosa, N., Magnetization and spin current in non-centrosymmetric superconductors with Rashba spin-orbit interaction. Bulletin of the American Physical Society, 2019.
- [62] Ou, Y., Liao, J., Ozsoy-Keskinbora, C., Kraemer, S., Bell, D., Shi, X., Moodera, J., Occurrence of Non-Centrosymmetric Superconductivity by Tuning the Antisymmetric Spin-orbital Coupling in $\text{La}(\text{Pt}_x\text{Si}_{1-x})_2$ Thin Films. Bulletin of the American Physical Society, 2019.
- [63] Chuang, T.-M., Guan, S.-Y., Chen, P.-J., Chu, M.-W., Sankar, R., Chou, F., Jeng, H.-T., Chang, C.-S., Termination-dependent Superconducting Topological Surface States in Non-centrosymmetric PbTaSe_2 . Bulletin of the American Physical Society, 2019.
- [64] Wang, H., Guo, J., Bauer, E.D., Sidorov, V.A., Zhao, H., Zhang, J., Zhou, Y., Wang, Z., Cai, S., Yang, K., Anomalous connection between antiferromagnetic and superconducting phases in the pressurized noncentrosymmetric heavy-fermion compound CeRhGe_3 . Physical Review B, 99, 024504, 2019.
- [65] Wang, M., Zeng, S., Zhu, B., Wang, D., Lin, D., Ren, Y., Tang, L., Tang, K., Influence of Pb doping on superconductivity of α -BiPd and β -Bi₂Pd alloys. Materials Research Bulletin, 112, 384-389, 2019.
- [66] Peets, D.C., Cheng, E., Ying, T., Kriener, M., Shen, X., Li, S., Feng, D., Type-I superconductivity in Al_6Re . arXiv preprint arXiv:1903.02301, 2019.
- [67] Liu, J., Chan, C.F., Gong, M., Majorana fermions in semiconducting nanowire and Fulde-Ferrell superconductor hybrid structures. Frontiers of Physics, 14, 13609, 2019.
- [68] Allamsetty, A., Procedural Determination of Novel Stoichiometric Topological Superconductors through Surface and Pressure Effects. Bulletin of the American Physical Society, 2019.
- [69] Beare, J., Nugent, M., Wilson, M., Cai, Y., Munsie, T., Amon, A., Leithe-Jasper, A., Gong, Z., Guo, S., Guguchia, Z., μSR and Magnetometry Study of the Type-I Superconductor BeAu . arXiv preprint arXiv:1902.00073, 2019.
- [70] Kimura, N., Orbital Crossing with Spin Flip Found in noncentrosymmetric Metals. AAPS Bulletin, 29, 2019.

- [71] Möckli, D., Khodas, M., Yanase, Y., Sigrist, M., Rashba and Ising superconductors. Bulletin of the American Physical Society, 2019.
- [72] Liao, J., Ou, Y., Moodera, J., Shi, X., Signatures of two-gap superconductivity in epitaxial $\text{La}(\text{Pt}_x\text{Si}_{1-x})_2$ films. Bulletin of the American Physical Society, 2019.
- [73] Suzuki, K., Usui, H., Kuroki, K., Nomoto, T., Hattori, K., Ikeda, H., Electronic Structure and Superconducting Gap Structure in BiS_2 -based Layered Superconductors. Journal of the Physical Society of Japan, 88, 041008, 2019.
- [74] Lindquist, A., Kee, H.-Y., Superconducting pairing transition tuned by structural distortions in strong spin-orbit coupled systems. Bulletin of the American Physical Society, 2019.
- [75] Bertrand, D., A relativistic BCS theory of superconductivity. Universite Catholique de Louvain PhD thesis, available at <http://cp3.irmp.ucl.ac.be/upload/theses/phd/bertrand.pdf>, 2005.
- [76] Meissner, W., Ochsenfeld, R., Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. Die Naturwissenschaften, 21, 787-788, 1933.
- [77] 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.
- [78] Timm, C., Theory of superconductivity. Institute of theoretical Physics Dresden, 2012.
- [79] Kittel, C., 'Katı Hal Fiziğine Giriş', Çev: Öngüt, G., Öngüt, D., Sekizinci baskıdan çeviri. Palme Yayınları, 1-22, 2014.
- [80] Landau, L.D., Ginzburg, V., On the theory of superconductivity. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 20, 1064, 1950.
- [81] Smidman, M., Superconducting and magnetic properties of non-centrosymmetric systems. University of Warwick, 2014.

- [82] Aperis, A., Maldonado, P., Oppeneer, P.M., Ab initio theory of magnetic-field-induced odd-frequency two-band superconductivity in MgB₂. *Physical Review B*, 92, 054516, 2015.
- [83] Bekaert, J., Vercauteren, S., Aperis, A., Komendova, L., Prozorov, R., Partoens, B., Milošević, M., Anisotropic type-I superconductivity and anomalous superfluid density in OsB₂. *Physical Review B*, 94, 144506, 2016.
- [84] Bekaert, J., Aperis, A., Partoens, B., Oppeneer, P.M., Milošević, M.V., Advanced first-principles theory of superconductivity including both lattice vibrations and spin fluctuations: The case of FeB₄. *Physical Review B*, 97, 014503, 2018.
- [85] McMillan, W., Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Physical Review*, 167, 331, 1968.
- [86] Allen, P.B., Neutron spectroscopy of superconductors. *Physical Review B*, 6, 2577, 1972.
- [87] Allen, P.B., Dynes, R., Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Physical Review B*, 12, 905, 1975.
- [88] Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev B*, 136, 864-871, 1964.
- [89] Kohn, W., Sham, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140, A1133, 1965.
- [90] Parr, R.G., Yang, W., Density-functional theory of the electronic structure of molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, 46, 701-728, 1995.
- [91] Gross, E.K., Dreizler, R.M., Density functional theory. Vol. 337. Springer Science & Business Media, 2013.
- [92] Thomas, L.H., The calculation of atomic fields. *Cambridge University Press, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 542-548, 1927.
- [93] Fermi, E., Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, 5, 1927.

- [94] Perdew, J., JP Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981). Phys. Rev. B, 23, 5048, 1981.
- [95] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 77, 3865, 1996.
- [96] Becke, A.D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical review A, 38, 3098, 1988.
- [97] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Physical review B, 37, 785, 1988.
- [98] Srivastava, G.P., The Physics of Phonons. Adam Hilger, Bristol, 1990.
- [99] Pyykko, P., Relativistic effects in structural chemistry. Chemical Reviews, 88, 563-594, 1988.
- [100] Bransden, B., Joachain, C., Physics of atoms and molecules, chapitre 11, 15. Prentice Hall, Harlow, GB, 2003.
- [101] Dal Corso, A., Conte, A.M., Spin-orbit coupling with ultrasoft pseudopotentials: Application to Au and Pt. Physical Review B, 71, 115106, 2005.
- [102] Murnaghan, F., The compressibility of media under extreme pressures. Proceedings of the National Academy of Sciences, 30, 244-247, 1944.
- [103] Pfleiderer, C., Superconducting phases of f-electron compounds. Reviews of Modern Physics, 81, 1551, 2009.
- [104] Bauer, E., Khan, R., Michor, H., Royanian, E., Grytsiv, A., Melnychenko-Koblyuk, N., Rogl, P., Reith, D., Podloucky, R., Scheidt, E.-W., BaPtSi₃: A noncentrosymmetric BCS-like superconductor. Physical Review B, 80, 064504, 2009.

- [105] Eguchi, G., Peets, D., Kriener, M., Maeno, Y., Nishibori, E., Kumazawa, Y., Banno, K., Maki, S., Sawa, H., Crystallographic and superconducting properties of the fully gapped noncentrosymmetric 5d-electron superconductors CaMSi_3 (M= Ir, Pt). *Physical Review B*, 83, 024512, 2011.
- [106] Eguchi, G., Peets, D., Kriener, M., Maki, S., Nishibori, E., Sawa, H., Maeno, Y., Superconducting properties of noncentrosymmetric CaIrSi_3 . *Physica C: Superconductivity and its applications*, 470, S762-S763, 2010.
- [107] Eguchi, G., Wadati, H., Sugiyama, T., Ikenaga, E., Yonezawa, S., Maeno, Y., Large spin-orbit splitting and weakly anisotropic superconductivity revealed with single-crystalline noncentrosymmetric CaIrSi_3 . *Physical Review B*, 86, 184510, 2012.
- [108] Singh, R., Hillier, A., Chowdhury, D., Barker, J., Paul, D.M., Lees, M.R., Balakrishnan, G., Probing the superconducting ground state of the noncentrosymmetric superconductors CaTSi_3 (T= Ir, Pt) using muon-spin relaxation and rotation. *Physical Review B*, 90, 104504, 2014.
- [109] Isobe, M., Yoshida, H., Kimoto, K., Arai, M., Takayama-Muromachi, E., SrAuSi_3 : A noncentrosymmetric superconductor. *Chemistry of Materials*, 26, 2155-2165, 2014.
- [110] Kumar, N., Dhar, S., Thamizhavel, A., Bonville, P., Manfrinetti, P., Magnetic properties of EuPtSi_3 single crystals. *Physical Review B*, 81, 144414, 2010.
- [111] Smidman, M., Hillier, A.D., Adroja, D., Lees, M.R., Anand, V., Singh, R., Smith, R., Paul, D., Balakrishnan, G., Investigations of the superconducting states of noncentrosymmetric LaPdSi_3 and LaPtSi_3 . *Physical Review B*, 89, 094509, 2014.
- [112] Lejay, P., Higashi, I., Chevalier, B., Etourneau, J., Hagenmuller, P., Crystal structure of new superconducting materials LaIrSi_3 and LaRhSi_3 . Structural relation between LaRh_2Si_2 , $\text{La}_2\text{Rh}_3\text{Si}_5$ and LaRhSi_3 . *Materials Research Bulletin*, 19, 115-123, 1984.
- [113] Balster, H., Wittig, J., Pressure-induced lattice instability in fcc lanthanum at low temperature. *Journal of Low Temperature Physics*, 21, 377-414, 1975.
- [114] Johnson, D., Finnemore, D., Law of Corresponding States for fcc and d-hcp La. *Physical Review*, 158, 376, 1967.

- [115] Kitagawa, J., Muro, Y., Takeda, N., Ishikawa, M., Low-temperature magnetic properties of several compounds in Ce-Pd-X (X= Si, Ge and Al) ternary systems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66, 2163-2174, 1997.
- [116] Okuda, Y., Miyauchi, Y., Ida, Y., Takeda, Y., Tonohiro, C., Oduchi, Y., Yamada, T., Duc Dung, N., D. Matsuda, T., Haga, Y., Magnetic and superconducting properties of LaIrSi₃ and CeIrSi₃ with the non-centrosymmetric crystal structure. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76, 044708, 2007.
- [117] Terashima, T., Kimata, M., Uji, S., Sugawara, T., Kimura, N., Aoki, H., Harima, H., Fermi surface in LaRhSi₃ and CeRhSi₃. *Physical Review B*, 78, 205107, 2008.
- [118] Anand, V., Hillier, A., Adroja, D., Strydom, A., Michor, H., McEwen, K., Rainford, B., Specific heat and μ SR study on the noncentrosymmetric superconductor LaRhSi₃. *Physical Review B*, 83, 064522, 2011.
- [119] Anand, V., Britz, D., Bhattacharyya, A., Adroja, D., Hillier, A., Strydom, A., Kockelmann, W., Rainford, B., McEwen, K., Physical properties of noncentrosymmetric superconductor LaIrSi₃: A μ SR study. *Physical Review B*, 90, 014513, 2014.
- [120] Bannikov, V., Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., Structural and electronic properties and the fermi surface of the new non-centrosymmetric superconductors: 3.6 K CaIrSi₃ and 2.3 K CaPtSi₃. *JETP letters*, 92, 343-347, 2010.
- [121] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21, 395502, 2009.
- [122] Giannozzi, P., P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, MB Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, AD Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, RAD Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, NL Nguyen, H.-V. Nguyen, AO de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, AP Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni, *J. Phys.: Condens. Matter* 29, 465901 (2017). *J. Phys.: Condens. Matter*, 29, 465901, 2017.

- [123] Perdew, J., JP Perdew, A. Ruzsinszky, GI Csonka, OA Vydrov, GE Scuseria, LA Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008). Phys. Rev. Lett., 100, 136406, 2008.
- [124] Monkhorst, H.J., Pack, J.D., Special points for Brillouin-zone integrations. Physical review B, 13, 5188, 1976.
- [125] Migdal, A., Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. Sov. Phys. JETP, 7, 996-1001, 1958.
- [126] Eliashberg, G., Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. Sov. Phys.-JETP (Engl. Transl.);(United States), 11, 1960.
- [127] Fujii, H., Sato, A., BaNiSn₃-type ternary germanides SrMGe₃ (M = Ir; Pd and Pt). Journal of Alloys and Compounds, 508, 338-341, 2010.
- [128] Winiarski, M., Samsel-Czekala, M., Electronic structure of non-centrosymmetric superconductor LaPdSi₃ and its reference compound LaPdGe₃. Intermetallics, 56, 44-47, 2015.
- [129] Miliyanchuk, K., Kneidinger, F., Blaas-Schenner, C., Reith, D., Podloucky, R., Rogl, P., Khan, T., Salamakha, L., Hilscher, G., Michor, H., Platinum metal silicides and germanides: superconductivity in non-centrosymmetric intermetallics. IOP Publishing, Journal of Physics: Conference Series, 273, 012078, 2011.
- [130] Kaczowski, J., Jezierski, A., First-principle study on electronic and structural properties of newly discovered superconductors: CaIrSi₃ and CaPtSi₃. Journal of Alloys and Compounds, 509, 6142-6145, 2011.
- [131] Anand, V.K., Britz, D., Bhattacharyya, A., Adroja, D., Hillier, A., Strydom, A., Kockelmann, W., Rainford, B., McEwen, K.A., Physical properties of noncentrosymmetric superconductor LaIrSi₃: A μ SR study. Physical Review B, 90, 014513, 2014.
- [132] Smidman, M., Hillier, A., Adroja, D., Lees, M., Anand, V.K., Singh, R., Smith, R., Paul, D., Balakrishnan, G., Investigations of the superconducting states of noncentrosymmetric LaPdSi₃ and LaPtSi₃. Physical Review B, 89, 094509, 2014.

- [133] Kneidinger, F., Salamakha, L., Bauer, E., Zeiringer, I., Rogl, P., Blaas-Schenner, C., Reith, D., Podloucky, R., Superconductivity in noncentrosymmetric BaAl₄ derived structures. *Physical Review B*, 90, 024504, 2014.
- [134] Jeitschko, W., W. Jeitschko and D. Braun, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 33, 3401 (1977). *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 33, 3401, 1977.
- [135] Braun, D., Jeitschko, W., Preparation and structural investigations of antimonides with the LaFe₄P₁₂ structure. *Journal of the Less Common Metals*, 72, 147-156, 1980.
- [136] Braun, D., DJ Braun and W. Jeitschko, *J. Less-Common Met.* 76, 33 (1980). *J. Less-Common Met.*, 76, 33, 1980.
- [137] Braun, D.J., Jeitschko, W., Ternary arsenides with LaFe₄P₁₂-type structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 32, 357-363, 1980.
- [138] Meisner, G., Morelli, D., Hu, S., Yang, J., Uher, C., Structure and lattice thermal conductivity of fractionally filled skutterudites: Solid solutions of fully filled and unfilled end members. *Physical Review Letters*, 80, 3551, 1998.
- [139] Kawaji, H., Horie, H.-o., Yamanaka, S., Ishikawa, M., Superconductivity in the Silicon Clathrate Compound (Na, Ba)_xSi₄₆. *Physical review letters*, 74, 1427, 1995.
- [140] Nolas, G., Morelli, D., Tritt, T.M., Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications. *Annual Review of Materials Science*, 29, 89-116, 1999.
- [141] Uher, C., Skutterudites: Prospective novel thermoelectrics. *Semiconductors and semimetals*. Vol. 69. Elsevier, 139-253, 2001.
- [142] Bauer, E., Frederick, N., Ho, P.-C., Zapf, V., Maple, M., Superconductivity and heavy fermion behavior in PrOs₄Sb₁₂. *Physical Review B*, 65, 100506, 2002.
- [143] Sales, B.C., Filled skutterudites. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 33, 1-34, 2003.

- [144] Tanigaki, K., Shimizu, T., Itoh, K., Teraoka, J., Moritomo, Y., Yamanaka, S., Mechanism of superconductivity in the polyhedral-network compound $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$. *Nature Materials*, 2, 653, 2003.
- [145] Sales, B., Mandrus, D., Williams, R.K., Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials. *Science*, 272, 1325-1328, 1996.
- [146] Sales, B., Mandrus, D., Chakoumakos, B., Keppens, V., Thompson, J., Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses. *Physical Review B*, 56, 15081, 1997.
- [147] Keppens, V., Mandrus, D., Sales, B., Chakoumakos, B., Dai, P., Coldea, R., Maple, M., Gajewski, D., Freeman, E., Bennington, S., Localized vibrational modes in metallic solids. *Nature*, 395, 876, 1998.
- [148] Long, G.J., Hautot, D., Grandjean, F., Morelli, D.T., Meisner, G.P., Mössbauer effect study of filled antimonide skutterudites. *Physical Review B*, 60, 7410, 1999.
- [149] Long, G.J., Hermann, R.P., Grandjean, F., Alp, E.E., Sturhahn, W., Johnson, C.E., Brown, D.E., Leupold, O., Ruffer, R., Strongly decoupled europium and iron vibrational modes in filled skutterudites. *Physical Review B*, 71, 140302, 2005.
- [150] Sergueev, I., Glazyrin, K., Kantor, I., McGuire, M.A., Chumakov, A., Klobes, B., Sales, B.C., Hermann, R.P., Quenching rattling modes in skutterudites with pressure. *Physical Review B*, 91, 224304, 2015.
- [151] Bauer, E., Chen, X.-Q., Rogl, P., Hilscher, G., Michor, H., Royanian, E., Podloucky, R., Giester, G., Sologub, O., Gonçalves, A., Superconductivity and spin fluctuations in $\{\text{Th}, \text{U}\}$ $\text{Pt}_4\text{Ge}_{12}$ skutterudites. *Physical Review B*, 78, 064516, 2008.
- [152] Gumeniuk, R., Schnelle, W., Rosner, H., Nicklas, M., Leithe-Jasper, A., Grin, Y., Superconductivity in the Platinum Germanides $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$ (M = Rare-Earth or Alkaline-Earth Metal) with Filled Skutterudite Structure. *Physical review letters*, 100, 017002, 2008.
- [153] Toda, M., Sugawara, H., Magishi, K.-i., Saito, T., Koyama, K., Aoki, Y., Sato, H., Electrical, Magnetic and NMR Studies of Ge-Based Filled Skutterudites $\text{R Pt}_4\text{Ge}_{12}$ (R = La, Ce, Pr, Nd). *Journal of the Physical Society of Japan*, 77, 124702, 2008.

- [154] Maisuradze, A., Nicklas, M., Gumeniuk, R., Baines, C., Schnelle, W., Rosner, H., Leithe-Jasper, A., Grin, Y., Khasanov, R., Superfluid density and energy gap function of superconducting $\text{PrPt}_4\text{Ge}_{12}$. *Phys. Rev. Letters*, 103, 147002, 2009.
- [155] Kanetake, F., Mukuda, H., Kitaoka, Y., Sugawara, H., Magishi, K., Itoh, K.M., Haller, E., Superconducting state of filled-skutterudite $\text{RPt}_4\text{Ge}_{12}$ (R= La, Pr): ^{73}Ge -NQR studies. *Physica C: Superconductivity and its applications*, 470, S703-S704, 2010.
- [156] Gumeniuk, R., Borrmann, H., Ormeci, A., Rosner, H., Schnelle, W., Nicklas, M., Grin, Y., Leithe-Jasper, A., Filled platinum germanium skutterudites $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$ (M= Sr, Ba, La—Nd, Sm, Eu): crystal structure and chemical bonding. *Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials*, 225, 531-543, 2010.
- [157] Maisuradze, A., Schnelle, W., Khasanov, R., Gumeniuk, R., Nicklas, M., Rosner, H., Leithe-Jasper, A., Grin, Y., Amato, A., Thalmeier, P., Evidence for time-reversal symmetry breaking in superconducting $\text{PrPt}_4\text{Ge}_{12}$. *Physical Review B*, 82, 024524, 2010.
- [158] Magishi, K., Sugawara, H., Ohta, N., Saito, T., Koyama, K., NMR study of filled skutterudite superconductors $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$ (M= Sr, Ba). *Physica C: Superconductivity and its applications*, 470, S552-S553, 2010.
- [159] Bauer, E., Grytsiv, A., Chen, X.-Q., Melnychenko-Koblyuk, N., Hilscher, G., Kaldarar, H., Michor, H., Royanian, E., Giester, G., Rotter, M., Superconductivity in novel ge-based skutterudites: {Sr, Ba} $\text{Pt}_4\text{Ge}_{12}$. *Physical review letters*, 99, 217001, 2007.
- [160] Grytsiv, A., Chen, X.-Q., Melnychenko-Koblyuk, N., Rogl, P., Bauer, E., Hilscher, G., Kaldarar, H., Michor, H., Royanian, E., Podloucky, R., Superconductivity and Magnetism in $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$, M= Ca, Ba, Sr, Eu. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77, 121-127, 2008.
- [161] Chandra, L.S., Chattopadhyay, M., Roy, S., Evidence for two superconducting gaps in the unconventional superconductor $\text{PrPt}_4\text{Ge}_{12}$. *Philosophical Magazine*, 92, 3866-3881, 2012.

- [162] Nakamura, Y., Okazaki, H., Yoshida, R., Wakita, T., Takeya, H., Hirata, K., Hirai, M., Muraoka, Y., Yokoya, T., Comparative photoemission studies on the superconducting gap of the filled skutterudite superconductors LaPt 4 Ge 12 and PrPt 4 Ge 12. *Physical Review B*, 86, 014521, 2012.
- [163] Zhang, J., Chen, Y., Jiao, L., Gumeniuk, R., Nicklas, M., Chen, Y., Yang, L., Fu, B., Schnelle, W., Rosner, H., Multiband superconductivity in PrPt 4 Ge 12 single crystals. *Physical Review B*, 87, 064502, 2013.
- [164] Jeon, I., I. Jeon, K. Huang, D. Yazici, N. Kanchanavatee, BD White, P.-C. Ho, S. Jang, N. Pouse, and MB Maple, *Phys. Rev. B* 93, 104507 (2016). *Phys. Rev. B*, 93, 104507, 2016.
- [165] Tutuncu, H.M., Uzunok, H.Y., Karaca, E., Srivastava, G.P., Ozer, S., Ugur, S., Ab initio investigation of BCS-type superconductivity in LuNi₂B₂C-type superconductors. *Physical Review B*, 92, 054510 2015.
- [166] Kaczorowski, D., Tran, V., Superconductivity in the actinoid-bearing filled skutterudite Th Pt 4 Ge 12. *Physical Review B*, 77, 180504, 2008.
- [167] Chen, M.-X., First-principles modeling of thermoelectric materials. *uniwien*, 2012.
- [168] Gumeniuk, R., Rosner, H., Schnelle, W., Nicklas, M., Leithe-Jasper, A., Grin, Y., Optimization of the superconducting transition temperature of the filled skutterudite BaPt 4 Ge 12 by gold substitution. *Physical Review B*, 78, 052504, 2008.
- [169] Moffett, M.B., Clark, A.E., Wun-Fogle, M., Linberg, J., Teter, J.P., McLaughlin, E.A., Characterization of Terfenol-D for magnetostrictive transducers. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 89, 1448-1455, 1991.
- [170] Mohan, C.V., Detailed magnetostriction and magnetomechanical studies on aluminium substituted Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe₂ alloy. *Journal of alloys and compounds*, 238, 86-89, 1996.
- [171] Wu, Z., Saini, N., Agrestini, S., Di Castro, D., Bianconi, A., Marcelli, A., Battisti, M., Gozzi, D., Balducci, G., Ru K-edge absorption study on the La_{1-x}Ce_xRu₂ system. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12, 6971, 2000.

- [172] Uchida, H., Matsumura, Y., Uchida, H., Kaneko, H., Progress in thin films of giant magnetostrictive alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, 239, 540-545, 2002.
- [173] Chen, X.-Q., Wolf, W., Podloucky, R., Rogl, P., Marsman, M., Ab initio study of ground-state properties of the Laves-phase compound Zr Mn_2 . *Physical Review B*, 72, 054440, 2005.
- [174] Chen, X.-Q., Wolf, W., Podloucky, R., Rogl, P., Ab initio study of structural, magnetic, vibrational, and thermodynamic properties of the Laves-phase compound Hf Mn_2 . *Physical Review B*, 76, 014424, 2007.
- [175] Singh, N.K., Suresh, K., Nigam, A., Malik, S., Coelho, A., Gama, S., Itinerant electron metamagnetism and magnetocaloric effect in RCo_2 -based Laves phase compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 317, 68-79, 2007.
- [176] Shabara, R.M., Aly, S.H., A first-principles study of elastic, magnetic, and structural properties of PrX_2 ($\text{X} = \text{Fe, Mn, Co}$) compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 423, 447-452, 2017.
- [177] Hong, S., Fu, C., Hydrogen in Laves phase Zr X_2 ($\text{X} = \text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) compounds: Binding energies and electronic and magnetic structure. *Physical Review B*, 66, 094109, 2002.
- [178] Nagasako, N., Fukumoto, A., Miwa, K., First-principles calculations of C 14-type Laves phase Ti-Mn hydrides. *Physical Review B*, 66, 155106, 2002.
- [179] Skripov, A., Udovic, T., Rush, J., Hydrogen jump diffusion in C14-type $\text{Zr Mn}_2\text{H}_3$: Quasielastic neutron scattering study. *Physical Review B*, 76, 104305, 2007.
- [180] Von Keitz, A., Sauthoff, G., Laves phases for high temperatures—Part II: Stability and mechanical properties. *Intermetallics*, 10, 497-510, 2002.
- [181] Thoma, D.J., Nibur, K., Chen, K.C., Cooley, J., Dauelsberg, L., Hults, W., Kotula, P.G., The effect of alloying on the properties of $(\text{Nb, Ti})\text{Cr}_2\text{C}_{15}$ Laves phases. *Materials Science and Engineering: A*, 329, 408-415, 2002.

- [182] Liu, J., Ren, W., Zhang, Z., Li, D., Li, J., Zhao, X., Liu, W., Or, S., Spin configuration and magnetostrictive properties of Laves compounds $\text{Tb}_x\text{Dy}_{0.7-x}\text{Pr}_{0.3}(\text{Fe}_{0.9}\text{B}_{0.1})_{1.93}$ ($0.10 \leq x \leq 0.28$). *Journal of applied physics*, 100, 023904, 2006.
- [183] Nie, X., Lu, S., Wang, K., Effect of mechanical alloying on the structure and properties of NbCr_2 Laves phase fabricated by hot pressing. *Powder Technology*, 184, 333-336, 2008.
- [184] Turba, K., Málek, P., Cieslar, M., Superplasticity in an Al–Mg–Zr–Sc alloy produced by equal-channel angular pressing. *Materials Science and Engineering: A*, 462, 91-94, 2007.
- [185] Kumar, A., Mukhopadhyay, A., Prasad, K., Superplastic behaviour of Al–Zn–Mg–Cu–Zr alloy AA7010 containing Sc. *Materials Science and Engineering: A*, 527, 854-857, 2010.
- [186] Ormeci, A., Chu, F., Wills, J.M., Mitchell, T., Albers, R., Thoma, D., Chen, S., Total-energy study of electronic structure and mechanical behavior of C15 Laves phase compounds: NbCr_2 and HfV_2 . *Physical Review B*, 54, 12753, 1996.
- [187] Wood, E.A., Compton, V.B., Laves-phase compounds of alkaline earths and noble metals. *Acta Crystallographica*, 11, 429-433, 1958.
- [188] Compton, V.B., Matthias, B.T., Laves phase compounds of rare earths and hafnium with noble metals. *Acta Crystallographica*, 12, 651-654, 1959.
- [189] Matthias, B.T., Geballe, T.H., Compton, V.B., Superconductivity. *Reviews of Modern Physics*, 35, 1, 1963.
- [190] Smith, T., Luo, H., Superconductivity of lanthanum and lanthanum compounds at zero and high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 28, 569-576, 1967.
- [191] Cannon, J.F., Robertson, D.L., Hall, H.T., Lawson, A., Effect of High Pressure on the Crystal Structure of LaOs_2 and CeOs_2 . *J. Less-Common Metals*, 31, 174-176, 1973.

- [192] Shelton, R., Lawson, A., Baberschke, K., Superconducting transition temperature, its pressure dependence and structural transformation in (La, Ce) Ru₂ alloys. Solid State Communications, 24, 465-468, 1977.
- [193] Finkel, V., Pushkarev, E., Phase transformations in superconducting compounds with the C-15 structure. Zhurnal Eksperimental'noj i Teoreticheskoy Fiziki, 78, 842-846, 1980.
- [194] Takei, H., Yamawaki, M., Oota, A., Noguchi, S., Superconductivity and structural transformation in V₂Hf-based C15 pseudobinary compounds. Journal of Physics F: Metal Physics, 15, 2333, 1985.
- [195] Haldolaarachchige, N., Gibson, Q., Schoop, L.M., Luo, H., Cava, R., Characterization of the heavy metal pyrochlore lattice superconductor CaIr₂. Journal of Physics: Condensed Matter, 27, 185701, 2015.
- [196] Sun, S., Liu, K., Lei, H., Type-I superconductivity in KBi₂ single crystals. Journal of Physics: Condensed Matter, 28, 085701, 2016.
- [197] Singh, Y., Ramakrishnan, S., Magnetic ordering and superconductivity in the R₂Ir₃Ge₅ (R= Y, La, Ce–Nd, Gd–Tm, Lu) system. Physical Review B, 69, 174423, 2004.
- [198] Sung, N., Roh, C., Kim, K., Cho, B., Possible multigap superconductivity and magnetism in single crystals of superconducting La₂Pt₃Ge₅ and Pr₂Pt₃Ge₅. Physical Review B, 86, 224507, 2012.
- [199] Pyon, S., Kudo, K., Nohara, M., Superconductivity induced by bond breaking in the triangular lattice of IrTe₂. Journal of the Physical Society of Japan, 81, 053701, 2012.
- [200] Takayama, T., Kuwano, K., Hirai, D., Katsura, Y., Yamamoto, A., Takagi, H., Strong Coupling Superconductivity at 8.4 K in an Antiperovskite Phosphide SrPt₃P. Physical review letters, 108, 237001, 2012.
- [201] Kneidinger, F., Michor, H., Bauer, E., Griбанov, A., Lipatov, A., Seropegin, Y., Sereni, J., Rogl, P., Superconductivity and non-Fermi-liquid behavior of La₃Pd₄ and Ce₃Pd₄Si₄. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 88, 2013.

- [202] Khasanov, R., Amato, A., Biswas, P., Luetkens, H., Zhigadlo, N., Batlogg, B., SrPt 3 P: A two-band single-gap superconductor. *Physical Review B*, 90, 140507, 2014.
- [203] Pyon, S., Kudo, K., Matsumura, J.-i., Ishii, H., Matsuo, G., Nohara, M., Hojo, H., Oka, K., Azuma, M., Garlea, V.O., Superconductivity in noncentrosymmetric iridium silicide Li₂IrSi₃. *Journal of the Physical Society of Japan*, 83, 093706, 2014.
- [204] Landaeta, J., Taylor, S., Bonalde, I., Rojas, C., Nishikubo, Y., Kudo, K., Nohara, M., High-resolution magnetic penetration depth and inhomogeneities in locally noncentrosymmetric SrPtAs. *Physical Review B*, 93, 064504, 2016.
- [205] Hu, K., Gao, B., Ji, Q., Ma, Y., Li, W., Xu, X., Zhang, H., Mu, G., Huang, F., Cai, C., Effects of electron correlation, electron-phonon coupling, and spin-orbit coupling on the isovalent Pd-substituted superconductor SrPt 3 P. *Physical Review B*, 93, 214510, 2016.
- [206] Cuamba, A.S., Lu, H.-Y., Ting, C., Electronic structure and phonon-mediated superconductivity in ScIrP compound: First-principles calculations. *Physical Review B*, 94, 094513, 2016.
- [207] Baer, Y., Ott, H., Fuggle, J., De Long, L., Photoelectron and bremsstrahlung-isochromat studies of 4 f levels in γ -Ce, Ce Al₃, Ce Sn₃, and Ce Pd₃. *Physical Review B*, 24, 5384, 1981.
- [208] Ikeda, K., Gschneidner Jr, A., Quenching of spin fluctuations by high magnetic fields in the heat capacity of Ce Sn₃. *Physical Review B*, 25, 4623, 1982.
- [209] Wehr, H., Knorr, K., Gygax, F., Schenck, A., Studer, W., Muon Knight-shift measurements in Ce Sn₃ and some isostructural rare-earth compounds. *Physical Review B*, 29, 6381, 1984.
- [210] Lin, C., Teter, J., Crow, J., Mihalisin, T., Brooks, J., Abou-Aly, A., Stewart, G., Observation of Magnetic-Field-Induced Superconductivity in a Heavy-Fermion Antiferromagnet: Ce Pb₃. *Physical review letters*, 54, 2541, 1985.
- [211] Vettier, C., Morin, P., Flouquet, J., Magnetic Ground State of Ce Pb₃. *Physical review letters*, 56, 1980, 1986.

- [212] Chen, Y.-Y., Lawrence, J., Thompson, J., Willis, J., Thermodynamic behavior of the heavy-fermion compounds Ce_3X ($\text{X} = \text{Al}, \text{In}, \text{Sn}$). *Physical Review B*, 40, 10766, 1989.
- [213] Walter, U., Holland-Moritz, E., Fisk, Z., Kondo resonance in the neutron spectra of intermediate-valent YbAl_3 . *Physical Review B*, 43, 320, 1991.
- [214] Kletowski, Z., Resistivity of the GdIn_3 single crystal. *Solid state communications*, 81, 297-298, 1992.
- [215] Murani, A., Magnetic spectral response in the intermetallic compound Ce_3Sn . *Physical Review B*, 28, 2308, 1983.
- [216] Grechnev, G., Panfilov, A., Svechkarev, I., Buschow, K., Czopnik, A., Conduction-electron-mediated exchange coupling in heavy rare earth metal compounds RM and RM_3 . *Journal of alloys and compounds*, 226, 107-112, 1995.
- [217] Hiess, A., Boucherle, J., Givord, F., Canfield, P., Magnetic susceptibility and magnetization measurements of an YbAl_3 single crystal for groundstate investigations. *Journal of alloys and compounds*, 224, 33-35, 1995.
- [218] Adroja, D., Rainford, B., Jansen, A., Transport and magnetic studies of the Kondo alloys CePd_3Six . *Journal of magnetism and magnetic materials*, 140, 1217-1218, 1995.
- [219] Walker, I., Grosche, F., Freye, D., Lonzarich, G., The normal and superconducting states of CeIn_3 near the border of antiferromagnetic order. *Physica C: Superconductivity*, 282, 303-306, 1997.
- [220] Suzuki, H., Kitazawa, H., Naka, T., Tang, J., Kido, G., Studies of pressure effects on the heavy fermion compound of CePb_3 . *Solid state communications*, 107, 447-452, 1998.
- [221] Aoki, D., Katayama, Y., Settai, R., Inada, Y., Harima, H., Kletowski, Z., De Haas-van Alphen effect and the antiferroquadrupolar ordering of PrPb_3 . *Journal of magnetism and magnetic materials*, 177, 365-366, 1998.
- [222] Pluzhnikov, V., Czopnik, A., Eriksson, O., Grechnev, G., Fomenko, Y.V., Effect of pressure on the Fermi surface and electronic structure of ErGa_3 . *Low Temperature Physics*, 25, 670-676, 1999.

- [223] Pluzhnikov, V., Czopnik, A., Grechnev, G., Savchenko, N., Suski, W., Band structure and Fermi surface of TmGa 3. *Physical Review B*, 59, 7893, 1999.
- [224] Kanai, K., Tezuka, Y., Terashima, T., Muro, Y., Ishikawa, M., Uozumi, T., Kotani, A., Schmerber, G., Kappler, J., Parlebas, J., Resonance effect on inverse-photoemission spectroscopy of CeRh 3, CePd 3, and CeSn 3. *Physical Review B*, 60, 5244, 1999.
- [225] Pietri, R., Andraka, B., Specific heat of CePb 3 in magnetic fields. *Physical Review B*, 62, 8619, 2000.
- [226] Ebihara, T., Koizumi, K., Uji, S., Terakura, C., Terashima, T., Suzuki, H., Kitazawa, H., Kido, G., Phase diagrams and Fermi surface properties of CePb 3. *Physical Review B*, 61, 2513, 2000.
- [227] Kletowski, Z., Czopnik, A., Tal, A., De Boer, F., High magnetic field properties of GdIn3. *Physica B: Condensed Matter*, 281, 163-164, 2000.
- [228] Biasini, M., Kontrym-Sznajd, G., Monge, M., Gemmi, M., Czopnik, A., Jura, A., Fermi Surface and Magnetic Structure of TmGa 3. *Physical review letters*, 86, 4616, 2001.
- [229] Kawasaki, S., Mito, T., Kawasaki, Y., Zheng, G.-q., Kitaoka, Y., Shishido, H., Araki, S., Settai, R., Ōnuki, Y., 115 In-NQR evidence for unconventional superconductivity in CeIn 3 under pressure. *Physical Review B*, 66, 054521, 2002.
- [230] Biasini, M., Ferro, G., Czopnik, A., Fermi-surface topology of the heavy-fermion antiferromagnetic superconductor CeIn 3. *Physical Review B*, 68, 094513, 2003.
- [231] Gor'kov, L., Grigoriev, P., Antiferromagnetism and hot spots in CeIn 3. *Physical Review B*, 73, 060401, 2006.
- [232] Harrison, N., Sebastian, S.E., Mielke, C., Paris, A., Gordon, M., Swenson, C., Rickel, D., Pacheco, M., Ruminer, P., Schillig, J., Fermi surface of CeIn 3 above the Néel critical field. *Physical review letters*, 99, 056401, 2007.

- [233] Wang, C., Lawrence, J., Christianson, A.D., Goremychkin, E., Fanelli, V., Gofryk, K., Bauer, E., Ronning, F., Thompson, J., De Souza, N., Kondo behavior, ferromagnetic correlations, and crystal fields in the heavy-fermion compounds Ce_3X ($\text{X} = \text{In}, \text{Sn}$). *Physical Review B*, 81, 235132, 2010.
- [234] Berry, N., Bittar, E., Capan, C., Pagliuso, P., Fisk, Z., Magnetic, thermal, and transport properties of Cd-doped CeIn_3 . *Physical Review B*, 81, 174413, 2010.
- [235] Schmidt, R.D., Case, E.D., Lehr, G.J., Morelli, D.T., Room temperature mechanical properties of polycrystalline YbAl_3 , a promising low temperature thermoelectric material. *Intermetallics*, 35, 15-24, 2013.
- [236] Gambino, R., Stemple, N., Toxen, A., Superconductivity of lanthanum intermetallic compounds with the Cu_3Au structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29, 295-302, 1968.
- [237] Havinga, E., Damsma, H., Van Maaren, M., Oscillatory dependence of superconductive critical temperature on number of valency electrons in Cu_3Au -type alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 31, 2653-2662, 1970.
- [238] Nasu, S., Van Diepen, A., Neumann, H., Craig, R., Specific heats of LaIn_3 , CeIn_3 and PrIn_3 at temperatures between $1 \cdot 5$ and $4 \cdot 2^\circ \text{K}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32, 2773-2777, 1971.
- [239] Welsh, L., Wiley, C., Fradin, F., Gd and Ce impurities in the LaX_3 compounds ($\text{X} = \text{In}, \text{Sn}, \text{Pb}$): A nuclear-magnetic-resonance study. *Physical Review B*, 11, 4156, 1975.
- [240] Canepa, F., Costa, G.A., Olcese, G.L., Thermodynamics and magnetic properties of LaPb_3 and CePb_3 . *Solid State Communications*, 45, 725-728, 1983.
- [241] Toxen, A., Gambino, R., Welsh, L., Microscopic and Macroscopic Electronic Properties of the Au-Cu_3 -Type Alloys: The La-Sn_3 - La-In_3 Pseudobinary Alloy System. *Physical Review B*, 8, 90, 1973.
- [242] Koelling, D., The Fermi surface of CeSn_3 and LaSn_3 . *Solid State Communications*, 43, 247-251, 1982.

- [243] Shao-ping, T., Kai-ming, Z., Xi-de, X., The electronic structures of LaSn_3 and LaIn_3 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1, 2677, 1989.
- [244] Ram, S., Kanchana, V., Vaitheeswaran, G., Svane, A., Dugdale, S. B., & Christensen, N. E, Electronic topological transition in LaSn_3 under pressure. *Physical Review B*, 85, 174531, 2012.
- [245] Abraham, J.A., Pagare, G., Chouhan, S.S., Sanyal, S.P., High pressure structural, elastic, mechanical and thermal behavior of LaX_3 (X= In, Sn, Tl and Pb) compounds: A FP-LAPW study. *Computational Materials Science*, 81, 423-432, 2014.
- [246] Abraham, J.A., Pagare, G., Chouhan, S.S., Sanyal, S.P., Structural, electronic, elastic, mechanical and thermal behavior of RESn_3 (RE= Y, La and Ce) compounds: A first principles study. *Intermetallics*, 51, 1-10, 2014.
- [247] Luo, X., Shao, D., Pei, Q., Song, J., Hu, L., Han, Y., Zhu, X., Song, W., Lu, W., Sun, Y., Superconductivity in CaSn_3 single crystals with a AuCu_3 -type structure. *Journal of Materials Chemistry C*, 3, 11432-11438, 2015.
- [248] Ceperley, D.M., Alder, B., Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45, 566, 1980.
- [249] Kinjo, T., Kajino, S., Nishio, T., Kawashima, K., Yanagi, Y., Hase, I., Yanagisawa, T., Ishida, S., Kito, H., Takeshita, N., Superconductivity in LaBi_3 with AuCu_3 -type structure. *Superconductor Science and Technology*, 29, 03LT02, 2016.
- [250] Stassis, C., Loong, C.-K., Zarestky, J., McMasters, O., Nicklow, R., Lattice dynamics of CeSn_3 . *Physical Review B*, 23, 5128, 1981.
- [251] Toxen, A., Gambino, R., van der Hoeven, B., Magnetic interactions in superconducting lanthanum intermetallic compounds. *Physica*, 55, 626-630, 1971.
- [252] Bittar, E., Adriano, C., Giles, C., Rettori, C., Fisk, Z., Pagliuso, P., Electron spin resonance study of the $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ superconducting system. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23, 455701, 2011.

- [253] Hackenbracht, D., Kübler, J., Cohesive and superconducting properties of La-In compounds from electronic-structure calculations. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 35, 27-33, 1979.
- [254] Lethuillier, P., Crystal-field effects on the superconducting transition temperature of La Sn 3: Pr, La Pb 3: Pr, and La Tl 3: Pr. *Physical Review B*, 12, 4836, 1975.
- [255] DeLong, L., Maple, M., Tovar, M., Superconducting and normal state properties of dilute alloys of LaSn₃ containing Ce impurities. *Solid State Communications*, 26, 469-475, 1978.
- [256] Edel'shtein, V., Characteristics of the Cooper pairing in two-dimensional noncentrosymmetric electron systems. *Soviet Physics-JETP (English Translation)*, 68, 1244-1249, 1989.
- [257] Gor'kov, L.P., Rashba, E.I., Superconducting 2D system with lifted spin degeneracy: mixed singlet-triplet state. *Physical Review Letters*, 87, 037004, 2001.
- [258] Edelstein, V.M., Magnetoelectric effect in polar superconductors. *Physical review letters*, 75, 2004, 1995.
- [259] Frigeri, P., Agterberg, D., Koga, A., Sigrist, M., Superconductivity without Inversion Symmetry: MnSi versus CePt₃Si. *Physical review letters*, 92, 097001, 2004.
- [260] Bauer, E., Sigrist, M., Non-centrosymmetric superconductors: introduction and overview. Vol. 847. Springer Science & Business Media, 2012.
- [261] Akazawa, T., Hidaka, H., Fujiwara, T., Kobayashi, T.C., Yamamoto, E., Haga, Y., Settai, R., Ōnuki, Y., Pressure-induced superconductivity in ferromagnetic UIr without inversion symmetry. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, L29, 2004.
- [262] Yuan, H., Agterberg, D., Hayashi, N., Badica, P., Vandervelde, D., Togano, K., Sigrist, M., Salamon, M., S-wave spin-triplet order in superconductors without inversion symmetry: Li₂Pd₃B and Li₂Pt₃B. *Physical review letters*, 97, 017006, 2006.

- [263] Chen, J., Salamon, M., Akutagawa, S., Akimitsu, J., Singleton, J., Zhang, J., Jiao, L., Yuan, H., Evidence of nodal gap structure in the noncentrosymmetric superconductor Y_2C_3 . *Physical Review B*, 83, 144529, 2011.
- [264] Krannich, S., Lamago, D., Manske, D., Bauer, E., Prokofiev, A., Heid, R., Bohnen, K.-P., Weber, F., Absence of spin-orbit coupling induced effects on the lattice dynamics in CePt_3Si . *Physical Review B*, 92, 125137, 2015.
- [265] Hardy, G.F., Hulm, J.K., The superconductivity of some transition metal compounds. *Physical Review*, 93, 1004, 1954.
- [266] Swartz, P.S., Evidence for the Negative Surface Energy Models of Superconductivity in Nb_3Sn , Nb_3Al , V_3Ga , and V_3Si . *Physical Review Letters*, 9, 448, 1962.
- [267] Banus, M., Reed, T., Gatos, H., Lavine, M., Kafalas, J., Nb_3In : A β -tungsten structure superconducting compound. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 23, 971-973, 1962.
- [268] Batterman, B., Barrett, C., Crystal structure of superconducting V_3Si . *Physical Review Letters*, 13, 390, 1964.
- [269] Killpatrick, D., Pressure-temperature phase diagrams for Nb_3In and Nb_3Bi . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25, 1213-1216, 1964.
- [270] Zegler, S., Superconductivity in Cr_3Si -type ternary phases with niobium and group VIII metals. *Physical Review*, 137, A1438, 1965.
- [271] Courtney, T., Pearsall, G., Wulff, J., Effect of Processing History on the Superconducting Properties and Long-Range Order of Ta_3Sn . *Journal of Applied Physics*, 36, 3256-3260, 1965.
- [272] Berko, S., Weger, M., Investigation of the Fermi surface of V_3Si by means of positron annihilation. *Physical Review Letters*, 24, 55, 1970.
- [273] Hartsough, L., Hammond, R., The Synthesis Of Low Temperature Phases By The Co-Condensation Of The Elements: A New Superconducting Al_5 Compound, V-Al . 1971.

- [274] Varma, C., Phillips, J., Chui, S.-T., Structural Anomalies in Cubic (A 15) V₃Si and Nb₃Sn. *Physical Review Letters*, 33, 1223, 1974.
- [275] Mattheiss, L., APW-LCAO band model for A 15 compounds. *Physical Review B*, 12, 2161, 1975.
- [276] Kihlstrom, K., Tunneling $\alpha^2 F(\omega)$ as a function of composition in A15 V-Si. *Physical Review B*, 32, 2891, 1985.
- [277] Kihlstrom, K., Hovda, P., Kresin, V.Z., Wolf, S., Evidence of nonphononic superconductivity in Nb₃Ge. *Physical Review B*, 38, 4588, 1988.
- [278] Ren, Z., Gamperle, L., Fete, A., Senatore, C., Jaccard, D., Evolution of T₂ resistivity and superconductivity in Nb₃Sn under pressure. *Physical Review B*, 95, 184503, 2017.
- [279] Graebner, J.E., Robbins, M., Fermi-Surface Measurements in Normal and Superconducting 2 H-Nb Se₂. *Physical Review Letters*, 36, 422, 1976.
- [280] Miyazaki, T., Murakami, Y., Hase, T., Shimada, M., Itoh, K., Kiyoshi, T., Takeuchi, T., Inoue, K., Wada, H., Development of Nb₃Sn superconductors for a 1 GHz NMR magnet. Dependence of high-field characteristics on tin content in bronze matrix. *IEEE transactions on applied superconductivity*, 9, 2505-2508, 1999.
- [281] Mitchell, N., Bauer, P., Bessette, D., Devred, A., Gallix, R., Jong, C., Knaster, J., Libeyre, P., Lim, B., Sahu, A., Status of the ITER magnets. *Fusion Engineering and Design*, 84, 113-121, 2009.
- [282] Delaire, O., Lucas, M., Muñoz, J., Kresch, M., Fultz, B., Adiabatic Electron-Phonon Interaction and High-Temperature Thermodynamics of A 15 Compounds. *Physical review letters*, 101, 105504, 2008.
- [283] Zehetmayer, M., Hecher, J., Testing V₃Si for two-band superconductivity. *Superconductor Science and Technology*, 27, 044006, 2014.
- [284] Zheng, Y., Liu, Y., Toyota, N., Lortz, R., Magnetic field induced enlargement of the regime of critical fluctuations in the classical superconductor V₃Si from high-resolution specific heat experiments. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27, 075701, 2015.

- [285] Sato, T., Souma, S., Nakayama, K., Sugawara, K., Toyota, N., Takahashi, T., Bulk superconducting gap of V₃Si studied by low-energy ultrahigh-resolution photoemission spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 208, 40-42, 2016.
- [286] Klein, B., Boyer, L., Papaconstantopoulos, D., Mattheiss, L., Self-consistent augmented-plane-wave electronic-structure calculations for the A 15 compounds V₃X and Nb₃X, X= Al, Ga, Si, Ge, and Sn. *Physical Review B*, 18, 6411, 1978.
- [287] Arbman, G., Jarlborg, T., Trend studies of A15 compounds by self-consistent band calculations. *Solid State Communications*, 26, 857-861, 1978.
- [288] Paduani, C., Structural and electronic properties of the A-15 compounds Nb₃Rh and Nb₃Ir. *Physica B: Condensed Matter*, 393, 105-109, 2007.
- [289] Paduani, C., Electronic properties of the A-15 Nb-based intermetallics Nb₃(Os, Ir, Pt, Au). *Solid State Communications*, 144, 352-356, 2007.
- [290] Paduani, C., Kuhn, C., Martensitic phase transition from cubic to tetragonal V₃Si: an electronic structure study. *The European Physical Journal B*, 66, 353-359, 2008.
- [291] Vanderbilt, D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41, 7892, 1990.
- [292] Brown, P., Neumann, K.-U., Ziebeck, K., A polarized neutron investigation of the martensitic phase transition in V₃Si: evidence for a band Jahn-Teller mechanism. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, 1111, 2001.
- [293] Stewart, G., Olinger, B., Newkirk, L., Degradation of superconductivity in A15 V₃Si by explosive compression. *Physical Review B*, 31, 2704, 1985.
- [294] Ott, H., Chandrasekhar, B., Seeber, B., Thermal expansion and the cubic-to-tetragonal transformation in V₃Si. *Physical Review B*, 31, 2700, 1985.
- [295] Schick, S., Kaiser, R., Schneider, E., Gläser, W., Raman studies of A 15 compounds. *Physical Review B*, 22, 2386, 1980.

- [296] Shirane, G., Axe, J., Birgeneau, R., Neutron scattering study of the lattice dynamical phase transition in V₃Si. Solid State Communications, 9, 397-400, 1971.
- [297] Klein, B., Boyer, L., Papaconstantopoulos, D., Superconducting properties of A 15 compounds derived from band-structure results. Physical Review Letters, 42, 530, 1979.
- [298] Wolf, E., Electron tunnelling spectroscopy. Reports on Progress in Physics, 41, 1439, 1978.
- [299] Viswanathan, R., Caton, R., Effect of neutron irradiation on single-crystal V₃Si: Heat capacity and resistivity. Physical Review B, 18, 15, 1978.
- [300] Orlando, T., McNiff Jr, E., Foner, S., Beasley, M., Critical fields, Pauli paramagnetic limiting, and material parameters of Nb₃Sn and V₃Si. Physical Review B, 19, 4545, 1979.
- [301] Jarlborg, T., Manuel, A., Peter, M., Experimental and theoretical determination of the Fermi surface of V₃Si. Physical Review B, 27, 4210, 1983.
- [302] Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J., Ott, H., Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system. Nature, 363, 56, 1993.
- [303] Pong, I., Hopkins, S.C., Glowacki, B.A., Baldini, A., Non-Uniform Bronze Formation in Internal Tin Nb_3Sn Wire. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 19, 2593-2597, 2009.
- [304] Pong, I., Hopkins, S., Fu, X., Glowacki, B., Elliott, J., Baldini, A., Microstructure development in Nb₃Sn (Ti) internal tin superconducting wire. Journal of Materials Science, 43, 3522-3530, 2008.
- [305] Klimczuk, T., Ronning, F., Sidorov, V., Cava, R.J., Thompson, J.D., Physical properties of the noncentrosymmetric superconductor Mg₁₀Ir₁₉B₁₆. Physical review letters, 99, 257004, 2007.
- [306] Hirai, D., Kawakami, R., Magdysyuk, O.V., Dinnebier, R.E., Yaresko, A., Takagi, H., Superconductivity at 3.7 K in Ternary Silicide Li₂IrSi₃. Journal of the Physical Society of Japan, 83, 103703, 2014.

- [307] Hadi, M., Alam, M., Roknuzzaman, M., Nasir, M., Islam, A., Naqib, S., Structural, elastic, and electronic properties of recently discovered ternary silicide superconductor Li_2IrSi_3 : An ab-initio study. *Chinese Physics B*, 24, 117401, 2015.
- [308] Lu, H.-Y., Wang, N.-N., Geng, L., Chen, S., Yang, Y., Lu, W.-J., Wang, W.-S., Sun, J., Novel electronic and phonon-related properties of the newly discovered silicide superconductor Li_2IrSi_3 . *EPL (Europhysics Letters)*, 110, 17003, 2015.
- [309] Okamoto, Y., Inohara, T., Yamakawa, Y., Yamakage, A., Takenaka, K., Superconductivity in the Hexagonal Ternary Phosphide ScIrP . *Journal of the Physical Society of Japan*, 85, 013704, 2015.
- [310] Hirai, D., N. Ali, M., J. Cava, R., Strong Electron–Phonon Coupling Superconductivity Induced by a Low-Lying Phonon in IrGe . *Journal of the Physical Society of Japan*, 82, 124701, 2013.
- [311] Kudo, K., Saito, Y., Takeuchi, T., Ayukawa, S.-y., Kawamata, T., Nakamura, S., Koike, Y., Nohara, M., Superconductivity in BaPtSb with an Ordered Honeycomb Network. *Journal of the Physical Society of Japan*, 87, 063702, 2018.
- [312] Wenski, G., Mewis, A., Trigonal-planar koordiniertes Platin: Darstellung und Struktur von SrPtAs (Sb), BaPtP (As, Sb), $\text{SrPt}_x\text{P}_{2-x}$, SrPt_xAs_0 , 90 und BaPt_xAs_0 , 90. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 535, 110-122, 1986.
- [313] Tütüncü, H., Bağcı, S., Srivastava, G., Akbulut, A., Electrons, phonons and superconductivity in rocksalt and tungsten–carbide phases of CrC . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, 455704, 2012.
- [314] Tütüncü, H., Srivastava, G., Phonon anomalies and superconductivity in the Heusler compound YPd_2Sn . *Journal of Applied Physics*, 116, 013907, 2014.
- [315] Tütüncü, H., Karaca, E., Srivastava, G., Electron–phonon interaction and superconductivity in the borocarbide superconductor. *Philosophical Magazine*, 97, 2669-2688, 2017.

EKLER

EK A: Tez kapsamında yayımlanmış makaleler

1. H. Y. Uzunok, H. M. Tutuncu, G. P. Srivastava, A. Basoglu, “Theoretical investigation of superconductivity in the non-centrosymmetric SrPtGe_3 and CaPtSi_3 compounds”, *Philosophical Magazine*, 99 (2019) s.198-223.
2. H. M. Tütüncü, H. Y. Uzunok, E. Karaca, S. Bağcı, G. P. Srivastava, “Ab initio investigation of spin orbit coupling effect on the physical properties of IrGe superconductor”, *Intermetallics* 106 (2019) s.107-114.
3. H. Y. Uzunok, H. M. Tütüncü, E. Karaca, G. P. Srivastava, “Theoretical investigation of antisymmetric spin-orbit coupling effect on the physical properties of noncentrosymmetric BaPtSb superconductor”, *Intermetallics* 108 (2019) s.109-116.
4. H. M. Tutuncu, Ertugrul Karaca, H. Y. Uzunok, G. P. Srivastava, “Role of spin-orbit coupling in the physical properties of LaX_3 ($\text{X}=\text{In, P, Bi}$) superconductors”, *Physical Review B*, 97 (2018) 174512.
5. H. M. Tütüncü, H. Y. Uzunok, G. P. Srivastava, V. Özdemir, G. Uğur, “The effect of martensitic phase transition from cubic to tetragonal on the physical properties of V_3Si superconductor”, *Intermetallics* 96 (2018) s.25-32.
6. H. M. Tutuncu, H. Y. Uzunok, Ertugrul Karaca, E. Arslan, G. P. Srivastava, “Effects of spin-orbit coupling on the electron-phonon superconductivity in the cubic Laves-phase compounds CaIr_2 and CaRh_2 ”, *Physical Review B*, 96 (2017) 134514.

7. H. Y. Uzunok, H. M. Tutuncu, G. P. Srivastava, A. Basoglu, “The influence of spin orbit interaction on phonons and superconductivity in the noncentrosymmetric superconductors LaPt_3Si and LaPtSi_3 ”, *Intermetallics*, 86 (2017) s. 1-10.
8. H. Y. Uzunok, H. M. Tutuncu, G. P. Srivastava, E. Ipsara A. Basoglu, “The effect of spin orbit interaction on the physical properties of LaTSi_3 (T = Ir, Pd, and Rh): First-principles calculations”, *Journal Of Applied Physics*, 121 (2017) 193904.
9. H. Y. Uzunok, H. M. Tutuncu, Ertugrul Karaca, A. Basoglu, G. P. Srivastava, “Ab initio investigation of electron-phonon interaction in LaSn_3 and CaSn_3 ”, *Philosophical Magazine Letters*, 98 (2018) s. 375-391.

ÖZGEÇMİŞ

Hüseyin Yasin Uzunok, 21.01.1981 tarihinde soğuk bir Ankara gününde dünyaya geldi. İlkokulu Cebesoy İlkokulunda, Ortaokulu Fethiye-Kemal Mumcu Anadolu Lisesi, Mehmet Emin Resulzade Anadolu Lisesi ve en son olarak Söke Hilmi Fırat Anadolu Lisesinde tamamladı. Lise eğitimini ise Söke Hilmi Fırat Anadolu Lisesi ile Süleyman Demirel Anadolu Lisesinde geçirdi. 1999 senesinde Süleyman Demirel Anadolu Lisesinden mezun olarak Selçuk Üniversitesi İnşaat Mühendisliğini kazandı. 2001 senesinde ise bu okulu bırakarak Gazi Üniversitesi Fizik bölümünü kazandı ve buradan mezun oldu. 2014 senesinde Sakarya Üniversitesinde Fizik üzerine yüksek lisansa başlayıp aynı sene bu bölümde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2015 senesinin ortasında Yüksek Lisansını bitirip aynı sene Sakarya Üniversitesinde Doktora eğitimine başladı. Kendisi evli olup iki kız babasıdır. Halen Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.