

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

**SrAuSi<sub>3</sub> VE SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> KRİSTALLERİNİN FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK HESAPLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Enes ARSLAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

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

**Ekim 2017**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

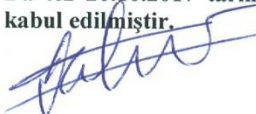
**SrAuSi<sub>3</sub> VE SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> KRİSTALLERİNİN FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK  
HESAPLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

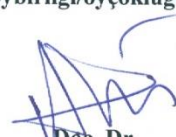
**Enes ARSLAN**

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

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

  
Prof. Dr.  
Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ  
Jüri Başkanı

  
Prof. Dr.  
Şule UĞUR  
Üye

  
Doç. Dr.  
Adil BAŞOĞLU  
Üye

## **BEYAN**

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

Enes ARSLAN

20.10.2017

## TEŞEKKÜR

Zamanın değerini, yaşamın kıymetini, çalışmanın ne kadar mükâfatlı olduğunu, en önemlisi “verilen emeğin alın teri olduğunu” bilgisiyle ve tecrübesiyle bana öğreten saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ’ye teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Her zaman varlığıyla desteğini eksik etmeyen saygıdeğer Doç. Dr. Adil BAŞOĞLU’na teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bana bu hayatta kattığı değerlerden ve değerlerin insanlar için ne kadar önemli olduğunu gösteren, doğru bir bilgiye nasıl ulaşılacağını ve bu bilginin nasıl yorumlanacağını öğreten sayın Ertuğrul KARACA’ya, bilgi dağarcığındaki kazanımlarından ve varlığıyla her dâim bana destek olan sayın Hüseyin Yasin UZUNOK’a, dürüstlüğün ve samimiyetin en içten karşılığını bir ayna gibi yüzüme yansıtmasıyla, yaşam enerjisiyle, hayatın varlığından nasıl keyif alınacağını fark etmemi sağlayan sayın Elif İPSARA’ya teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili Ailem; attığım her adımda sabırla yanımda duran, hayallerimi gerçekleştirebilmem için desteklerini asla esirgemeyen, geleceğimi aydınlatan, yoluma ışık tutan sayın Aleddin ARSLAN ve sayın Kefser ARSLAN sizlere sonsuz minnettarım. Her ne koşulda olursa olsun asla beni yalnız bırakmayan ablalarım sayın Melike GÖKTAŞ ve sayın Fatma ARSLAN’a da minnettarım.

Bu çalışmamda bana 115F135 proje numaralı ARDEB-1001 projesi ile destek veren TÜBİTAK’a da teşekkür ederim. “Bu çalışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje no: 2017-50-01-043)”

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                           |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| TEŞEKKÜR .....                                                                            | i    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                         | ii   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....                                                     | v    |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                                                    | vi   |
| TABLolar LİSTESİ .....                                                                    | viii |
| ÖZET .....                                                                                | ix   |
| SUMMARY .....                                                                             | x    |
| BÖLÜM 1.                                                                                  |      |
| GİRİŞ .....                                                                               | 1    |
| BÖLÜM 2.                                                                                  |      |
| KRİSTAL SİSTEMLERDE KURAMSAL YAPI .....                                                   | 4    |
| 2.1. Kristali Meydana Getiren Yapılar .....                                               | 6    |
| 2.1.1. Bir boyutlu örgü .....                                                             | 6    |
| 2.1.2. İki boyutlu örgü .....                                                             | 6    |
| 2.1.3. Üç boyutlu örgü .....                                                              | 7    |
| 2.1.4. $\text{SrAuSi}_3$ ve $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$ malzemelerinin kristal yapısı..... | 8    |
| 2.1.4. Durum yoğunluğu hesaplama metodu .....                                             | 9    |
| 2.2. Ters Örgü ve Brillouin Bölgesi .....                                                 | 10   |
| 2.3. Kristallerde Band Yapısı .....                                                       | 13   |
| 2.4. Kristal ve Örgü Titreşimleri .....                                                   | 14   |
| 2.4.1. Fononlar .....                                                                     | 14   |
| 2.4.2. Tek atomlu örgü titreşimleri .....                                                 | 14   |
| 2.4.3. İki atomlu örgü titreşimleri .....                                                 | 16   |

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.4.4. Akustik ve optik modlar .....                                            | 18 |
| <br>BÖLÜM 3.                                                                    |    |
| YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ .....                                              | 20 |
| 3.1. Giriş .....                                                                | 20 |
| 3.2. Yoğunluk Temel Değişkeni .....                                             | 20 |
| 3.2.1. Enerji dönüşüm prensibi .....                                            | 23 |
| 3.2.2. Elektronik enerji fonksiyonu .....                                       | 24 |
| 3.3. Kendi Kendini Doğrulamaya Erişen Kohn-Sham Eşitlikleri .....               | 25 |
| 3.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA).....                                        | 28 |
| 3.5. Genel Gradyent Yaklaşımı (GGA).....                                        | 30 |
| 3.6. Pseudopotansiyel Metodu .....                                              | 31 |
| 3.7. Kohn-Sham Eşitliklerinin Momentum Uzayına Taşınması .....                  | 33 |
| 3.8. Katıların Örgü Dinamiği .....                                              | 34 |
| 3.8.1. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri .....                                  | 34 |
| 3.8.2. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık .....                                 | 38 |
| <br>BÖLÜM 4.                                                                    |    |
| SONUÇ .....                                                                     | 40 |
| 4.1. Hesaplama Yöntemi .....                                                    | 40 |
| 4.2. SrAuSi <sub>3</sub> Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri .....               | 42 |
| 4.2.1. Yapısal ve elektronik özellikler.....                                    | 42 |
| 4.2.2. Titreşim ve süperiletkenlik özellikler .....                             | 46 |
| 4.3. SrAu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri ..... | 49 |
| 4.3.1. Yapısal ve elektronik özellikler.....                                    | 52 |
| 4.3.2. Titreşim ve süperiletkenlik özellikler .....                             | 57 |
| <br>BÖLÜM 5.                                                                    |    |
| TARTIŞMA.....                                                                   | 57 |
| KAYNAKÇA .....                                                                  | 59 |

|                |    |
|----------------|----|
| EKLER.....     | 66 |
| ÖZGEÇMİŞ ..... | 68 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

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

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Kristal oluşumu. (a) Örgü, (b) Baz Takımı, (c) Kristal Yapı .....                                                                | 4  |
| Şekil 2.2. İki boyutta Wigner-Seitz hücresi .....                                                                                           | 5  |
| Şekil 2.3. Bir boyutlu örgü .....                                                                                                           | 6  |
| Şekil 2.4. İki boyutlu uzaysal sistemde özel örgü türleri .....                                                                             | 7  |
| Şekil 2.5. BCT yapı. (a) Birim hücre bravais yapısı, (b) üç boyutta örgü vektörlerinin gösterimi .....                                      | 8  |
| Şekil 2.6. BCT yapıya sahip $\text{SrAuSi}_3$ (sol tarafta) ve $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$ (sağ tarafta) materyallerinin atomik yapısı ..... | 9  |
| Şekil 2.7. Bir kristal düzlemindeki yansıma .....                                                                                           | 11 |
| Şekil 2.8. BCT yapının Brillouin bölgesi.....                                                                                               | 13 |
| Şekil 2.9. Bir boyutta örgü titreşimleri .....                                                                                              | 15 |
| Şekil 2.10. Tek atomlu örgü titreşiminden elde edilen frekansın dalga vektörüne göre değişimi .....                                         | 16 |
| Şekil 2.11. Bir boyutta farklı kütlelere ait atomik örgü titreşimi.....                                                                     | 17 |
| Şekil 2.12. İki atomlu örgü titreşiminden elde edilen frekans – dalga vektörü grafiği .....                                                 | 18 |
| Şekil 3.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi.....  | 28 |
| Şekil 4.1. $\text{SrAuSi}_3$ 'ün Enerji – Hacim Grafiği .....                                                                               | 43 |
| Şekil 4.2. $\text{SrAuSi}_3$ 'ün elektronik yapısı.....                                                                                     | 44 |
| Şekil 4.3. $\text{SrAuSi}_3$ 'ün elektronik durum yoğunluğu .....                                                                           | 45 |
| Şekil 4.4. $\text{SrAuSi}_3$ 'ün bazı fonon modların öz uzanım vektörlerinin gösterimi ...                                                  | 47 |
| Şekil 4.5. $\text{SrAuSi}_3$ için fonon dağılım eğrileri .....                                                                              | 48 |
| Şekil 4.6. $\text{SrAuSi}_3$ için fonon durum yoğunluğunun gösterimi .....                                                                  | 48 |

|                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.7. SrAuSi <sub>3</sub> için Eliashberg Spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresi ( $\lambda$ ) ile değişimi .....               | 49 |
| Şekil 4.8. SrAu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> için Enerji – Hacim Grafiği .....                                                                            | 50 |
| Şekil 4.9. SrAu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 'nin elektronik yapısı .....                                                                                 | 51 |
| Şekil 4.10. SrAu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 'nin elektronik durum yoğunluğu .....                                                                       | 51 |
| Şekil 4.11. SrAu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 'nin bazı fonon modların öz uzanım vektörlerinin gösterimi                                                  | 53 |
| Şekil 4.12. SrAu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 'nin fonon dağılım eğrilerinin gösterimi .....                                                              | 55 |
| Şekil 4.13. SrAu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 'nin fonon durum yoğunluğu .....                                                                            | 55 |
| Şekil 4.14. SrAu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> için Eliashberg Spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresinin $\lambda$ ile değişimi ..... | 56 |

## TABLolar LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 2.1. Özel örgü tipleri ve sınırlamalar .....                                                                                                                                                                     | 7  |
| Tablo 2.2. Kristal Sistem ve özellikleri .....                                                                                                                                                                         | 7  |
| Tablo 4.1. $\text{SrAuSi}_3$ için yapısal parametre değerleri .....                                                                                                                                                    | 43 |
| Tablo 4.2. $\text{SrAuSi}_3$ için titreşim modlarının frekansları, elektron-fonon etkileşim parametreleri ve yaptıkları aktif ışımlarının gösterimi. IR:infrared, R: Raman ışımlarını temsil etmektedir .....          | 47 |
| Tablo 4.3. $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$ malzemesi için hesaplamalar sonucunda elde edilen yapısal parametreler ile bu değerlerin deneysel sonuçları .....                                                                | 50 |
| Tablo 4.4. $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$ için titreşim modlarının frekansları, elektron-fonon etkileşim parametreleri ve yaptıkları aktif ışımlarının gösterimi. IR:infrared, R: Raman ışımlarını temsil etmektedir ..... | 53 |

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Elektronik yapı, Fonon

Geleneksel süperiletkenlerde kristal yapının tersinir simetrisi Cooper çiftlerinin biçimlenmesinde etkin rol oynarlar. Bu nedenle BaNiSn<sub>3</sub>-tipi c-ekseni boyunca tersinir simetrisi olmayan materyallerde süperiletkenliğin ortaya çıkmasıyla merkezi simetrik olmayan süperiletkenler hem teorik hem de deneysel açıdan oldukça güncel bir konudur. Ve yine aynı sebeple Hacim Merkezli Tetragonal BaNiSn<sub>3</sub> yapıda kristalleşen yeni merkezi simetrik olmayan süperiletkenlerin keşfedilmesi için çok sayıda deneysel çalışma yapılmıştır. Bunun sonucunda SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinde süperiletkenlik keşfedildi. Her ne kadar süperiletkenlik deneysel olarak bulunmuş olsa da elektronik ve fonon özellikleri detaylı olarak incelenmemiştir. Fononlar ve elektronlar süperiletkenlik için çok önemlidirler, çünkü Bardeen-Cooper-Schrieffer'in BCS teorisinde açıklandığı gibi fononlar, Cooper çiftleri oluşumunda etkin rol oynarlar. Bu nedenle çok kuvvetli bir şekilde SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinde süperiletkenliğin anlaşılması için elektronik ve titreşim özelliklerin incelenmesinin şart olduğunu düşünüyoruz.

Son yıllardaki çalışmalar, ilk-prensip hesaplamaların malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılmasında en uygun yöntem olduğunu göstermektedir. Bu nedenle SrAuSi<sub>3</sub> ve SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> malzemelerinin yapısal, elektronik ve titreşim özelliklerinin ilk-prensip metodu ile incelemesinin faydalı olacağını düşünüyoruz. Bu materyallerin elektronik yapısını Fermi enerjisi yakınlarında inceleyeceğiz çünkü BCS teorisine göre Cooper çiftleri Fermi seviyesine yakın elektronlar tarafından oluşturulur. Bu sonuçların ışığında bu materyallerde fononların çalışılması için lineer tepki metodu uygulanacaktır. Bu materyallerde fonon dağılım eğrileri ve durum yoğunlukları detaylı olarak incelenecektir. Özel olarak alan-merkezi fonon modları farklı katıların örgü dinamiğinde farklı deneysel metotlarla elde edildiklerinden özel bir yer tutarlar. Bu nedenle alan-merkezli fonon modlarının özuzanımları bu materyallerde analiz edilecektir. Son olarak bu materyaller için Fermi seviyesinde durum yoğunlukları  $N(E_F)$ , Eliashberg spektral fonksiyonu  $\alpha^2F(\omega)$ , elektron-fonon etkileşim parametresi ( $\lambda$ ) ve süperiletkenlik geçiş sıcaklığı ( $T_c$ ) gibi parametrelerin hesaplanması için elektron-fonon etkileşimlerinin ab initio hesaplamaları yapılacaktır. Bu hesaplayacağımız süperiletkenlik parametreleri kullanarak bu materyallerde süperiletkenliğin kaynağı açıklanacaktır.

# INVESTIGATING SUPERCONDUCTIVITY IN BODY CENTERED TETRAGONAL STRUCTURES USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

## SUMMARY

Keywords: Density functional theory, Electronic structure, Phonon

The inversion symmetry of a crystal structure plays a central role in the formation of Cooper pairs in conventional superconductors. Therefore, with the occurrence of superconductivity in BaNiSn<sub>3</sub> type materials, which lacks inversion symmetry along the c-axis, noncentrosymmetric superconductors have been considered as a hot topic of current research from both experimental and theoretical points of view. Thus, considerable experimental works have been made for the discovery of new noncentrosymmetric superconductors which crystallize in the body-centred tetragonal BaNiSn<sub>3</sub> structure. Then, superconductivity has been discovered for SrAuSi<sub>3</sub> material. Although superconductivity has been found experimentally, their electronic and phonon structures have not been studied in detail. Phonons and electrons are essential in the phenomenon of superconductivity because phonons play the role of bringing about the coupling between electrons to form Cooper pairs which are amenable for superconductivity, as explained in the Bardeen, Cooper, and Schrieffer (BCS) theory. Thus, we strongly believe that electronic and vibrational properties of SrAuSi<sub>3</sub> material must be studied in order to understand the origin of superconductivity in this material.

Recent years show that first-principles calculations offer an invaluable tool for carrying out theoretical studies of an important number of physical and chemical properties of the condensed matter with great accuracy. Therefore, we think that it is worthwhile to perform first-principles calculations for the structural and electronic properties of the SrAuSi<sub>3</sub> and SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. With the availability of these results, a linear response method will be applied to study phonons in these materials. Phonon dispersion curves and phonon density of states for these BaNiSn<sub>3</sub> compounds will be presented and discussed in detail. In particular, the zone-centre phonon modes are of special interest in the lattice dynamics of solids since they can be obtained by various experimental methods. Thus, the eigendisplacement of zone-centre phonon modes in these materials will be analysed. Finally, we will carry out ab initio calculations of electron-phonon interaction for this material in order to calculate their superconducting parameters such as the density of states at the Fermi level ( $N(E_F)$ ), the Eliashberg spectral function ( $\alpha^2F(\omega)$ ), the electron-phonon coupling parameter ( $\lambda$ ), and superconducting transition temperature ( $T_c$ ). Using the calculated superconducting parameters, we will explain the origin of superconductivity in these materials.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

$\text{CeRhSi}_3$  [1] ve  $\text{CeIrSi}_3$  [2] malzemeleri için basınç altında süperiletkenlik keşfedildiğinden beri, bu yapılara benzer olarak kristalleşen çok sayıda kristal çalışılmıştır. Bu yapılar  $\text{BaNiSn}_3$  yapısına benzer olarak kristalleşmektedir. Bu yapıların çalışılmasının temel sebebi merkezi simetrik olmayan yapıya sahip olmalarıdır. Bu yapı geleneksel olmayan süperiletken olarak sınıflandırılır.  $\text{BaNiSn}_3$  yapıda Ce (Seryum) [1-16] içeren pek çok malzemede süperiletkenlik olayı ve bu yapıların ilginç fiziksel özelliklere sahip olduğu belirlendi. Ce içeren süperiletkenlerin büyük çoğunluğu antiferromanyetik özellik gösterdiği ve sadece basınç altında süperiletkenliğe geçtiği keşfedildi. Fakat;  $\text{BaPtSi}_3$  [17],  $\text{LaRhSi}_3$  [18],  $\text{CaIrSi}_3$  [19,20],  $\text{CaPtSi}_3$  [19,20],  $\text{LaPtSi}_3$  [21] ve  $\text{LaPdSi}_3$  [21] gibi malzemelerde güçlü elektronik korelasyon göstermese de basınç altında BCS tipi süperiletkenlik olduğu belirlendi.

Diğer taraftan  $\text{BaPtSi}_3$  [17] malzemesinin elektronik, titreşim ve süperiletkenlik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisiyle Bauer ve arkadaşları tarafından teorik olarak incelendi. Bu teorik çalışmada [17]  $\text{BaPtSi}_3$ 'ün tersinir simetrisi olmadığı ve süperiletkenlik özellikleri spin-orbit etkileşimi ile çok fazla değiştirmede olduğu görüldü. Kaczowski ve Jezierski [22] 2011 yılında yapmış oldukları teorik çalışmada  $\text{CaIrSi}_3$  ve  $\text{CaPtSi}_3$  malzemelerinin elektronik özelliklerini genelleştirilmiş gradyan yaklaşıklığı (Generalized Gradient Approximation - GGA) yaklaşımıyla elektronik özellikleri incelediler [22]. Bu çalışma  $\text{CaIrSi}_3$  ve  $\text{CaPtSi}_3$  malzemelerinin elektronik yapısının  $\text{BaPtSi}_3$  [17] malzemesiyle çok benzer olduğunu ortaya çıkardı. Winiarski ve Samsel-Czekala  $\text{LaPtSi}_3$  [23] malzemesinin elektronik yapısını toplam potansiyel bölgesel-orbital metod Full-Potansiyel Lineer Genişletilmiş Düzlem Dalga (FLAPW) ile teorik olarak incelediler. Bu çalışmada [23] spin-orbit etkileşiminin etkisini fermi enerjisi yakınlarında band yapısı için ihmal edilebileceğini göstermiştir.

SrAuSi<sub>3</sub> malzemesi [24] yukarıda bahsedilen malzemeler gibi kristalleşebileceği düşünülerek bu tez kapsamında detaylı olarak incelendi. 2014 yılında SrAuSi<sub>3</sub> [24] malzemesini deneysel olarak incelendi. Yapılan bu çalışmada SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinin beklenildiği gibi BaNiSn<sub>3</sub> tipinde kristalleştiğini ve süperiletkenlik geçiş sıcaklığının ( $T_c$ ) 1,54 K olduğunu belirledi [24]. SrAuSi<sub>3</sub> malzemesi geçiş metali olarak Au kullanılan ilk simetrik olmayan süperiletkendir [24]. Isobe ve arkadaşları SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinin elektronik özelliklerini GGA yaklaşıklığı kullanılarak FLAPW metodu ile teorik olarak incelediler [24]. Isobe ve arkadaşları yapmış oldukları bu teorik hesaplamada spin-orbit etkileşiminden etkilenmediğini ortaya çıkarmıştır. Ayrıca bu çalışma fermi enerjisi yakınlarında band yapısına Si atomunun p orbitalinin katkısının en fazla olduğunu ve süperiletkenlik mekanizmasının elektron-fonon etkileşimine dayandığını ortaya çıkarmıştır. Bu teorik çalışma ile Isobe ve arkadaşları yine bu tezde incelenecek olan SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> yapısının elektronik özelliklerini de incelemişlerdir [24]. SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinden farklı olarak SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> malzemesi ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [25] yapıda kristalleştiği bulundu. ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>; uzay grubu I4mmm ve uzay grup numarası 139 olan tipik bir yapıdır. Ayrıca ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ve BaNiSn<sub>3</sub> yapılarının her ikisinde BaAl<sub>4</sub> yapının tipik türevleridir [26]. ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> yapı gibi kristalleşen malzemeler onların süperiletkenlik ve manyetik özelliklerinden dolayı çok fazla çalışılmıştır [27-34]. Son yıllarda SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinin yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri quashi-harmonik debye modeli kullanılarak Shu ve arkadaşları [35] tarafından teorik olarak incelenmiştir. Bu teorik çalışmada [35] SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinin süperiletkenlik geçiş sıcaklığı 9,94 K [35] olarak belirlenmiştir. SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinin süperiletkenlik geçiş sıcaklığını deneysel olarak belirlenen 1,54 K [24] değerinden oldukça büyüktür. Bunun sebebinin elektron-fonon etkileşimini birlikte incelenmediğinden dolayı kaynaklandığını düşünmekteyiz.

SrAuSi<sub>3</sub> ve SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> malzemelerinin elektronik özelliklerinin incelenmesine rağmen, bu malzemeler için elektron-fonon etkileşimlerini inceleyen herhangi bir deneysel veya teorik çalışma yapılmamıştır. Süperiletkenlik özelliklerin daha iyi bir şekilde anlaşılabilmesi için elektron-fonon etkileşimi mutlaka incelenmelidir. Buradan yola çıkarak bu tez kapsamında SrAuSi<sub>3</sub> ve SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> malzemelerinin elektronik özelliklerinin yanı sıra fonon özelliklerini de inceleyeceğiz. SrAuSi<sub>3</sub> ve SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

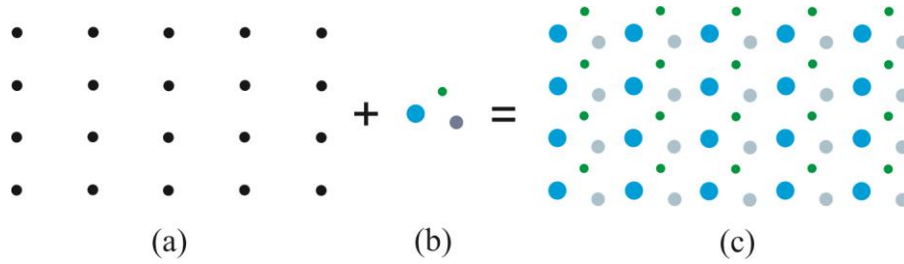
malzemelerinin elektronik ve yapısal özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisinin GGA yaklaşımı ile incelendi. [36]. Elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı [24,25]. Bu malzemeler için elektronik band yapısı ve elektronik durum yoğunluğu fermi seviyesi civarında detaylı olarak incelendi. Ayrıca  $\text{SrAuSi}_3$  ve  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  için dinamik özellikler lineer tepki metodu ile incelendi [36]. Daha sonra fonon yapısı ve fonon durum yoğunluğu özellikleri incelendi ve birbirleriyle detaylı olarak karşılaştırıldı. Devamında yapısal ve elektronik özellikler elde edildikten sonra lineer tepki metodu [36] ve migdal eliasberg yaklaşımı [37,38] ile bu malzemelerde fononların çalışılması yapıldı. Fonon yapısı özellikleri ve elektron-fonon matris elemanları eliasberg spektral fonksiyonunu belirleyebilmek için kullanıldı [37-42]. Bunlardan faydalanılarak elektron-fonon etkileşim parametresi hesaplandı. Son olarak bu malzemeler için süperiletkenlik parametreleri elde edildi ve sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılarak sunuldu.

## BÖLÜM 2. KRİSTAL SİSTEMLERDE KURAMSAL YAPI

Kristal malzemelerin yapısını inceleyebilmek için atomların konum ve dizilimi büyük bir önem arz etmektedir. Atomların üç boyutta periyodik dizilimi sayesinde kristalin hangi kristal sistemde kristalleştiği, sistemin hangi bravais örgüsünde olduğu çeşitli yöntemler aracılığıyla elde edilir.

Atomların uzaysal bir sistemde kendini peşi sıra tekrarıyla kristaller oluşur [43]. Kristal sistemler; bir örgü üzerine atomların bloklar ya da tabakalar halinde üç boyutta dizilimiyle elde edilir. Bu örgünün atomlarla kesiştiği yerlere baz denir [44]. Aşağıda bir kristal yapının formülizasyonu ve yapısı gösterilmiştir.

$$\text{Kristal Yapı} = \text{Örgü} + \text{Baz} \quad (2.1)$$



Şekil 2.1. Kristal oluşumu. (a) Örgü, (b) baz takımı, (c) kristal yapı.

Örgü, kristali saran bir ağ gibi atomlarla kristali birbirine bağlayan sanal düzlemler takımıdır [43]. Bir örgüyü tanımlarken uzaysal sistemde  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  gibi üç temel öteleme vektörü seçilir. Böylece örgü içindeki bir atomun yeri  $\vec{r}$  konum vektörüyle gösterilirken belirli bir öteleme sonunda  $\vec{r}'$  konumunda da yine aynı şekilde görülür.

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.2)$$

Burada  $n_1$ ,  $n_2$  ve  $n_3$  tam sayı katlarından oluşur. Seçilen örgü vektörleri üzerine kurulan paralel yüzlü kafeslere birim hücre adı verilir. Bu kristalin en küçük hücresidir [44]. Birim hücre için örgü öteleme vektörü:

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

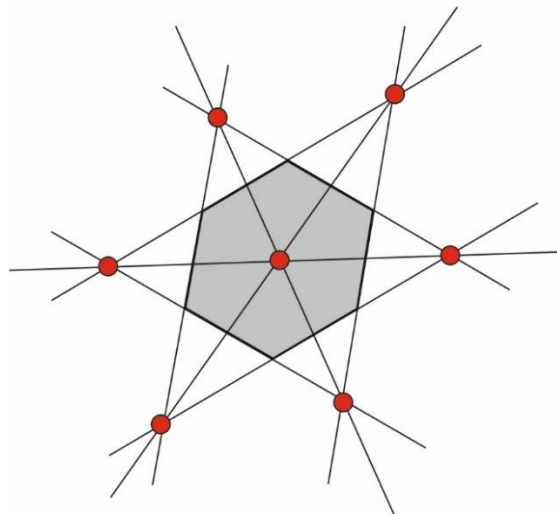
denklemleri ile verilir. Burada  $u_1$ ,  $u_2$  ve  $u_3$  birer tam sayıdır. İlkel hücrenin hacmi:

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

ile verilir. Bir ilkel hücreyi belirleyebilmek için aşağıdaki adımları izlememiz gerekir;

- Bir kristaldeki herhangi bir atomun örgüdeki en yakın komşu atomlarıyla birleştiren doğru parçaları çizilir.
- Bu doğruların ortalarına dik olacak şekilde doğrular indirilir ya da üç boyutta düzlemler çizilir.

Bu işlemler sonucunda oluşan en küçük hacimli bölge “Wigner-Seitz” ilkel hücresi olarak adlandırılır [45]. Tüm uzay Şekil 2.2’de gösterildiği gibi bu yapılarla doldurulabilir [45]. Burada taralı alan Wigner-Seitz hücresini göstermektedir.



Şekil 2.2. İki boyutta Wigner-Seitz hücresi

## 2.1. Kristali Meydana Getiren Yapılar

Daha önceden de bahsettiğimiz gibi kristaller atomların belirli bir düzen içinde birbirlerini tekrar etmesiyle oluşur. Bu oluşumların geometrik yapıları birbirinden farklıdır. Bu sayede incelenen materyallerin atomlarının nasıl bir düzene sahip olduğu elde edilir.

### 2.1.1. Bir boyutlu örgü

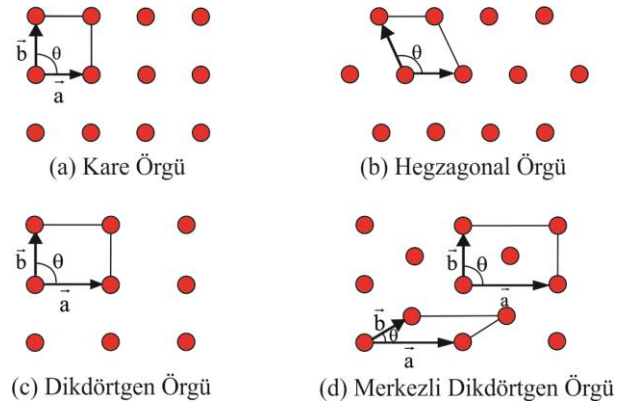
Tek bir doğrultuda simetrik olarak tekrar eden atomların oluşturduğu örgü tipidir. Bu örgü için öteleme vektörü  $\vec{r} = n\vec{a}$  olarak yazılabilir. Burada n bir tam sayıdır.



Şekil 2.3. Bir boyutlu örgü

### 2.1.2. İki boyutlu örgü

Kristal örgüler, simetri işlemleri ile örgü öteleme işlemleri uygulandığında örgü yapısı değişmeden kalır. Seçilen örgü vektörleri ile bu vektörler arasındaki açının düzlem üzerinde bir sınırlama olmaması bize sonsuz sayıda bir örgü çeşitliliği elde etmemize olanak sağlar. Simetri işlemleri dahilinde örgüye birtakım sınırlamalar yaparsak bu sınırsız sayıdaki örgüleri dört temel örgü türüne indirgeyebiliriz. Böylelikle daha kolay bir sınıflandırma içinde kristalleri inceleyebiliriz. Simetri işlemlerini incelersek iki boyutlu örgüde  $\pi$  veya  $2\pi$ 'lik dönmeler örgüyü değiştirmezken  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  ve  $2\pi/6$ 'lık dönmeler daha farklı örgü türleri elde etmemize yardımcı olur. İki boyutta Kare Örgü, Hegzagonal Örgü, Dikdörtgen Örgü ve Merkezli Dikdörtgen Örgü olmak üzere dört temel örgü türü bulunmaktadır. Bu dört temel örgüye eğişik örgüyü de eklersek iki boyutta toplamda beş temel örgü elde edilir [44].



Şekil 2.4. İki boyutlu uzaysal sistemde özel örgü türleri

İki boyutlu örgüde yapılan sınırlamalar ve bu sınırlamalar sonucu oluşan örgü tipleri Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Özel örgü tipleri ve sınırlamalar

|                          |   |                               |
|--------------------------|---|-------------------------------|
| Kare Örgü                | : | $a = b, \theta = 90^\circ$    |
| Hegzagonal Örgü          | : | $a = b, \theta = 120^\circ$   |
| Dikdörtgen Örgü          | : | $a \neq b, \theta = 90^\circ$ |
| Merkezli Dikdörtgen Örgü | : | $a \neq b, \theta = 90^\circ$ |

### 2.1.3. Üç boyutlu örgü

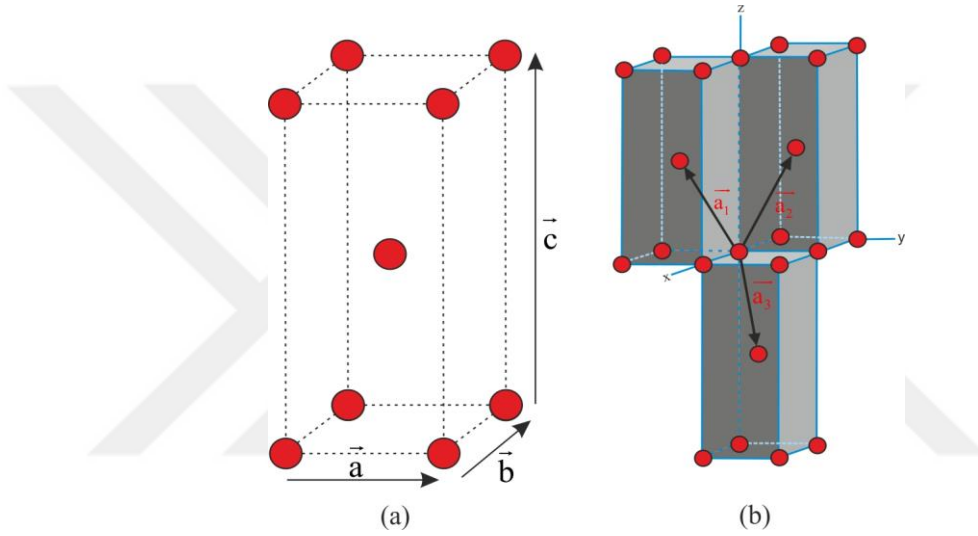
Örgüleri uzayın tamamına yaydığımızda meydana gelen kristal sistemler ile bu sistemlerde kristalleşen bravais örgü tipleri Tablo 2.2.'de gösterilmiştir. Ayrıca seçilen örgü vektörlerinin bu örgü vektörleri arasındaki açının sınırlamalarına göre sistemlerin nasıl oluştuğu Tablo 2.2.'de detaylı olarak verilmiştir [43].

Tablo 2.2. Kristal Sistem ve özellikleri

| Kristal system | Örgü sayısı | Örgü özellikleri ve açı sınırları                                          |
|----------------|-------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Triklinik      | 1           | $a_1 \neq a_2 \neq a_3 \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$                |
| Monoklinik     | 2           | $a_1 \neq a_2 \neq a_3 \quad \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$        |
| Ortorombik     | 4           | $a_1 \neq a_2 \neq a_3 \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$           |
| Tetragonal     | 2           | $a_1 = a_2 \neq a_3 \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$              |
| Kübik          | 3           | $a_1 = a_2 = a_3 \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                 |
| Trigonal       | 1           | $a_1 = a_2 = a_3 \quad \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$ |
| Hegzagonal     | 1           | $a_1 = a_2 \neq a_3 \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$   |

Şekil 2.5. (a)'da BCT yapı gösterilmiştir. Örgü vektörleri Şekil 2.5. (b)'de verilen bir BCT örgüsü için [46] aşağıdaki denklemler tanımlanabilir.

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{1}{2}(a\hat{i} - a\hat{j} + c\hat{k}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{1}{2}(-a\hat{i} + a\hat{j} + c\hat{k}) \\ \vec{a}_3 &= \frac{1}{2}(a\hat{i} + a\hat{j} - c\hat{k}).\end{aligned}\tag{2.5}$$



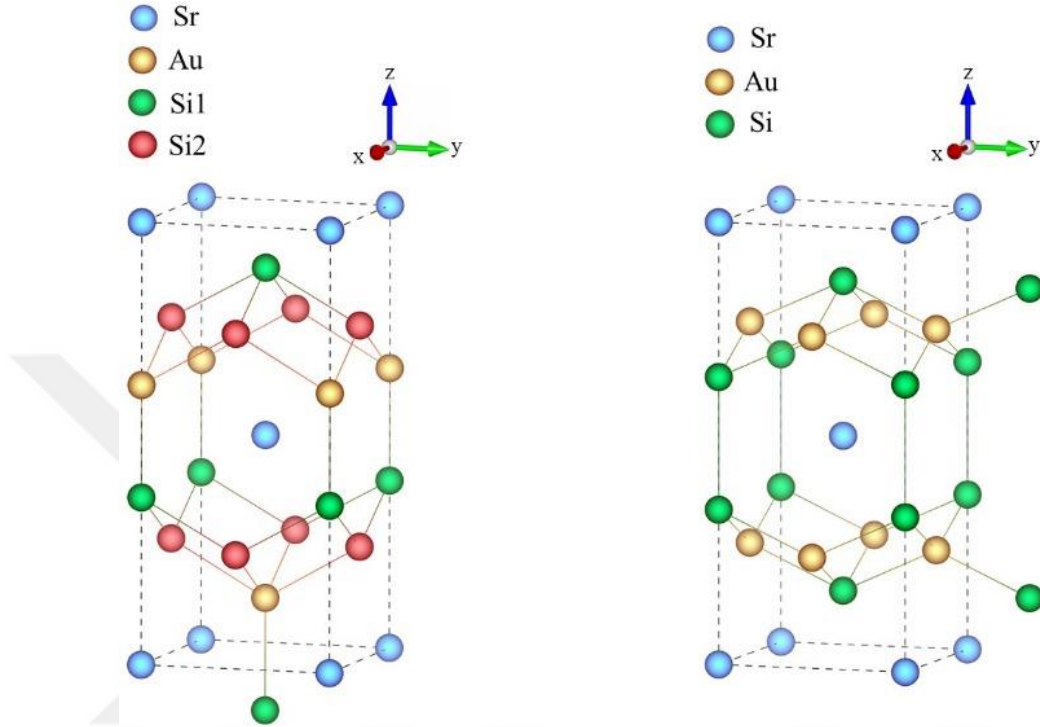
Şekil 2.5. BCT yapı. (a) Birim hücre bravais yapısı, (b) üç boyutta örgü vektörlerinin gösterimi

#### 2.1.4. SrAuSi<sub>3</sub> ve SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> malzemelerinin kristal yapısı

BaNiSn<sub>3</sub>-tipi SrAuSi<sub>3</sub> ile ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-tipi SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> malzemelerinin her ikisinde BCT yapıda kristalleşmektedir. BCT yapının örgü parametreleri Denklem 2.5'te verilmiştir. Ayrıca bu örgü vektörleri Şekil 2.5.'te gösterilmiştir. Çalıştığımız kristallerin en önemli özelliği SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> malzemesi merkeze göre simetrik bir yapıya sahipken SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinin merkeze göre antisimetrik bir yapıda olmasıdır. Bu iki yapının şematik gösterimi Şekil 2.6.'da verilmiştir.

Teorik olarak incelenecek olan bu malzemelerin kristal yapısının birim hücresinde beş tane atom bulunmaktadır. Bu geometrik yapının periyodik tekrarı, fiziksel olarak yapının özelliklerini tanımlamada kullanılan komplike denklemleri çözme gücümüzü

artırır. Böylelikle yapının süperiletkenliği, atomların hangi doğrultularda titreşim yaptığı, hangi fonon modlarının süperiletkenliğe katkı sağladığını ilerleyen bölümlerde daha detaylıca açıklanacaktır.



Şekil 2.6. BCT yapıya sahip  $\text{SrAuSi}_3$  (sol tarafta) ve  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  (sağ tarafta) materyallerinin atomik yapısı

### 2.1.5. Durum yoğunluğu hesaplama metodu

Bu metod yardımı ile kristal yapıların birinci Brillouin bölgesi üzerinde seçilen  $\vec{q}$  dalga vektörleri ile belirlemek istenilen frekanslara ne kadar bir yoğunlukta katkı yaptığı belirlenebilir. Bu frekansların her birinin durum yoğunluğu eğrilerini bir grafik üzerinde toplayarak ifade edilmesi daha uygundur. Ayrıca bu hesaplamalarda elde edebildiğimiz kadar çok sayıda fonon frekansı belirleyebilmek gereklidir [47]. Durum yoğunluğu;

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

Denklem 2.6 ile verilir [48]. Burada  $\rho(\omega)$  durum yoğunluğu,  $N_o$  kristaldeki birim hücre sayısı  $\Omega$  ise birim hücre hacmidir. Denklem 2.6 ile fonon dağılımının durum yoğunluğunu hesaplayabilmek için Denklem 2.7'deki gibi bir deneme fonksiyonu kullanmak daha uygundur.

$$\rho(\omega) = \frac{N_o \Omega}{8\pi^3} \sum_{\vec{q}} \Theta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (2.7)$$

Denklem 2.7 'deki hesaplanan frekans farkı  $|\omega - \omega(\vec{q})| \leq \Delta\omega/2$  ise  $\Theta = 1$  olur. Diğer frekans aralıklarında bu değer sıfırdır. Burada  $\Delta\omega = 0,005$  THz olarak belirlenir. Bu hesaplamayı her bir frekans değeri için yapmamız gereklidir. Bu yüzden işlemler gereğince uzun sürmektedir. Hesaplama sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalar bir tepe oluşturur [47,49,50].

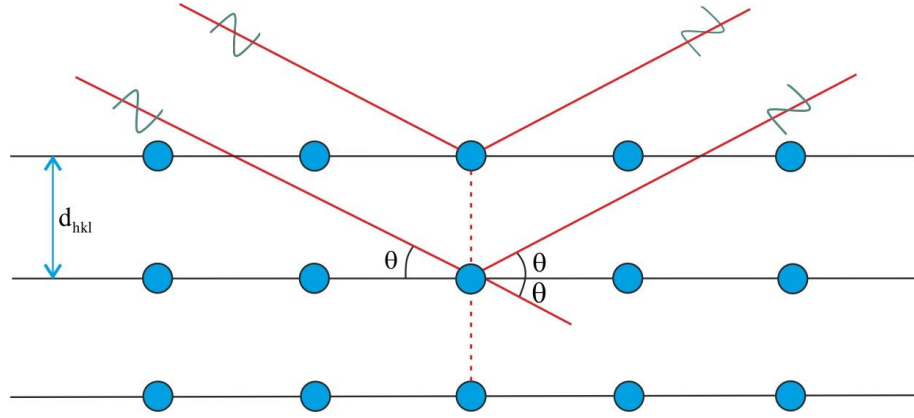
## 2.2. Ters Örgü ve Brillouin Bölgesi

Ters örgünün oluşum mekanizması kristallerde kırınım şartlarına göre belirlenir. Bildiğimiz gibi “Bragg yasası” olarak bilinen yasa;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.8)$$

şeklindedir. Bu yasada Şekil 2.7.'deki gibi düzlem üzerine  $\lambda$  dalga boylu bir ışın düştüğünde, kristalin atomlarından saçılan ışınların bir perde üzerindeki kırınımı, ters örgüyü oluşturur. Kristalleri oluşturan düzlemlerde belirli bir yoğunlukta atom bulunmaktadır. Periyodiklikten dolayı yük derişi, elektron yoğunluğu ya da manyetik moment yoğunluğu gibi fiziksel özellikler korunmaktadır [43]. Kristaldeki elektron sayısı yoğunluğu aşağıdaki denklemle tanımlanır.

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}) \quad (2.9)$$



Şekil 2.7. Bir kristal düzlemindeki yansıma

Kristalin örgü vektörlerini Denklem 2.3'teki gibi oluşturursak Denklem 2.9'u tek boyutta ele alıp (daha sonra üç boyuta genelleyeceğimiz) elektron yoğunluğunu Fourier serisine açarak  $x$  doğrultusunda, “ $a$ ” genliğine sahip sinüzoidal bir  $n(x)$  fonksiyonu;

$$n(x) = n_o + \sum_{p>0} \left[ C_p \cos\left(\frac{2\pi p}{a} x\right) + S_p \sin\left(\frac{2\pi p}{a} x\right) \right] \quad (2.10)$$

gibidir. Burada  $p$  pozitif bir tamsayı iken  $C_p$  ve  $S_p$  açılımın Fourier sabitleridir. Denklemdeki  $\frac{2\pi}{a}$  terimi  $n(x)$ 'in  $a$  periyoduna sahip olmasını destekler.

$$n(x + a) = n_o + \sum_{p>0} \left[ C_p \cos\left(\frac{2\pi p}{a} x + 2\pi p\right) + S_p \sin\left(\frac{2\pi p}{a} x + 2\pi p\right) \right] \quad (2.11)$$

$$n(x + a) = n_o + \sum_{p>0} \left[ C_p \cos\left(\frac{2\pi p}{a} x\right) + S_p \sin\left(\frac{2\pi p}{a} x\right) \right] = n(x)$$

$$n(x) = \sum_p n_p \exp\left(i \frac{2\pi p}{a} x\right) \quad (2.12)$$

Denklem 2.12'de ki toplam  $p$  tamsayıları üzerinden,  $n_p$  karmaşık katsayılarını içermektedir. Bu denklem üzerinde yapılan birtakım düzenlemeler ile kristaldeki elektron yoğunluğu üç boyutta Denklem 2.13'deki gibi yazılabilir;

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}). \quad (2.13)$$

Denklem 2.13'te verilmiş olan bakıldığında  $\vec{G}$  vektörü (ters) ve  $\vec{r}$  örgü öteleme vektörünü belirlememiz gereklidir.

$$\begin{aligned} \vec{G} &= h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \\ \vec{r} &= u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3 \end{aligned} \quad (2.14)$$

Burada  $h$ ,  $k$  ve  $l$  miller indislerini ifade eder.  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  ve  $\vec{b}_3$  ters örgü öteleme vektörü olup  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  kristal sistemin örgü vektörlerini temsil eder. Denklem 2.13'teki skaler çarpım;

$$\vec{G} \cdot \vec{r} = h\vec{b}_1\vec{a}_1 + k\vec{b}_2\vec{a}_2 + l\vec{b}_3\vec{a}_3 \quad (2.15)$$

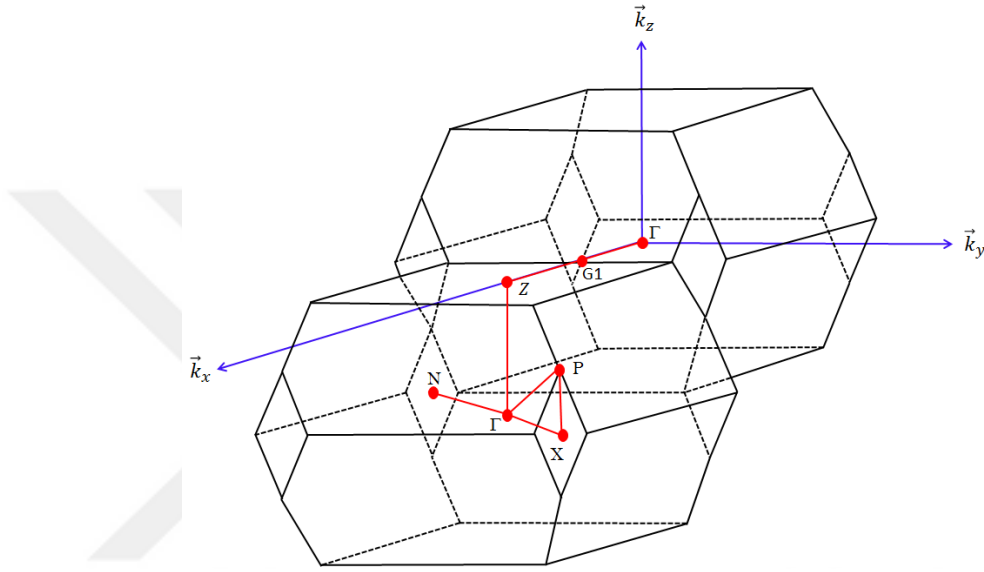
olur. Burada  $h$ ,  $k$  ve  $l$  katsayıları birer sabittir. Ters örgü vektörleri  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  ve  $\vec{b}_3$  aşağıdaki şartı sağlamalıdır;

$$\begin{aligned} \vec{b}_1\vec{a}_1 &= 2\pi \\ \vec{b}_2\vec{a}_2 &= 2\pi \\ \vec{b}_3\vec{a}_3 &= 2\pi \end{aligned} \quad (2.16)$$

Denklem 2.16 aşağıdaki gibi genişletilirse ters örgü vektörleri elde edilir [44],

$$\begin{aligned} \vec{b}_1\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) &= 2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) & \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_2\vec{a}_2(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) &= 2\pi(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) & \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \\ \vec{b}_3\vec{a}_3(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) &= 2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) & \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Gerçek uzayda kristallerin Wigner-Seitz hücresi ters uzayda Brillouin bölgesi olarak adlandırılır [44]. BCT yapının Brillouin Bölgesi, ters örgü vektörleri ile Denklem 2.18’de verilmiştir. Yüksek simetriye sahip geçiş noktalarının koordinatları Denklem 2.19 ile verilmiştir. Şekil 2.8.’de [51] BCT yapının Brillouin bölgesi çizilmiştir. Şekil 2.8.’de gösterildiği gibi I. Brillouin bölgesi için [100] gidiş yönü ve [001] gidiş yönü olmak üzere iki tane Z noktası kullanılmıştır.



Şekil 2.8. BCT yapının Brillouin bölgesi

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left( 0, \hat{j}, \frac{a}{c} \hat{k} \right) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left( \hat{i}, 0, \frac{a}{c} \hat{k} \right) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \left( \hat{i}, \hat{j}, 0 \right) \quad (2.18)$$

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a} (0,0,0) \quad Z = \frac{2\pi}{a} (1,0,0) \quad \text{yada} \quad Z = \frac{2\pi}{a} \left( 0,0,\frac{a}{c} \right) \quad (2.19)$$

$$X = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right) \quad P = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{a}{2c} \right) \quad N = \frac{2\pi}{a} \left( 0, \frac{1}{2}, \frac{a}{2c} \right)$$

### 2.3. Kristallerde Band Yapısı

Bir kristalin  $1 \text{ cm}^2$ 'lik bir parçasını düşündüğümüzde bu parçada yaklaşık olarak Avogadro sayısı kadar atom bulunmaktadır. Bu atomların her biri 1 s, 2 s, 2 p, ... şeklindeki seviyelere yerleşecektir. Fakat dikkat edilirse Pauli dışarlama ilkesine göre

her bir seviyeye zıt spinlere sahip elektronların yerleşmesi uygundur. Bu açıdan  $\approx 10^{23}$  tane elektronun yerleşmesi sorun teşkil etmektedir. Bu yerleşimi ise her bir seviyede zıt spinlere sahip elektronlar üst üste gelerek doldurmuşlardır. Daha basit şekilde örneklendirecek olursak; bir kalemle çok ince bir kutu çizip onun içine  $\approx 10^{23}$  tane birbirine dokunmayan çizgi çektiğimizi düşünürsek kutuya baktığımızda içi tamamen dolu bir kutu görmüş oluruz [52]. İşte bandlarda bu şekilde oluşmaktadır. Hepsi çok az bir farkta olsa birbirinden ayrılmış enerji seviyelerinde oturan farklı spinlere sahip elektronlar s, p, d, f, ... seviyelerinde bir band oluştururlar.

## 2.4. Kristal ve Örgü Titreşimleri

### 2.4.1. Fononlar

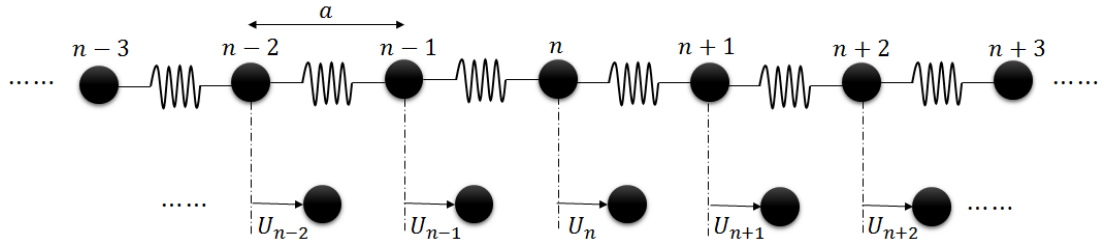
Kristallerin belirli bir sıcaklık aralıklarında atomlarının titreşimiyle yayınlanan enerji kuantumludur. Örgünün titreşmesinden yayılan bu enerjiye sahip parçacıklar ise fonon olarak adlandırılır [52]. Kristaldeki elastik dalgalar fononlar aracılığıyla oluşur. Ayrıca bunlar Bose-Einstein istatistiğine de uygundur [45]. Fononların herhangi bir  $\omega$  açısız frekansa sahip bir titreşim sonunda  $\hbar\omega$ 'lık bir enerji ortaya çıkar. Bir foton bir kristalden saçılırken enerji korunumunu gerçekleştirir. Bu momentum, kristal momentumu olarak literatüre geçmiştir [43,53].

$$\text{Enerjinin Korunumu} \quad : \quad \hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega \quad (2.20)$$

$$\text{Momentumun Korunumu} \quad : \quad \hbar\vec{k}_s = \hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{q} \quad (2.21)$$

### 2.4.2. Tek atomlu örgü titreşimleri

Kristal bir örgüde atomlar denge konumu civarında titreşim hareketi yaparlar. Şekil 2.9.'daki gibi tek boyutlu bir örgüyü ele alarak örgü içindeki atomların salınımlarından yola çıkarsak esnek dalgaın frekansını, dalga vektörlerini ve bunların değişimlerini inceleyebiliriz [52].



Şekil 2.9. Bir boyutta örgü titreşimleri

Newton'un II. Hareket yasası ve Hooke kanunu dahilinde  $n$ 'inci atomun  $(n + 1)$ 'inci atomla titreşimi aşağıdaki gibidir;

$$F_{n-(n+1)} = -\alpha(U_n - U_{n+1}) \quad (2.22)$$

burada  $\alpha$  yay sabiti olup  $n$ 'inci atomun  $(n - 1)$ 'inci komşu atomla titreşimi;

$$F_{n-(n-1)} = -\alpha(U_n - U_{n-1}) \quad (2.23)$$

Denklem 2.23'te verilen eşitlikle tanımlanır. Böylece  $n$ 'inci atoma etkiyen toplam kuvveti Denklem 2.24'teki gibi yazabiliriz;

$$F = M \frac{d^2 U_n}{dt^2} = [-\alpha(U_n - U_{n+1}) - \alpha(U_n - U_{n-1})] \quad (2.24)$$

Özdeş atomlar aynı frekans ve genlikte titreştikleri düşünülürse  $n$ 'inci atomun yer değiştirmesi;

$$U_n = Ae^{-i(kX_n - \omega t)} \quad (2.25)$$

olur.  $X_n$ ,  $n$ 'inci atomun orjine olan mesafesini tanımlarken bu kapalı formun açılımı " $X_n = na$ " şeklindedir. Burada " $a$ " iki atom arasındaki mesafedir. Denklem 2.25 düzenlenip Denklem 2.24'te yerine yazılarak Denklem 2.24 çözümlenebilir. Böylelikle tek atomlu örgü titreşimleri için dispersiyon bağıntısı;

$$\omega^2 = \frac{4\alpha}{M} \sin^2 \left( \frac{ka}{2} \right) \quad (2.26)$$

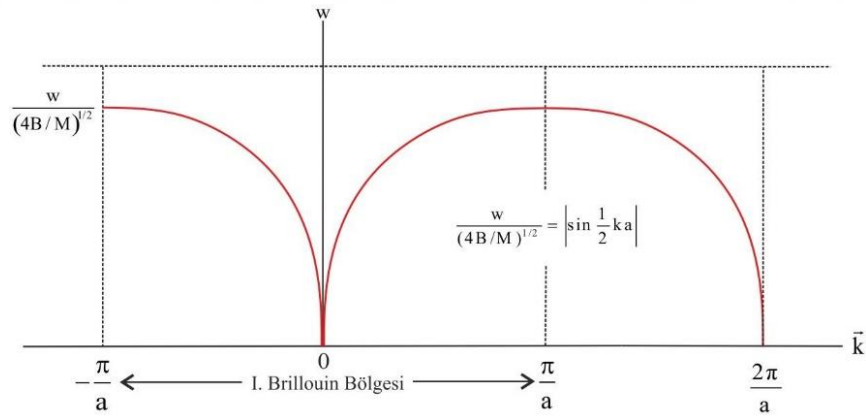
elde edilir [45,53,54]. Bu frekans ifadesi küçük açılarda;

$$\omega = \sqrt{\frac{4\alpha}{M}} \frac{ka}{2} \quad (2.27)$$

eşitliği ile verilir ve  $k = 2\pi/\lambda$  dalga vektörü dahilinde ele alınırsa faz hızı ( $v_F$ ) ve grup hızı ( $v_G$ );

$$\begin{aligned} v_F &= \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{\alpha}{M}} a \\ v_G &= \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{\alpha}{M}} a \end{aligned} \quad (2.28)$$

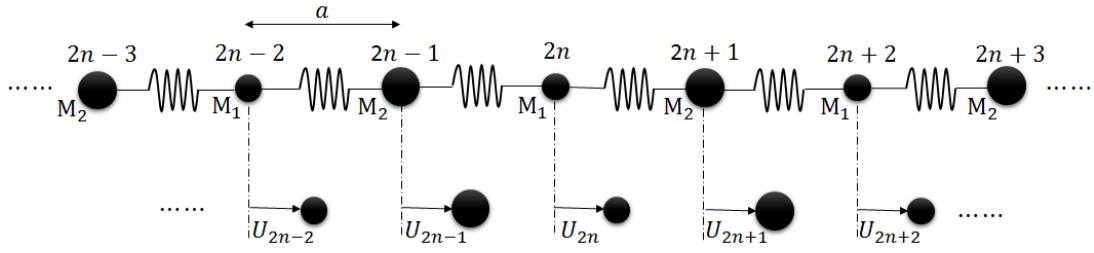
birbirlerine eşit olur. Böylelikle Brillouin bölgesinde Bragg kırınımının gerçekleşmektedir [52].



Şekil 2.10. Tek atomlu örgü titreşiminden elde edilen frekansın dalga vektörüne göre değişimi

### 2.4.3. İki atomlu örgü titreşimleri

Kütleleri birbirinden farklı olan iki atomlu bir örgü tek boyutta Şekil 2.11.'deki gibi resmedilebilir.



Şekil 2.11. Bir boyutta farklı kütlelere ait atomik örgü titreşimi

Örgüdeki atomların titreşimi tek atomlu örgü titreşimine benzerdir. Merkezdeki  $2n$  atomunun komşu atomlarla titreşmesiyle oluşan hareket denklemini yazarsak:

$$\begin{aligned} F_{2n-2n+1} &= -\alpha(U_{2n} - U_{2n+1}) \\ F_{2n-2n-1} &= -\alpha(U_{2n} - U_{2n-1}) \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} F_{2n-1-2n} &= -\alpha(U_{2n-1} - U_{2n}) \\ F_{2n-1-2n-2} &= -\alpha(U_{2n-1} - U_{2n-2}) \end{aligned} \quad (2.30)$$

olur. Denklem 2.29 ve Denklem 2.30'un hareket denklemleri;

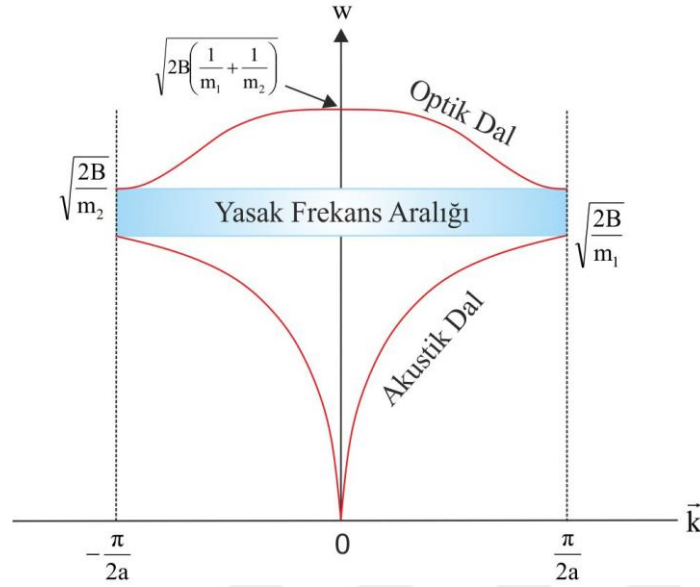
$$M_1 \frac{d^2 U_{2n}}{dt^2} = -\alpha(2U_{2n} - U_{2n+1} - U_{2n-1}) \quad (2.31)$$

$$M_2 \frac{d^2 U_{2n-1}}{dt^2} = -\alpha(2U_{2n-1} - U_{2n} - U_{2n-2}) \quad (2.32)$$

eşitlikleri ile verilir. Bu iki denklemin ortak çözümü bize bir boyutta iki atomlu örgü titreşimlerinin dispersiyon bağıntısını;

$$\omega^2 = \alpha \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \alpha \left[ \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{M_1 M_2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.33)$$

verir [45,53,54].



Şekil 2.12. İki atomlu örgü titreşiminden elde edilen frekans – dalga vektörü grafiği

#### 2.4.4. Akustik ve optik modlar

Denklem 2.33 incelenirse aradaki pozitif ve negatif işaretin durumuna göre optik ve akustik modlar belirlenir. Eğer işaret negatif ise frekansta bir azalma gözlemlenir ki frekanstaki bu düşme “Akustik Mod” olarak ifade edilir. Akustik mod için dispersiyon bağıntısı ise Denklem 2.34’teki gibidir [53,54];

$$\omega^2 = \alpha \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) - \alpha \left[ \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{M_1 M_2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.34)$$

Eğer Denklem 2.33’teki işaret pozitif ise o zaman frekansta bir artış gözlemlenir ve frekanstaki bu yükseliş “Optik Mod” olarak ifade edilir. Optik modun dispersiyon bağıntısı Denklem 2.35’teki gibidir:

$$\omega^2 = \alpha \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) + \alpha \left[ \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{M_1 M_2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

Bir kristalin ilkel hücresinde  $n$  tane atom varsa bunların 3 tanesi akustik,  $n - 3$  tanesi ise optik mod olmak üzere  $3n$  tane dala ayrılır. Bu modların daha iyi anlaşılması için

bir örnek verelim. İlkel hücresinde 3 atom içeren bir kristal yapı toplam 9 dala sahipken bunların bir tanesi LA, iki tane LO ve iki tane TA, dört tanede TO dala ayrılmıştır. LA “boyuna akustik” iken, LO “boyuna optik” modları tanımlar. TA “enine akustik” iken, TO “enine optik” modları belirtir [43,45,53,54].



## BÖLÜM 3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

### 3.1. Giriş

Tek elektronlu sistemlerin kuantum yapısı Schrödinger dalga denklemi aracılığıyla çözümlenince bunu birden fazla elektronu bulunan sistemlere uygulayabilmek için birçok çalışma yapılmıştır. 1960'ların ortalarına doğru çok elektronlu sistemlerin temel hal özelliklerini belirleyebilmek için başarılı bir yöntem olan yoğunluk fonksiyonel teorisinin temelleri inşa edilmiştir. Bu temel Hohenberg-Kohn teoremi [55] ile onun devamı olan Kohn-Sham teoremi [56] üzerine tesis edilmiştir. Biz bu kısımda, yoğunluk fonksiyonel teorisinin esas aldığı temel teoremlerden ve elektronik enerji fonksiyonundan bahsedeceğiz.

### 3.2. Yoğunluk Temel Değişkeni

Katılar moleküllerden, moleküller ise birden fazla çekirdek, baryon ve fermiyonlardan oluşmaktadır. Sistemimiz herhangi bir dış kuvvetin etkisinde değilse molekülün kinetik enerjisi sabit kalmalıdır [57]. Kolaylık sağlaması açısından moleküllerin kütle merkezleri orjinde hareketsiz kabul edilir. Bu durumda Hamiltonyen;

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) \quad (3.1)$$

Denklem 3.1'deki gibi ifade edilir.  $\hat{T}$  operatörü kinetik enerjiyi,  $\hat{V}$  operatörü potansiyel enerjiyi, “n” ifadesi operatörün çekirdeğe etkisini “e” ifadesi ise elektronları temsil eder. Moleküllerin çekirdekleri belirli bir  $\vec{R}$  konumunda hareket ederken, fermiyonlar üzerine etki eden kuvvetle karşılaştırılırsa çekirdeklerin elektronlara göre daha küçük bir ivmeyle hareket ettiği görülür. Dolayısıyla bu hareket ihmal edilebilir. Böylece  $\hat{T}_n(\vec{R})$  terimini ihmal ederiz ve yapıdaki elektronların enerjisi;

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

haline gelir.  $\hat{V}_{nn}(\vec{R})$  terimini denklemin dışında tutarsak Denklem 3.2’de sadece elektronlara bağlı enerjileri ifade edebilecek bir hamiltonyen elde edilir.

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

Bu genellemelerden sonra Schrödinger Denklemi:

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

fomunu alır. Tüm çözümleri içinde bulunduran orjinal bir hamiltonyen düşünürsek Denklem 3.5’teki dalga fonksiyonu belirli bir aralık dahilinde;

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

elde edilir. Bu yaklaşım ‘Born-oppenheimer yaklaşımı’ olarak adlandırılır [57].

Bir elektronik sistemin çok cisim temel hal dalga fonksiyonu, elektronik yük yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak  $\Psi_{[\rho(\vec{r})]}$  şeklinde yazılabilir [45,48,58,59]. Bu dalga fonksiyonunun oluşumunu daha detaylıca inceleyebilmek ve sistemdeki etkisini daha iyi anlayabilmek için N elektronlu bir sistemi tetkik ederek başlamak, doğru bir adım olacaktır. Bu sistemdeki elektron ve çekirdeklerin hareketlerini düşünürsek bunların birbirleriyle olan etkileşimi sonucu bir  $V_{dış}(\vec{r})$  potansiyel etki alanı oluşmaktadır. Böyle bir sistemde dejenere olmayan dalga fonksiyonları  $\Psi_{[\rho(\vec{r})]} = \Psi_{[r_1, r_2, \dots, r_n]}$  ve sisteme uygun olan bir  $\rho(\vec{r})$  yük yoğunluğu seçelim. Schrödinger dalga denklemi göz önüne alınarak denklemin sağ tarafındaki enerji ifadesini  $E_{el}$ , sol taraftaki hamiltonyeni  $H$  olarak tanımlarız. Böylece  $\rho(\vec{r})$  yoğunluğuna bir artış getirmesi için farklı bir  $\Psi'$  taban durum dalga fonksiyonu ile bu fonksiyonun etkileştiği

potansiyeli  $V'_{dış}(\vec{r})$  olarak seçebiliriz. Böylelikle oluşturulan Schrödinger dalga denklemleri;

$$V'_{dış}(\vec{r}) - V_{dış}(\vec{r}) \quad (3.6)$$

şeklindedir. Bu teoremin ispatı bizim için oldukça önemlidir. Çünkü bizi bir sonraki basamağa yani enerji dönüşüm prensibinin yorumlanmasına taşıyacaktır. N elektrona sahip bir sistemde Denklem 3.4'teki gibi bir Schrödinger dalga denklemini ele alıp denklemin hamiltonyenini, dalga fonksiyoneli, enerji terimi ile potansiyelini ve bu potansiyele uygun bir yoğunluk fonksiyonu tanımlayabiliriz. Sistemdeki elektronların etkileşiminden kaynaklanan bir dış potansiyel  $V_{dış}(\vec{r})$ , sistemin yoğunluk fonksiyoneli  $\rho(\vec{r})$ , sistemin temel hal dalga fonksiyoneli  $\Psi_{[\rho(\vec{r})]} = \Psi_{[r_1, r_2, \dots, r_n]}$ , enerji operatörleri  $H$  ve  $E_{el}$  olarak seçildikten sonra yük yoğunluğuna karşı bir artış getirebilmek için farklı bir taban durumundaki  $\Psi'$  dalga fonksiyonu ile  $V'_{dış}(\vec{r})$  potansiyeli seçilir. Bu seçim bize açıkça göstermektedir ki Denklem 3.6'daki eşitliğin sağladığı tüm olası durumlarda  $\Psi' = \Psi$ 'a eşit olacaktır. Çünkü  $\Psi$  ve  $\Psi'$  durumları, farklı hamiltoniyenlerin öz durumlarıdır. Böylelikle  $\Psi'$  ifadesine karşılık gelen hamiltoniyen  $H'$  ve enerji  $E'_{el}$  olacak şekilde seçilebilir.  $\Psi$  ve  $\Psi'$ 'nün yoğunluklarını aynı kabul ederek;

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

yazılabilir. Ayrıca benzer biçimde bu ifade aşağıdaki şekilde de yazılabilir;

$$E'_{el} < E_{el} + \int dr (V_{dış}(r) - V'_{dış}(r)) \rho(r) \quad (3.8)$$

Yukarıda yazdığımız iki denklemi bir araya getirirsek;

$$E_{el} + E'_{el} < E'_{el} + E_{el} \quad (3.9)$$

Denklem 3.9 elde edilir. Bu ifade de  $V_{dış}(r)$ 'nin,  $\rho(r)$ 'nin bir fonksiyonu olduğunu gösterir. Çünkü, etkileşimleri tersine çevirdiğimizde  $V'_{dış}(r) - V_{dış}(r) > V_{dış}(r) - V'_{dış}(r)$  olduğunu bulduk. Bunun sebebi  $\rho(r)$ 'nin artmasıdır. Böylece  $V_{dış}(r)$  potansiyelini  $V_{dış}(\rho(r))$  ve  $\Psi$  dalga fonksiyonunu da  $\Psi(\rho(r))$  şeklinde yazabilmemizdir. Bu sonuç; bize teoremin doğruluğunu gösterir.  $V_{dış}(r)$  ve  $\Psi$ 'yi  $\rho(r)$ 'nin birer fonksiyonu olarak tanımlayabilmemiz, sistemin diğer elektronik özelliklerini de bu şekilde tanımlayabilmemize olanak sağlar.

Henüz daha tam olarak genel yoğunluk  $n(r)$ 'yi ve buna bağlı olarak genel dalga fonksiyonu  $\Psi(n(r))$ 'yi bilmiyoruz. Bunu çözümlmek için Hohenberg ve Kohn aşağıdaki şekilde yeni bir  $F[n]$  fonksiyoneli tanımlamışlardır [48,55];

$$F[n] = T + V_{ee} \quad (3.10)$$

Buradaki  $T$  ve  $V_{ee}$  sırasıyla birden fazla parçacıklı sistemler için kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşim enerjisini tanımlarken,  $F[n]$  özel bir sisteme veya dış potansiyele ait olmayan genel bir fonksiyoneldir. Hohenberg ve Kohn bu fonksiyonel yardımıyla verilen bir dış potansiyel için toplam enerjiyi şu şekilde tanımlamıştır [55];

$$E_{el}[V_{dış}, n] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[n] \quad (3.11)$$

### 3.2.1. Enerji dönüşüm prensibi

Denklem 3.11'deki eşitlikte verilen  $E_{el}[V_{dış}, n]$  fonksiyoneli yük yoğunluğu  $n$ 'ye bağlı olan bir dönüşüm prensibine uyar. Başka bir deyişle  $E_{el}[V_{dış}, n]$  fonksiyonelinin minimum değeri sadece bir tek yoğunluk için ( $n(r)=\rho(r)$ ) sağlanır [48,60]. Diğer hiçbir  $n(r)$  değeri bu durumu karşılamaz.

Bu teoremin ispatı oldukça basittir.  $\Psi$  dalga fonksiyonu dejenere olmamış kabul edilmişti. Bu nedenle  $\Psi$ , aşağıdaki ifadeden bulunacak olan diğer  $\Psi'$  dalga fonksiyonlarına göre daha düşük değerli, doğru taban durum fonksiyonudur.

$$E_{el}[\Psi'] = (\Psi', H\Psi') \quad (3.12)$$

Böylece diğer  $n(r)$  değerlerine karşılık gelen  $\Psi'$  dalga fonksiyonlarının enerjileri ile,  $\rho(r)$  temel hal yoğunluğuna karşılık gelen  $\Psi$  dalga fonksiyonlarının enerjisi şu şekilde karşılaştırılabilir;

$$E_{el}[\Psi'] = \int dr V_{dış}(r)n(r) + F[n] > \varepsilon_{el}[\Psi] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[\rho] \quad (3.13)$$

Bu ifadeden açıkça görülür ki;

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] < E_{el}[V_{dış}, n] \quad (3.14)$$

eşitliğinde verildiği gibidir. Burada  $E_{el}[V_{dış}, \rho]$ ,  $V_{dış}(r)$  potansiyeline sahip ve  $N$  elektrondan oluşan bir sistemin taban durum enerjisidir [45,48,60].

### 3.2.2. Elektronik enerji fonksiyonu

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin temel aldığı iki önemli teoremi bu şekilde açıkladıktan sonra,  $F[\rho]$  fonksiyonunu aşağıdaki şekilde açık bir biçimde yazabiliriz.

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \int dr' dr \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + G[\rho] \quad (3.15)$$

Böylece Denklem 3.11'de verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu;

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + \frac{e^2}{2} \int \int dr' dr \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + G[\rho] \quad (3.16)$$

şeklini alır. Buradaki  $G[\rho]$ , 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan  $F[\rho]$  tipinde bir fonksiyoneldir [56].

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{dt}[\rho] \quad (3.17)$$

Bu denklemdeki  $T_0[\rho]$ ,  $\rho(r)$  yoğunluklu birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistemin kinetik enerjisidir.  $E_{dt}[\rho]$  ise, hala tam olarak bilinmemekle beraber, bağımsız elektron modeli için klasik olmayan çok cisim değiş-tokuş etkileşimlerini ifade eder. Denklem 3.16 ve Denklem 3.17 birlikte yazılırsa, enerji ifadesi;

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr' dr \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{dt}[\rho] \quad (3.18)$$

olur. Bu eşitlikte verilen enerji değerlerini bulmak için başlıca üç zorluk vardır [48].

- $E_{el}$  değerini minimum yapan  $\rho(r)$  temel hal elektronik yük yoğunluğunu tanımlamak için bir metot gereklidir.
- Dalga fonksiyonu ile ilgili bilgi olmadığından sadece verilen  $\rho(r)$  yoğunluğu ile  $T_0[\rho]$  değeri tam olarak belirlenemez.
- Birkaç basit sistem dışında hakkında hiçbir bilgiye sahip olmadığımız  $E_{dt}[\rho]$  fonksiyonu için bazı yaklaşımlar yapmak gereklidir.

### 3.3. Kendi Kendini Doğrulamayan Kohn-Sham Eşitlikleri

Yukarıda sözünü ettiğimiz ilk iki zorluk Kohn ve Sham'ın önerileriyle 1965 yılında aşağıdaki şekilde çözümlenmiştir [56]. Bu kısımda Denklem 3.13 ile verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun  $n(r)$  olduğunu kabul edeceğiz. Bu durumda Denklem 3.18;

$$E_{el}[V_{dış}, n] = T_0[n] + \int dr V_{dış}(r) n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr' dr \frac{n(r) n(r')}{|r - r'|} + E_{dt}[n] \quad (3.19)$$

şeklini alır. Öncelikle aşağıdaki gibi tanımlanan bir  $n(r)$  elektron yoğunluğuna bağlı bir  $V_{den}$  tek parçacık deneme potansiyeli tanımlayalım;

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\Phi_j(r)|^2 \quad (3.20)$$

Buradaki toplam dolu durumlar ( $j=1,2,3,\dots,N$ ) üzerinden yapılmaktadır.  $\Phi_j(r)$  ise, aşağıdaki gibi bir Schrödinger eşitliğini sağlayan, birbirleriyle etkileşmediğini kabul ettiğimiz elektronların dalga fonksiyonlarıdır.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{den}}(r) \right] \Phi_j(r) = \epsilon_j \Phi_j(r) \quad (3.21)$$

Bu eşitliğin bir çözümü ise;

$$\sum_j \epsilon_j = \sum_j \left[ \Phi_j, \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{den}}(r) \right) \Phi_j \right] = T_0[n] + \int dr V_{\text{den}}(r) n(r) \quad (3.22)$$

Denklem 3.22’de verildiği gibidir. Bu durumda Denklem 3.19 aşağıdaki şekli alır;

$$\begin{aligned} E_{\text{el}}[n] = & \sum_j \epsilon_j + \int dr V_{\text{den}}(r) n(r) + \int dr V_{\text{dış}}(r) n(r) \\ & + \frac{e^2}{2} \int \int dr' dr \frac{n(r) n(r')}{|r - r'|} + E_{\text{dt}}[n] \end{aligned} \quad (3.23)$$

Bu ifade de verilen  $n(r)$ ’yi,  $V_{\text{den}}$ ’in bir fonksiyonu kabul edip  $V_{\text{den}}$ ’e bağlı olarak ya da  $V_{\text{den}}$ ’i,  $n(r)$ ’nin bir fonksiyonu kabul edip  $n(r)$ ’ye bağlı olarak minimum hale getirmemiz gereklidir.  $n(r)$ ’ye bağlı bir döngü olarak,  $E_{\text{el}}[n]$ ’yi minimum yapacak olan  $V_{\text{den}}(r)$  aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$V_{\text{den}}(r) = V_{\text{dış}}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + \frac{\partial E_{\text{dt}}[n]}{\partial n(r)} = V_{\text{ks}}(r) + \text{sabit} \quad (3.24)$$

Denklemdaki  $V_{\text{ks}}$  Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilir [56];

$$V_{ks}(r) = V_{dış}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + \frac{\partial E_{dt}[n]}{\partial n(r)} = V_{dış}(r) + V_H(r) + V_{dt}(r) \quad (3.25)$$

Buradaki  $V_H$  , “Hartree enerjisi” olarak bilinen enerjidir ve Coulomb potansiyeline eş değerdir. Yukarıdaki eşitlikte karşılığı;

$$V_H(r) = e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} \quad (3.26)$$

şeklindedir.  $V_{dt}$  ifadesi ise;

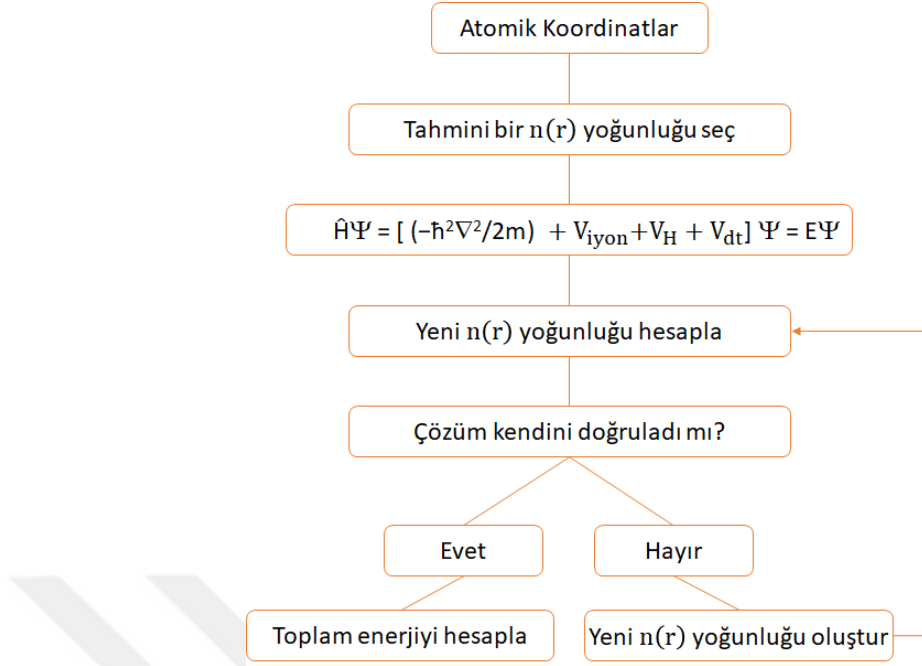
$$V_{dt}(r) = \frac{\partial E_{dt}[n]}{\partial n(r)} \quad (3.27)$$

olup etkin bir tek elektron değiş-tokuş potansiyelidir. Şimdi Denklem 3.21 ve Denklem 3.20 sırasıyla temel hal durumunu temsil edecek şekilde aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ks}(r) \right] \Phi_j(r) = \epsilon_j \Phi_j(r) \quad (3.28)$$

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\Phi_j(r)|^2 \quad (3.29)$$

Denklem 3.28’de köşeli parantez içindeki ifade Kohn-Sham hamiltoniyeni ( $\hat{H}_{ks}$ ) olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebilmektedir. Bu yüzden bu denklemlere “kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri” adı verilir [56]. Bu doğrulama işlemi aşağıdaki algoritma diyagramıyla açıkça gösterilmiştir. Bilgisayar yardımı ile yapılan hesaplamalarda Şekil 3.1.’de görülen algoritma diyagramı kullanılmıştır [61,62]. Kullanılan program, bizim verdiğimiz  $n(r)$  yoğunluklarını ele alarak enerjinin aldığı minimum değeri bulmaya çalışmaktadır. Enerjinin minimum değerini veren  $n(r)$  fonksiyonu bizim aradığımız doğru taban hali yoğunluk fonksiyonu olur ve bundan sonraki işlemler bu değer esas alınarak yapılır.



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

### 3.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Bölüm 3.2.2’de bahsettiğimiz üçüncü zorluk, yani  $E_{\text{dt}}[\rho]$  değerinin belirlenmesi “Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)” kullanılarak aşılmıştır. Bu yaklaşımda, sistem homojen bir elektron gazı olarak düşünülür ve elektronik yük yoğunluğu bu sisteme göre belirlenir [48,60]. Böylece  $\rho(r)$  sistem içinde çok az değişir ve aşağıdaki yaklaşımı yapmak mümkün hale gelir;

$$E_{\text{dt}}(\rho) \cong \int d\rho(r) \epsilon_{\text{dt}}[\rho(r)] \quad (3.30)$$

Buradaki  $\epsilon_{\text{dt}}[\rho(r)]$ , elektron gazındaki her bir elektronun değiş-tokuş enerjisidir. Yukarıdaki eşitliğe uygun gelen değiş-tokuş potansiyeli ise;

$$V_{\text{dt}}(r) = \frac{d}{d\rho} \{ \epsilon_{\text{dt}}[\rho(r)] \rho(r) \} \equiv \mu_{\text{dt}}[\rho(r)] \quad (3.31)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $\mu_{dt}[\rho(r)]$ , bu düzenli sistemin kimyasal potansiyeline değiş-tokuş katkısıdır. Elektronlar arası ortalama uzaklığı  $r_s$  olarak alırsak,  $\rho$ 'yu;

$$\rho^{-1} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (3.32)$$

şeklinde tanımlanabilir. Böylece Denklem 3.30'u aşağıdaki şekilde yazabiliriz;

$$V_{dt} \equiv \mu_{dt} = \varepsilon_{dt} - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{dt}}{dr_s} \quad (3.33)$$

sonuç olarak Denklem 3.18, Denklem 3.25, Denklem 3.29 ve Denklem 3.30'u kullanarak toplam taban durum enerjisi için aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$E_{el} = \sum_j \varepsilon_j + \int dr \{ \varepsilon_{dt}[\rho(r)] - \mu_{dt}[\rho(r)] \} \rho(r) + \frac{e^2}{2} \int \int dr' dr \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} \quad (3.34)$$

Bu eşitlikten de açıkça görüleceği gibi enerji ifadesindeki bütün terimler yük yoğunluğuna bağlı olarak yazılabilmektedir. Zaten Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin de getirdiği en büyük yenilik, Kohn-Sham eşitliklerinden bulunabilen  $\rho(r)$  yük yoğunluğu sayesinde enerji ifadesindeki bütün terimlerin bilinmesi ve böylece toplam enerjinin rahatlıkla belirlenebilmesini sağlamasıdır.

$\varepsilon_{dt}$  için uygun olan bazı sonuçları sıralayabiliriz:

- a. Wigner (1938) - Ryd biriminde ;

$$\varepsilon_{dt} = -\frac{0.9164}{r_s} - \frac{0.88}{(7.8 + r_s)} \quad (3.35)$$

- b. Ceperley ve Alder [27], Perdew ve Zunger'in [63] belirledikleri parametreleri kullanarak, polarize olmamış bir elektron gazı için Hartree biriminde, 1 Hartree=2 Ryd;

$$\varepsilon_{dt} = \frac{0.4582}{r_s}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r_s \geq 1 \text{ iken;} \\ -\frac{0.14233}{1 + 1.9529\sqrt{r_s}} \\ r_s < 1 \text{ iken;} \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s \end{array} \right\} \quad (3.36)$$

### 3.5. Genel Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Genel Gradyent Yaklaşımı (GGA) elektronik durum yoğunluğunun homojen bir şekilde dağılım göstermediği durumlarda kullanılmaktadır. Böylece  $\rho(\vec{r})$  sistemin tümünde farklılık gösterir. GGA yaklaşımında LDA yaklaşımından farklı olarak elektronik yük yoğunluğunun gradyenti de hesaba katılmıştır. GGA yaklaşımı daha iyi bir yöntem olduğu düşünülebilir olmasına rağmen LDA yaklaşımı bazı durumlarda GGA yaklaşımına göre daha iyi sonuçlar verebilir. Bir çok farklı sistemlerde özellikle yapısal enerji ve atomik bağ uzunlukları tayininde daha iyi sonuçlar verebilmektedir. GGA yaklaşımı için değiş-tokuş enerjisi;

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int F_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (3.37)$$

denklemleri ile verilir [51,64]. Denklem 3.37’de belirtilmiş olan  $F_{XC}$  boyutsuz niceliklerdir. Günümüzde kullanılan GGA fonksiyonelleri şöyle örneklendirilebilir: Perdew ve Wang (PvW), Becke-Perdew (BP), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew-Becke-Ernzerhof (PBE), Perdew ve Vosko (PV) verilebilir. GGA yaklaşımı için değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi LDA yaklaşımının üzerine bir  $F_{XC}$  faktörü eklenerek belirtilmektedir. Bu enerji;

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r})) F_{XC}(r_s, s) d\vec{r} \quad (3.38)$$

denklemini ile verilir [51,64]. Denklem 3.38’de  $s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho|}{2k_f\rho}$  ifadesi boyutsuz bir nicelik olup yoğunluk gradyentini gösterir.  $k_s = \left(\frac{4k_f}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$  ve  $k_f = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$  olarak verilir. GGA yaklaşımı ile toplam enerji, denge uzaklıkları, bağlanma enerjileri, bağ uzunlukları ve açıları gibi birçok özelliği belirlemek mümkündür. Özellikle 4d ve 5d geçiş metalleri için hesaplama yapılacaksa LDA yaklaşımına göre çok iyi sonuçlar vermektedir.

### 3.6. Pseudopotansiyel Metodu

Bu metod 1966’da Harrison tarafından yazılan kitapta ve 1970’de Cohen ve Heine’nin ortak çalışması olan bir araştırma makalesinde ilk olarak ele alınmıştır. Bu kısımda bu metodu kısaca açıklayıp önemli noktaların üzerinde durulacaktır [48,58].

Bir atom çekirdek, kor ve değerlik elektronları olmak üzere üç kısımdan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir ve kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir. Bir örneklemeyle  $1s^2 2s^2 2p^2$  elektronik dizilimine sahip karbon atomunda,  $1s^2$  ve  $2s^2$  yörüngelerindeki elektronlar kor elektronlar olarak adlandırılır. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresine yerleşirler. Çekirdekle kor elektronlarının oluştuğu sisteme iyon kuru denir. Şimdi kor ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir kristal düşünelim. Bu kristal sistemdeki değerlik ve kor elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olsun. Pseudopotansiyel yaklaşıma göre, böyle bir kristalde elektronik özelliklerin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon korları bir katkı sağlamaz. Böyle bir sistemin elektronik özellikleri belirlenirken Schrödinger daga denkleminde yararlanılabilir;

$$H\Psi = \epsilon\Psi \quad (3.39)$$

Burada H hamiltoniyeni; T kinetik enerji ile kor elektronlardan kaynaklanan  $V_A$  etkin potansiyelin toplamıdır. Denklemde yer alan  $\Psi$  dalga fonksiyonu ise, değerlik elektronlarından gelen etkisi az olan bir  $\phi$  fonksiyonu ile, iyon korlarından kaynaklanan  $\phi_c$  fonksiyonlarının toplamı şeklinde aşağıdaki gibi yazılabilir [48]:

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.40)$$

Eşitliğin sağ tarafında görülen  $b_c$  katsayıları  $\Psi$  ile  $\phi_c$ 'nin;

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (3.41)$$

şeklinde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Böylece Denklem 3.39 ve Denklem 3.40'tan yararlanarak denklem 3.31'i yeniden yazabiliriz;

$$H\phi + \sum_c (\epsilon - E_c | \phi_c \rangle \langle \phi_c | \phi) = \epsilon \phi \quad (3.42)$$

Son denklemdeki  $E_c$  ifadesi, kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Bulduğumuz son eşitlikten yararlanarak aşağıdaki gibi iki denklem yazabiliriz [48];

$$(H + V_R)\phi = \epsilon \phi \quad (3.43)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \epsilon \phi \quad (3.44)$$

Yukarıdaki ilk denklemde tanımlanan  $V_R$ , itici bir potansiyel operatörüdür. İkinci denklemdeki  $V_{ps}$  potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar ile, onlardan bağımsız olarak Artencik tarafından yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan bir operatördür [48];

$$V_{ps} = V_A + V_R . \quad (3.45)$$

Bu potansiyel itici bir potansiyel olan  $V_R$  ile etkin bir potansiyel olan  $V_A$ 'nın birbirleriyle yaptıkları etkileşimlerden oluşan zayıf ve etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan  $V_{ps}$  potansiyeline zahiri potansiyel ve  $\phi$ 'ye de zahiri dalga fonksiyonu denir. Bu potansiyel kısa menzilli bir potansiyeldir. Ayrıca çabuk yakınsadığı için, dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir.

### 3.7. Kohn-Sham Eşitliklerinin Momentum Uzayına Taşınması

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

$$(T + V_{ps})\phi_{q,n}(\vec{r}) = \varepsilon_{q,n}\phi_{q,n}(\vec{r}) \quad (3.46)$$

Buradaki  $\vec{r}$ , elektronların pozisyonunu;  $q$ , birinci Brillouin bölgesindeki elektronların dalga vektörlerini ve  $n$  ise enerji bandlarını gösterir. Kristal bir katı için  $V_{ps}$  zahiri potansiyeli,  $V_{ps} = V_{ps}(\vec{r})$  olacak şekilde yerel bir potansiyel olarak düşünülürse aşağıdaki gibi bir Fourier serisine açılabilir [58,65];

$$V_{ps}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G})e^{i(\vec{G},\vec{r})} \quad (3.47)$$

Son denklemdaki  $\vec{G}$ , ters örgü vektörüdür ve  $V(\vec{G})$  ise  $V_{ps}$  'nin Fourier katsayılarını temsil eder. Kohn-Sham eşitliklerini zahiri potansiyellerle çözmek elektron dalga fonksiyonlarını bulmak için standart bir yaklaşımdır. Bu tezde dalga fonksiyonları düzlem dalgaların lineer bir kombinasyonu olarak alınmıştır. Aranılan pseudopotansiyele yakınsama, düzlem dalgaların sayısını düzenli bir şekilde artırarak sağlanabilir.  $N$  bandındaki,  $\vec{q}$  dalga vektörüne sahip bir elektron için düzlem dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{N_0\Omega} \sum_{\vec{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} \quad (3.48)$$

Denklemden görülen  $N_0\Omega$  ifadesi, kristalin hacmidir. Elektronik dalga vektörü  $\vec{q}$ , Brillouin bölgesi boyunca aynıdır. Seçtiğimiz düzlem dalgaların sayısı, kinetik enerjinin daha üzerinde bir durdurma enerjisini meydana getirecek şekilde olmalıdır.

$\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{q} + \vec{G})^2 \leq E_{kesme}A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})$  ifadesi  $\phi_{q,n}$  'nin Fourier uzayındaki bir gösterim şeklidir. Denklem 3.46 ve Denklem 3.47 eşitliklerini, Denklem 3.45'te yerlerine yazıp düzenlenirse;

$$\sum_C A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{G})^2 + \sum_{G'} V(\vec{G}') e^{i(\vec{G}', r)} - \varepsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} = 0 \quad (3.49)$$

ifadesi elde edilir. Bu eşitlik bazı matematiksel işlemler sonunda;

$$\sum_C A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left[ \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{G})^2 - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (3.50)$$

haline gelir. Aşağıda verilen;

$$\left| \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{G})^2 - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right| = 0 \quad (3.51)$$

determinantın çözülmesiyle önemli sonuçlar elde edilir [58,65].

### 3.8. Katıların Örgü Dinamiği

Katıların ısı ısıtması, elastik sabitlerinin belirlenmesi gibi birçok temel özelliğinde örgü titreşimleri büyük bir öneme sahiptir. Özellikle süperiletkenlik olayının bulunmasından sonra yapılan çalışmalar çok büyük bir ivme kazanmıştır. Katıların örgü dinamiğinin hesaplanmasında, hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymayan ab-initio metodunun bulunuşuna kadar yarı kuantum mekaniksel modeller kullanılmaktaydı. Her kristal için yeterince deneysel veri bulunmadığından, yıllarca bir çok kristalin titreşim özellikleri incelenememiştir. Bu nedenle ab-initio metodunun bulunması, çalışmaların hızlanmasını sağlaması açısından büyük bir önem teşkil etmektedir. Bu kısımda ab-initio metodu yardımıyla katıların örgü dinamiğinin nasıl belirlendiğinden bahsedilecektir.

#### 3.8.1. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri

Herhangi bir örgünün, örgü geçiş vektörleri  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  ile belirlenir. Genel bir geçiş vektörünü ise aşağıdaki şekilde yazılabilir [58,65];

$$\vec{s}_1 = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 + t_3 \vec{a}_3 \quad (3.52)$$

Buradaki  $t_1, t_2$  ve  $t_3$  katsayıları, sıfır ile negatif ve pozitif tamsayı değerlerini kapsamaktadır. Eğer birim hücrede sadece bir atom varsa, bu denklem atomik pozisyonu da belirtir. Eğer birim hücrede  $p$  atom varsa, birim hücredeki her atomun konumu  $\vec{s}(b)$  vektörleri ile verilir. Burada  $b$  birim hücredeki farklı cins atomları belirtir ve 1,2, ...,  $p$  gibi değerler alır. Böylece  $l$ . birim hücredeki  $b$ . atomun pozisyonu şöyle verilir;

$$\vec{s}(b) = \vec{s}(l) + \vec{s}(b) \quad (3.53)$$

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

$$\Phi = \Phi_o + \sum_{lb\alpha} \Phi_{\alpha}(lb) u_{\alpha}(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_{\alpha}(lb) u_{\beta}(l'b') \quad (3.54)$$

şeklinde yazılabilir [65]. Burada  $\Phi_o$ , atomların hepsi denge durumunda iken kristalin potansiyel enerjisini ifade eder ve bu örgü dinamiği için önemsizdir. Çünkü, potansiyelin konuma göre türevi kuvveti verir ve denge durumunda kuvvet sıfır olacaktır.  $\Phi_{\alpha}(lb)$  ve  $\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b')$  şöyle verilir:

$$\Phi_{\alpha}(lb) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(lb)} \right|_0 \quad \text{ve} \quad \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}(lb) \partial u_{\beta}(l'b')} \right|_0 \quad (3.55)$$

Yukarıda yazdığımız iki ifade kristalin denge durumunu ifade eder.  $\Phi_{\alpha}(lb)$  kristalin kararlı olması için denge durumunda sıfır olmalıdır. Kristal için hamiltonyeni harmonik yaklaşımı kullanarak aşağıdaki gibi yazabiliriz;

$$H = \Phi_o + \frac{1}{2} \sum_{lb\alpha} M_b \dot{u}_{\alpha}^2(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_{\alpha}(lb) u_{\beta}(l'b') \quad (3.56)$$

$l'$ 'inci birim hücredeki  $b'$ 'inci atomun hareket denklemi aşağıdaki gibi verilir;

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

$\Phi_{\alpha\beta}(lb; l'b')$ 'ye atomik kuvvet sabiti denir ve  $(l'b')$  atomu  $\beta$  yönünde yer değiştirdiğinde  $(lb)$  atomu üzerinde  $\alpha$  yönündeki kuvvetin negatif değerini verir. Kuvvet sabiti matrisi iki önemli simetri koşulunu sağlar. Bunlar geçiş simetrisinden kaynaklanan koşullardır;

$$\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = \Phi_{\alpha\beta}(0b, (l' - l)b') \quad (3.58)$$

Eğer her bir atom eşit miktarda yer değiştirirse herhangi bir atom üzerindeki kuvvet sıfır olur [58,65];

$$\begin{aligned} \sum \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') &= 0 \\ \sum_{l'b' \neq lb} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') + \Phi_{\alpha\beta}(lb, lb) &= 0 \\ \Phi_{\alpha\beta}(lb, lb) &= - \sum_{l'b' \neq lb} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') \end{aligned} \quad (3.59)$$

Yukarıdaki denklemlerde yazdığımız  $\Phi_{\alpha\beta}(lb, lb)$  kuvvet sabitine, öz-terim denir. Ayrıca örgü geçiş simetrisinden hareket denklemi şöyle yazılabilir;

$$M_b \ddot{u}_\alpha(lb) = - \sum_{l'b'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') u_\beta(l'b') \quad (3.60)$$

Yukarıdaki denkleme şöyle bir çözüm önerilebilir;

$$u_\alpha(lb, \vec{q}) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_q u_\alpha(b, \vec{q}) e^{i[\vec{q}\vec{s}(l) - \omega t]} \quad (3.61)$$

ya da burada  $\vec{q}$  dalga vektörüdür ve  $u_\alpha(b, \vec{q})$ ,  $l'$ 'den bağımsızdır. Bu ifadeyi hareket denkleminde yerine yazarsak hareket denklemi aşağıdaki şekli alır.

$$\omega^2 u_\alpha(\vec{q}, b) = \sum D_{\alpha\beta}(bb') u_\beta(q, b') \quad (3.62)$$

Burada,  $D_{\alpha\beta}(bb', q)$  ifadesine ‘D-tipi’ dinamik matris denir [58]. Bu matris 3x3’lük bir matris olup;

$$D_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b)^{\frac{1}{2}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{i[\vec{q}\vec{s}(l')]} \quad (3.63)$$

şeklinde yazılır. Sonunda, fonon modları aşağıdaki determinant çözülerek elde edilir;

$$|D_{\alpha\beta}(bb', q) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{bb'}| = 0 \quad (3.64)$$

Bazen de çözüm şöyle seçilir;

$$u_\alpha(lb, \vec{q}) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \dot{u}_\alpha(b, q) e^{i[\vec{q}\vec{s}(l) - \omega t]} \quad (3.65)$$

Bu ifadeyi hareket denkleminde yazarsak;

$$\omega^2 \dot{u}_\alpha(\vec{q}, b) = \sum_{b'\beta} C_{\alpha\beta}(bb', \vec{q}) \dot{u}_\beta(b', \vec{q}) \quad (3.66)$$

çözümünü elde ederiz.  $C_{\alpha\beta}(bb', \vec{q})$  ifadesine “C-tipi dinamik matris” denir [58] ve;

$$C_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b M_{b'})^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{-i\vec{q}[\vec{s}(0b) - \vec{s}(l'b')]} \quad (3.67)$$

şeklinde ifade edilir [45,58].

### 3.8.2. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık

Bir kristal yapı içinde elektronlara etki eden dış potansiyel  $\lambda = \lambda_i$  parametrelerinin bir fonksiyonu olarak düşünülürse, bu parametrelere bağlı olarak kuvvet;

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (3.68)$$

olarak yazılabilir. Burada  $E_\lambda$ , elektronların temel hal enerjisini ve  $n_\lambda(r)$  ise elektronların yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Bu denklemi Taylor serisine açarsak;

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = & \int [n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r)}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} \\ & + n_o(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i}] dr + Q(\lambda^2) \end{aligned} \quad (3.69)$$

olur.  $\lambda = 0$  civarında türevleri hesaplırsak ifade;

$$\begin{aligned} E_\lambda = E_0 + & \sum_i \lambda_i \int n_o(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left( \frac{\partial n_\lambda(r)}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + n_o(r) \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \right) dr \end{aligned} \quad (3.70)$$

olur. Kullandığımız  $\lambda$  parametreleri,  $U_{\alpha i}(R)$  şeklinde gösterilen iyon yer değiştirmelerini ifade eder. Böylece enerjinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisleri ile ilişkilidir ve bu ilişki aşağıdaki denklemlerle verilir;

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} = \Phi_{\alpha i, \beta j}(R - R') = \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{iyon}}(R - R') + \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{elektron}}(R - R') \quad (3.71)$$

$$\Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{iyon}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{\partial^2 E_{\text{iyon-iyon}}}{\partial u_{\alpha i}(\mathbf{R}) \partial u_{\beta j}(\mathbf{R})} . \quad (3.72)$$

Denklem 3.72'teki  $E_{\text{iyon-iyon}}$  terimi;

$$E_{\text{iyon-iyon}} = \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}_i - \mathbf{R}' - \boldsymbol{\tau}_j|} \quad (3.73)$$

şeklindedir. Sonsuz bir kristalde Denklem 3.12'deki toplam yakınsanmaz, bu nedenle bu toplama işlemi ters örgü uzayında yapılmıştır. Son olarak elektronik kuvvet sabitini de şöyle yazabiliriz;

$$\Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{elektron}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \int \left( \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha i}(\mathbf{R})} \frac{\partial V_{\text{iyon}}}{\partial u_{\beta j}(\mathbf{R})} + n_o(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\text{iyon}}(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha i}(\mathbf{R}) \partial u_{\beta j}(\mathbf{R})} \right) d\mathbf{r} \quad (3.74)$$

Denklem 3.70 ve Denklem 3.72 ile verilen iyonik ve elektronik kuvvet sabitleri, Denklem 3.60'da yerine konularak dinamik matrisler elde edilir ve denklem 3.62'nin çözülmesiyle titreşim enerjileri hesaplanabilir.

## BÖLÜM 4. SONUÇ

### 4.1. Hesaplama Yöntemi

Hesaplamalarımız için periyodik sınır koşulları altında kristal yapı için elektronik dalga fonksiyonlarının düzlem-dalga açılımını kullanan QUANTUM ESPRESSO [36] programından faydalandık. Elektronik değiş-tokuş korelasyon terimleri Genelleştirilmiş Gradyan Teorisi (GGA) ve Perdew-Burke-Ernzerhof [66] fonksiyonları ile açıklanmıştır. Elektron-iyon etkileşimlerini incelemek için “Ultrasoft” pseudopotansiyeller [67,68] kullanılmıştır. Tek parçacık dalga fonksiyonları 60 Ry’lik kinetik enerji kesmesi ile düzlem-dalga tabanına açılmıştır. Kendinden doğrulamalı çözümler, indirgenemez Brillouin bölgesi (IBZ) içerisinde dört  $\mathbf{k}$  noktası göz önüne alınarak Kohn-Sham denklemleri [56] ile elde edilmiştir. IBZ içerisinde enerji hesaplamaları  $8 \times 8 \times 8$   $\mathbf{k}$  noktası kafesi göz önüne alınarak Monkhorst-Pack Şeması [69] ile yapılmıştır. Elektronik hesaplamalar için ise  $24 \times 24 \times 24$   $\mathbf{k}$  noktası kafesi kullanılmıştır.

Fonon frekansları ve atomik yer değiştirmeler için “İlk prensip” çalışmaları lineer-tepki [36] metodu kullanılarak yapılmıştır. Ters örgü bölgesinde 13 dinamik matris  $4 \times 4 \times 4$ ’lük  $\mathbf{q}$ -noktası kafesi ile hesaplanmıştır. Bu dinamik matrislerden  $8 \times 8 \times 8$ ’lik Monkhorst-Pack Şeması [69] kullanılarak, Fourier dönüşümü ile tam fonon spektrumu ve durum yoğunluğu hesaplamalarında yararlanılmıştır. Elektron-fonon etkileşimini hesaplamak için Eliashberg spektral fonksiyonu;

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_F)} \sum_{\mathbf{qj}} \frac{\gamma_{\mathbf{qj}}}{\hbar \omega_{\mathbf{qj}}} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{qj}}) \quad (4.1)$$

Denklem 4.1'den hesaplanabilir [38].  $N(E_F)$ , Fermi seviyesinde elektronik durum yoğunluğunu,  $\gamma_{qj}$  ise fonon band genişliğini ifade etmektedir. Elektron enerjileri Fermi seviyesi etrafında doğrusal olduklarında fonon çizgi genişliği “Fermi’nin altın kuralı” formülü;

$$\gamma_{qj} = 2\pi\omega_{qj} \sum_{knm} \left| g_{(k+q)m;kn}^{qj} \right|^2 \delta(\epsilon_{kn} - \epsilon_F) \delta(\epsilon_{(k+q)m} - \epsilon_F) \quad (4.2)$$

ile hesaplanır [39]. Dirac  $\delta$  fonksiyonları enerji korunumu şartlarını ifade eder. Elektron-fonon matris elemanı  $g$  ise;

$$g_{(k+q)m;kn}^{qj} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{qj}}} \langle \phi_{(k+q)m} | e_{qj} \vec{\nabla} V^{SCF}(\mathbf{q}) | \phi_{kn} \rangle \quad (4.3)$$

şeklinde verilir[70]. Denklemde  $|i, k\rangle$  Bloch elektron öz durumları,  $V^{SCF}$  kendinden doğrulayan etkin potansiyelin türevini ifade etmektedir. Elektron fonon etkileşim parametresi  $\lambda$ ;

$$\lambda = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4.4)$$

ile hesaplanmıştır [70].

Süperiletkenlik özellikler için logaritmik frekans ifadesinin hesaplanması gerekmektedir. Bunun için Allen-Dynes denklemi;

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

kullanılmıştır [40]. Bu hesaplama sonra;

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1,2} \exp\left(-\frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62\lambda)}\right) \quad (4.6)$$

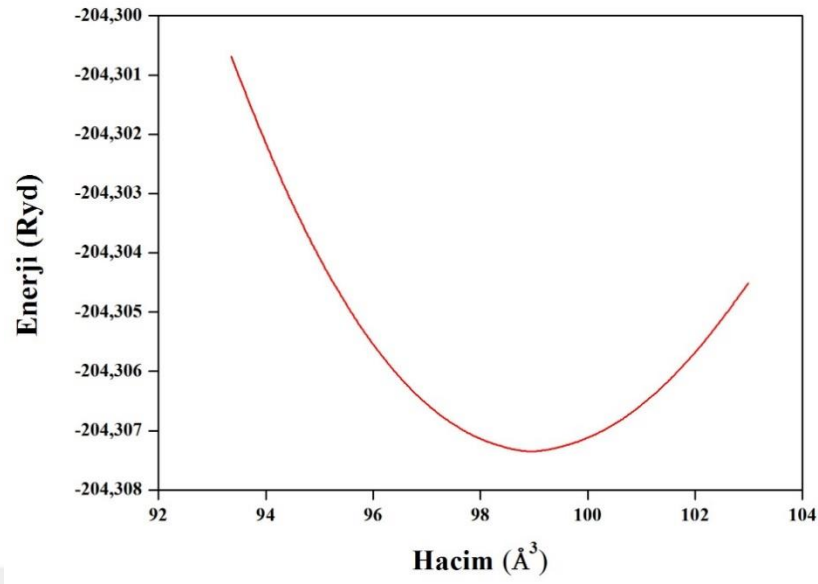
denklemleri ile süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı bulunmuştur [40].

## 4.2. SrAuSi<sub>3</sub> Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

### 4.2.1. Yapısal ve elektronik özellikler

BaAl<sub>4</sub> yapının bir türevi olan BaNiSn<sub>3</sub> yapısına sahip SrAuSi<sub>3</sub> kristali, Tetragonal sistemin Hacim Merkezli bravais örgüsünde kristalleşmektedir. SrAuSi<sub>3</sub> materyali I4mm (No:107) uzay grubunda bulunmaktadır. Bu materyalin birim hücresinde dört adet eşdeğer olmayan Sr, Au, Si1 ve Si2, kristal konumlarını içermektedir. Bu konumların atomik pozisyonları I4mm uzay grubunda belirtilmiş olup koordinatlar şu şekildedir: Sr (2a)(0, 0, 0), Au (2a)(0, 0, z<sub>Au</sub>), Si1 (2a)(0, 0, z<sub>Si1</sub>), Si2 (4b)(0, 1/2, z<sub>Si2</sub>) (1/2, 0, z<sub>Si1</sub>). Kristal koordinatlardaki “z” parametresi ise iç parametre olarak tanımlanır. Yapısal örgüye bakılırsa Au atomu; dört bazal Si2 ve bir apikal Si1 atomu ile bağ yapmıştır. Bağ uzunluklarına baktığımızda Au-Si1 bağı 2,543 Å ve Au-Si2 bağı 2,550 Å şeklinde elde edildi. Isobe ve arkadaşlarının yapmış olduğu deneysel çalışmada Au-Si1 bağı 2,493 Å ve Au-Si2 bağı 2,543 Å değerleriyle [24] bizim yapmış olduğumuz teorik çalışma sonucu elde edilen verilerin uyumluluğu oldukça dikkat çekicidir. Si1-Si2 atomlarının bağ uzunluğunu ise 2,529 Å olarak hesapladık. Bu değer Elmas yapıdaki en yakın Si atomlarının bağ uzunluğuyla karşılaştırıldığında 2,352 Å değerinden oldukça büyüktür. Bu sonuç SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinin Si atomları arasındaki bağ elmas yapıya karşılaştırıldığında oldukça zayıftır.

Malzemenin minimum basınç ve minimum hacim altında elde edilen enerji-hacim grafiği Şekil 4.1.’de verilmiştir. Malzemenin yapısal parametreleri ise Tablo 4.1.’de verilmiştir. Hesaplamalarımız sonucunda elde ettiğimiz yapısal sonuçlarla daha önceden çalışılmış olup deneysel ve teorik çalışmalarla uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçların tutarlı olması kullanılan yöntemin, materyalin yapısal özelliklerini tayin etmede başarılı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1. SrAuSi<sub>3</sub>'ün Enerji – Hacim Grafiği

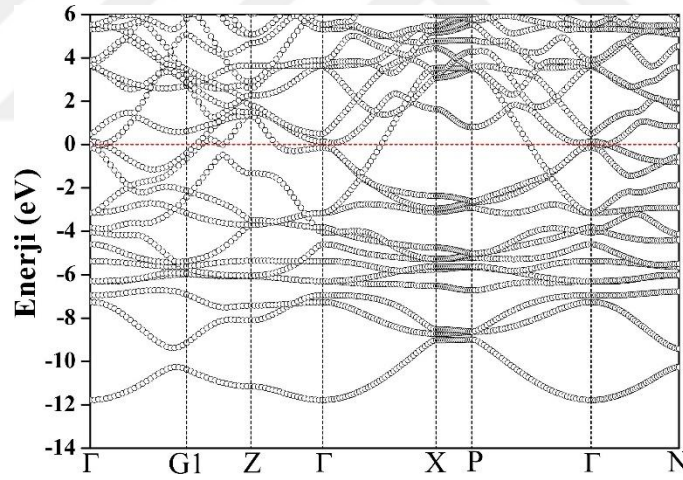
Yapısal hesaplamalardan sonra bu malzemenin Elektronik özellikleri incelendi. Hesaplamalarımız sonucunda elde edilen SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinin elektronik yapısı Şekil 4.2.'de gösterilmiş olup indirgenemez Brillouin Bölgeleri için yüksek simetri noktaları Denklem 2.19'da verilmiştir. Şekil 4.2.'ye bakılırsa sıfır seviyesi fermi düzeyi olarak seçilmiştir. Fermi düzeyini birden fazla band kesmektedir. Bu yüzden SrAuSi<sub>3</sub> malzemesi metalik karakter gösterdiği söylenebilir. Fermi düzeyinin altında kalan alan elektronların tutunabildiği valans bandını tanımlarken üst bölge ise iletkenlik bandı olarak tanımlanmaktadır. Elektronik band yapısını daha iyi anlayabilmek için Elektronik durum yoğunluğu araştırılmalıdır.

Tablo 4.1. SrAuSi<sub>3</sub> için yapısal parametre değerleri

| Materyal        | a (Å) | c (Å)  | V(Å <sup>3</sup> ) | z <sub>Au</sub> | z <sub>Si1</sub> | z <sub>Si2</sub> | B(GPa) | B'   |
|-----------------|-------|--------|--------------------|-----------------|------------------|------------------|--------|------|
| Bu Çalışma [71] | 4,475 | 10,136 | 101,506            | 0,632           | 0,378            | 0,257            | 81,70  | 4,68 |
| Deneyisel [24]  | 4,409 | 9,947  | 96,681             | 0,629           | 0,378            | 0,258            | -      | -    |
| GGA [35]        | 4,405 | 9,929  | 96,331             | -               | -                | -                | 91,5   | 4,59 |

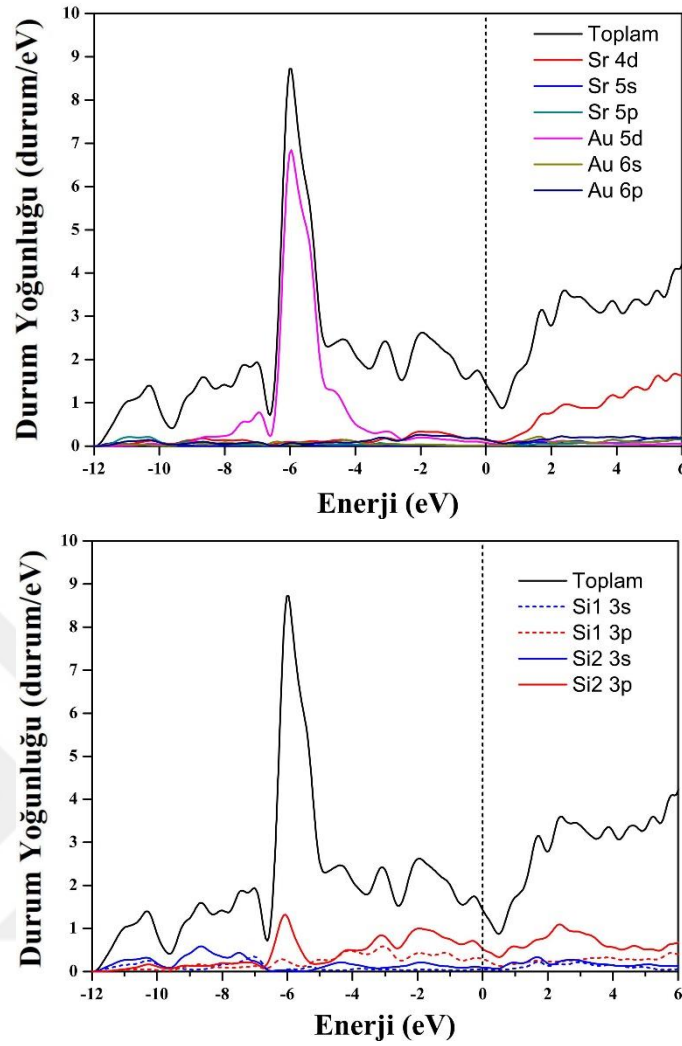
Hesaplamalarımız sonucu elde ettiğimiz elektronik durum yoğunluğu eğrisi Şekil 4.3.'te verilmiştir. Şekil 4.3.'teki elektronik durum yoğunluğu incelendiğinde valans

bandı besleyen beş bölge bulunmaktadır. Bu bölgeler şöyle sıralanabilir: birinci bölge -11,90 eV'tan -9,50 eV'a, ikinci bölge -9,50 eV'tan -6,60 eV'a, üçüncü bölge -6,60 eV'tan -5,00 eV'a, dördüncü bölge -5,00 eV'tan -3,00 eV'a, beşinci bölge ise -3,00 eV'tan Fermi seviyesine kadar uzanmaktadır. Şekil 4.3.'ten de görüldüğü gibi birinci bölgeye en büyük katkı Si(1,2)'nin s ve p durumlarından gelirken bu sırayı daha küçük katkılarla Sr 5p ve Au 6p durumları takip eder. İkinci bölgede Si(1,2)'nin s ve p orbitalleriyle Au'nun 5d orbitalinden katkı gelirken Sr'nin 4d orbitalinden daha küçük bir katkı gelmektedir. Üçüncü bölgede Au'nun 5d ve Si(1,2)'nin p durumlarının hibritleştiği görülmektedir. Dördüncü bölge ise Au-Si(1,2) atomlarının hibritleştiği görülmektedir. Beşinci bölgede en büyük katkı Si(1,2)'nin p durumlarından gelirken Au 5d, 6p ve Sr 4d'den katkılar gelmektedir. Şekil 4.3.'e dikkat edilirse fermi seviyesi elektronik durum yoğunluğuna Sr atomlarından gelen katkının oldukça küçük olmasının temel nedeni Sr atomlarının  $\text{Sr}^{+2}$  şeklindeki iyonik karakteri sonucu Au-Si tabakalarıyla iyonik bir etkileşim içermesidir.



Şekil 4.2. SrAuSi<sub>3</sub>'ün elektronik yapısı

Isobe ve arkadaşları yapmış oldukları teorik çalışma ile Fermi düzeyindeki durum yoğunluğu ( $N(E_F)$ ) değerini 1,30 durum/eV olarak bulmuşlardır [24]. Buna karşın bizim yapmış olduğumuz çalışmada spin orbit etkileşimi (SOE) olmaksızın  $N(E_F)$  değeri 1,41 durum/eV'tur. Bu iki değeri kıyasladığımızda SOE'siz elde edilen değer deneysel değerlerle çok iyi uyumludur. Aradaki küçük farkın etkisinin ise deneysel



Şekil 4.3. SrAuSi<sub>3</sub>'ün elektronik durum yoğunluğu

çalışma ile teorik çalışma sırasında uygulanan yöntemlerin farklılığından kaynaklandığı söylenebilir. SrAuSi<sub>3</sub>'ün en belirgin yapısal özelliği tersinir simetriye sahip olmamasıdır. Elektron korelasyonlarının etkinliğinden dolayı elektron-fonon etkileşim parametre hesaplarını yaparken spin-orbit etkileşimi etkisinden göz ardı etmeyerek hesaplamalarda tam-rölativistik ultrasoft pseudopotansiyeller kullanıldı. Spin-orbit etkileşimi dahilinde  $N(E_F)$  değeri olan 1,39 durum/THz ile SOE'siz değer olan 1,41 durum/THz ile arasında ihmal edilebilir bir fark olduğu bulundu. Fermi düzeyindeki  $N(E_F)$  durumuna Sr'den %12, Au'dan %18, Si1'den %25 ve Si2'den %45 oranında bir katkı gelmektedir. Özel olarak Si(1,2)'nin p orbitallerinden  $N(E_F)$ 'e gelen katkı %60 oranındadır. Böylece süperiletkenliğe sebep olan elektronların yoğunluğu

Si'nin p orbitallerinden kaynaklandığı söylenebilir. Fermi durumu üstündeki iletkenlik bandında ise Sr 4d ve Si(1,2) p durumlarından katkı gelmektedir.

#### 4.2.2. Titreşim ve süperiletkenlik özellikler

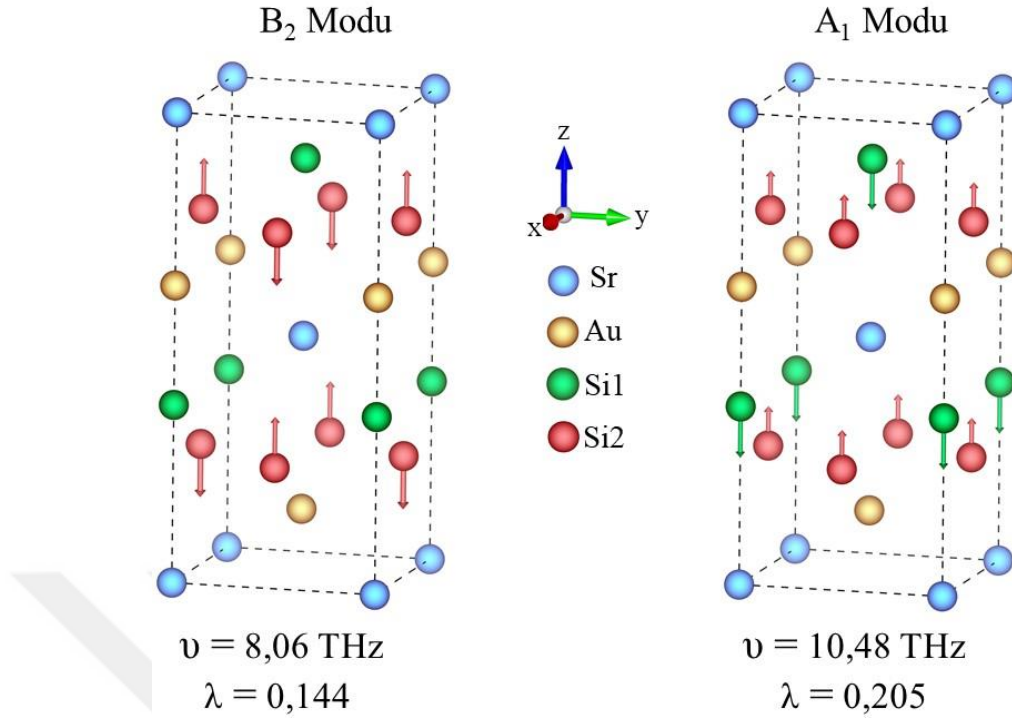
SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinin grup numarası  $C_{4v}$  ile verilir. Malzemenin optik fonon modları Denklem 4.7 ile belirlenmektedir.

$$\Gamma_{\text{optik}} = 4E + 3A_1 + B_2 \quad (4.7)$$

Denklem 4.7'de verilen B, A ve E modlarından B ve A tekli, E ise çift dejenere modları tanımlamaktadır. E modu xy- düzleminde titreşime sahipken B ve A modları z-yönünde bir titreşime sahiptir. Tablo 4.2.'de alan merkezli fonon modlarının frekans değerleri ve elektron-fonon çiftlenim parametreleri ile birlikte verilmiştir. Tablo 4.2.'den açıkça görüldüğü gibi SOE'li ve SOE'siz hesaplamalarımız arasında neredeyse hiçbir fark görülmemektedir. Böylece SOE'nin katkısı tamamen ihmal edilebilir bir düzeydedir. Tablo 4.2.'den görüldüğü gibi elektron-fonon etkileşim parametresine en büyük katkı B<sub>2</sub> ve A<sub>1</sub> modlarından gelmektedir. Ayrıca Şekil 4.4.'te de bu modların öz uzanım vektörleri detaylıca gösterilmiştir.

Şekil 4.4.'ten  $\lambda$ 'a katkısı en yüksek olan modların bariz bir şekilde Si atomlarının titreşiminden kaynaklandığı açık bir şekilde görülmektedir. Böylelikle Si1 ve Si2 atomlarının oldukça yüksek bir elektron-fonon etkileşimi yaptıkları sonucuna ulaşılabilir.

Hesaplamalarımız sonucu Şekil 4.5.'te fonon dağılım eğrisi ile Şekil 4.6.'da fonon durum yoğunluğu eğrisi gösterilmiştir. SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinin birim hücresi beş atom içerdiğinden 15 tane fonon modu içermektedir. Şekil 4.5.'e baktığımızda fonon dağılım eğrisi boşluksuz yapıya sahiptir. Yüksek simetri noktasındaki bazı bölgelere bakarsak  $\Gamma$ -G1-Z yönünde 15 mod olmasına karşın Z- $\Gamma$  doğrultusunda yapıdaki yozlaşmalardan dolayı mod sayımız 10'a kadar düşmektedir. Şekil 4.6.'daki Fonon durum yoğunluğunda belirgin olan bazı frekans bölgelerindeki katkılara bakarsak



Şekil 4.4. SrAuSi<sub>3</sub>'ün bazı fonon modların öz uzanım vektörlerinin gösterimi

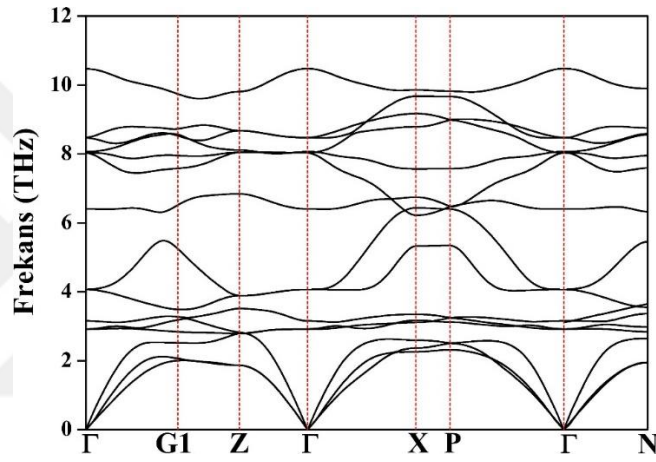
Tablo 4.2. SrAuSi<sub>3</sub> için titreşim modlarının frekansları, elektron-fonon etkileşim parametreleri ve yaptıkları aktif ışımalarının gösterimi. IR:infrared, R: Raman ışımalarını temsil etmektedir

| Mod               | E     | A <sub>1</sub> | E     | A <sub>1</sub> | E     | B <sub>2</sub> | E     | A <sub>1</sub> |
|-------------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|
| SOE'li Frekans    | 2.92  | 3.16           | 4.07  | 6.40           | 8.03  | 8.06           | 8.47  | 10.48          |
| SOE'siz Frekans   | 2.94  | 3.15           | 4.10  | 6.38           | 7.99  | 8.01           | 8.49  | 10.42          |
| SOE'li $\lambda$  | 0.032 | 0.055          | 0.037 | 0.040          | 0.026 | 0.140          | 0.061 | 0.205          |
| SOE'siz $\lambda$ | 0.030 | 0.050          | 0.033 | 0.037          | 0.025 | 0.130          | 0.060 | 0.198          |
| Aktiflik          | IR+R  | IR+R           | IR+R  | IR+R           | IR+R  | R              | IR+R  | IR+R           |

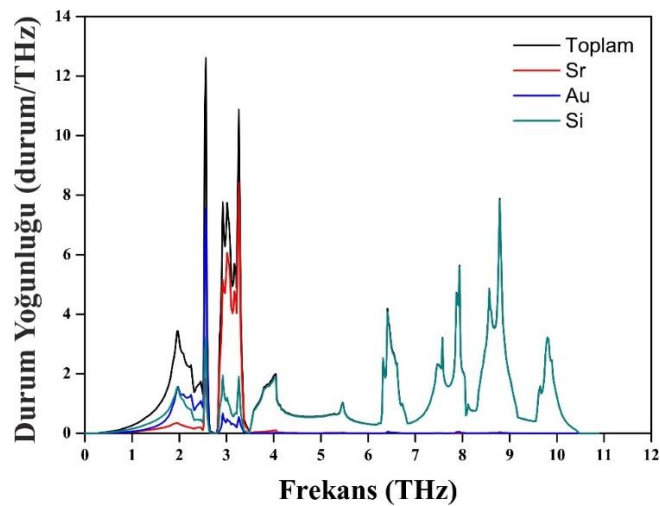
2 THz'in altındaki frekanslardan gelen en büyük katkı Si atomlarından kaynaklanmaktadır. Bu düşük frekanslarda Si'den daha ağır olan Au atomunun titreşiminin daha fazla bir katkı sağlaması beklenirken Au atomu 2,0 THz – 2,70 THz arasında en fazla katkıyı sağlamakta olup 3,50 THz'in üstündeki frekanslarda ihmal edilebilir bir düzeydedir. Bu durumu şöyle açıklayabiliriz: Au atomunun diğer atomlarla yaptığı bağın oldukça zayıf olmasından kaynaklanmaktadır. Malzemenin fonon dağılımı sonucu Si1 ve Si2 atomlarının p orbitallerinin etkileşimlerinin güçlü

olması süperiletkenlik özelliğın ortaya çıkmasında Si atomlarının katkısını bariz bir şekilde ortaya koymaktadır.

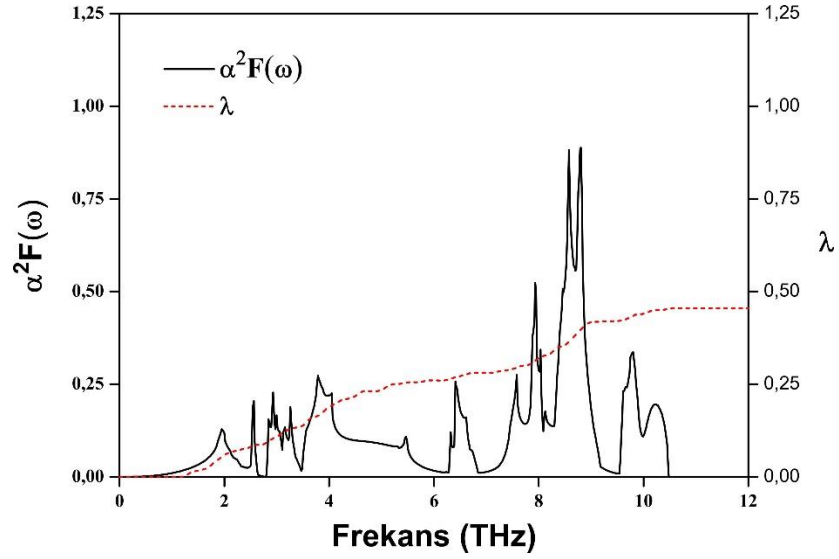
Şekil 4.7.'de ise Eliashberg Spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresi ( $\lambda$ ) ile nasıl değıştiğı görölmektedir. SrAuSi<sub>3</sub>'ün 6 THz'lik frekans bölgesi altında  $\lambda$  değeri gelen katkı yaklaşık olarak %57 (0,26)'dir. Bu katkı oldukça büyüktür. Bu yüzden süperiletkenliğin düşük frekanslı modlardan kaynaklandığı söylenebilir. SrAuSi<sub>3</sub>'ün süperiletkenlik geçiş sıcaklığı ise 1,47 K olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.5. SrAuSi<sub>3</sub> için fonon dağılım eğrileri



Şekil 4.6. SrAuSi<sub>3</sub> için fonon durum yoğunluğunun gösterimi



Şekil 4.7. SrAuSi<sub>3</sub> için Eliashberg Spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresi ( $\lambda$ ) ile değişimi

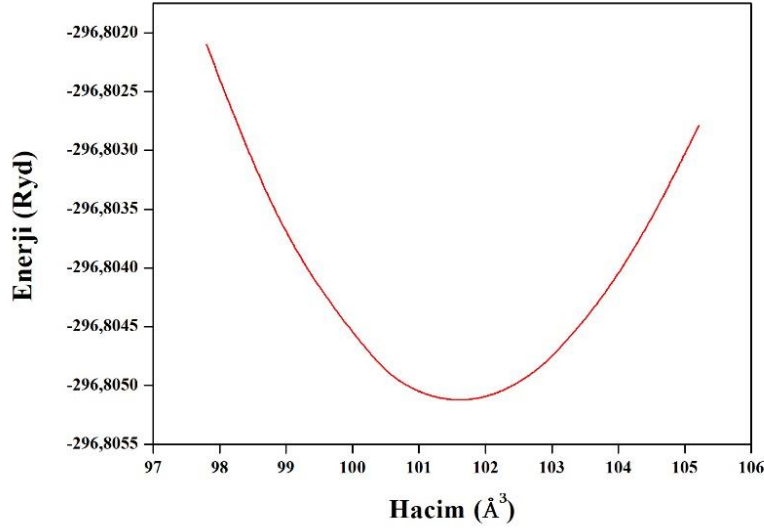
### 4.3. SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

#### 4.3.1. Yapısal ve elektronik özellikler

ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> yapısına benzer olarak kristalleşen SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> malzemesi Tetragonal sistemin Hacim Merkezli bravais örgüsünde kristalleşmektedir. SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> materyali I4/mmm (No:139) uzay grubunda bulunmaktadır. Bu materyalin birim hücresinde üç adet eşdeğer olmayan Sr, Au ve Si kristal konumlarını içermektedir. Bu konumların atomik pozisyonları I4/mmm uzay grubunda belirtilmiş olup koordinatlar şu şekildedir: Sr (2a)(0, 0, 0), Au (4d)(0, 1/2, 1/4), (1/2, 0, 1/4), Si (4e)(0, 0, z<sub>Si</sub>), (0, 0, -z<sub>Si2</sub>). Kristal koordinatlardaki “z” parametresi iç parametre olarak tanımlanır. Yapısal örgüye bakılırsa kristaldeki atomlar Si-Au-Si, Si-Au-Si şeklinde katmansal oluşum sergilemektedir. Bitişik bulunan Si-Au-Si katmanları arasındaki Si atomunun bağ uzunluğu 2,378 Å’dır. Elmas yapıdaki Si-Si arası mesafe (2,378 Å)’ye yakın bir değerdir. Bu sonuç Si-Si arasında güçlü bir kovalent bağ içeren bitişik tabakaların varlığına işaret eder.

Malzemenin minimum basınç ve minimum hacim altında elde edilen enerji-hacim grafiği Şekil 4.8.’de, yapısal parametreleri ise Tablo 4.3.’de verilmiştir. Teorik hesaplamalar sonucu elde etmiş olduğumuz veriler teorik ve deneysel veriler ile

uyumludur. Sonuçların uyumlu olması kullandığımız metodun yapısal özellikleri elde etmek için uygun bir metod olduğunu göstermektedir.

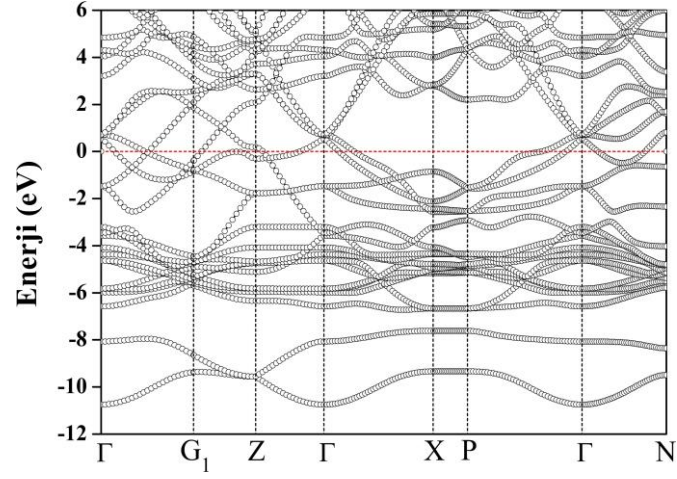


Şekil 4.8. SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> için Enerji – Hacim Grafiği

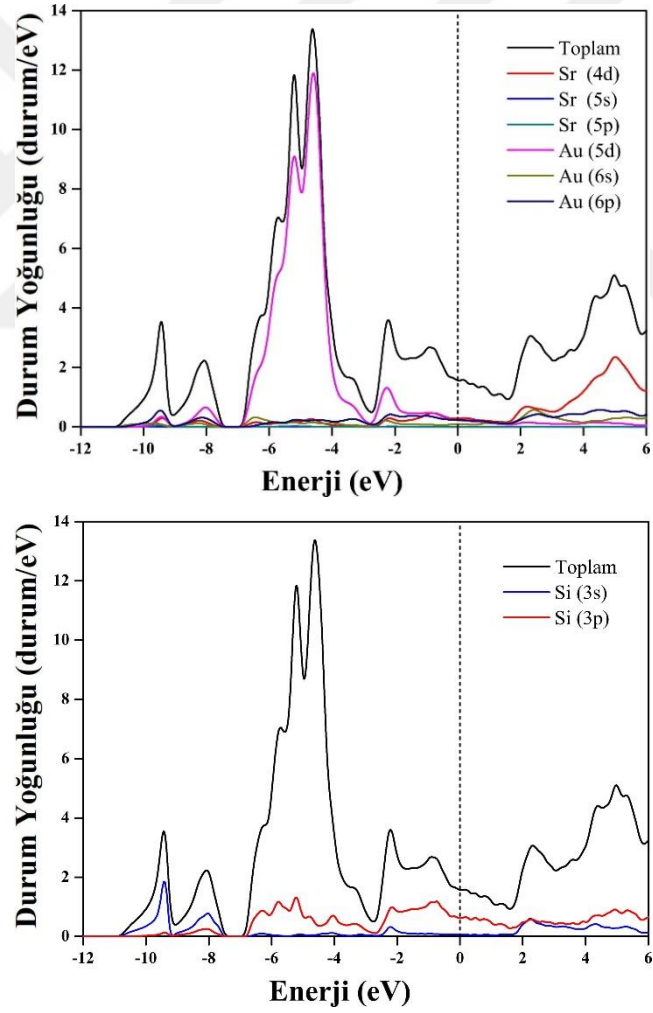
Tablo 4.3. SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> malzemesi için hesaplamalar sonucunda elde edilen yapısal parametreler ile bu değerlerin deneysel sonuçları

| Materyal        | a (Å) | c (Å)  | V(Å <sup>3</sup> ) | z <sub>Si</sub> | B(GPa) | B'   |
|-----------------|-------|--------|--------------------|-----------------|--------|------|
| Bu Çalışma [71] | 4,472 | 10,128 | 101,230            | 0,382           | 85,70  | 5,00 |
| Deneysel [25]   | 4,370 | 10,144 | 96,821             | 0,363           | -      | -    |

SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> malzemesinin elektronik yapısı Şekil 4.9.'da gösterilmiş olup indirgenemez Brillouin Bölgeleri için yüksek simetri noktaları Denklem 2.19'da verilmiştir. Şekil 4.9.'a bakılırsa sıfır seviyesi fermi düzeyi olarak seçilmiştir. Fermi düzeyini birden fazla band kesmektedir. Bu yüzden SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> malzemesi metalik karakter göstermektedir. Şekil 4.10.'daki elektronik durum yoğunluğu incelendiğinde valans bandı besleyen dört bölge bulunmaktadır. Bu bölgeler şöyle sıralanabilir: ilk iki en düşük uzanan bandlar -10,90 eV'tan -7,40 eV'a, üçüncü bölgedeki bandlar -6,90 eV'tan -2,70 eV'a, dördüncü bölgedeki bandlar ise -2,70 eV'tan Fermi seviyesine kadar uzanmaktadır. Şekil 4.10.'dan da görüldüğü gibi ilk iki en düşük bandlardaki katkılar çoğunlukla Si'nin 3s orbitali ile diğer elektronik durumların karışımıyla



Şekil 4.9. SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>'nin elektronik yapısı



Şekil 4.10. SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>'nin elektronik durum yoğunluğu

oluşturmuştur. Üçüncü bölgede ana katkı Au'nun 5d orbitalinden gelmesine karşın Si'nin 3p orbitalinden ise oldukça küçük bir katkı gelmektedir. Dördüncü bölgede en fazla katkıyı bu bölgede karışım halinde bulunan Au 5d ve Si 3p durumlarından gelmektedir. Bu durum  $[\text{Au}_2\text{Si}_2]$  arasındaki güçlü kovalent bağın varlığını gösterir.  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  kristalinin Fermi seviyesindeki elektronik durum yoğunluğu " $N(E_f)$ " miktarı 1,59 durum/eV'tur. DOS'ta ortaya çıkan orbital analizi sonucu Sr, Au ve Si atomlarının  $N(E_f)$ 'e katkısı sırasıyla %19, %36 ve %45 olarak bulundu.

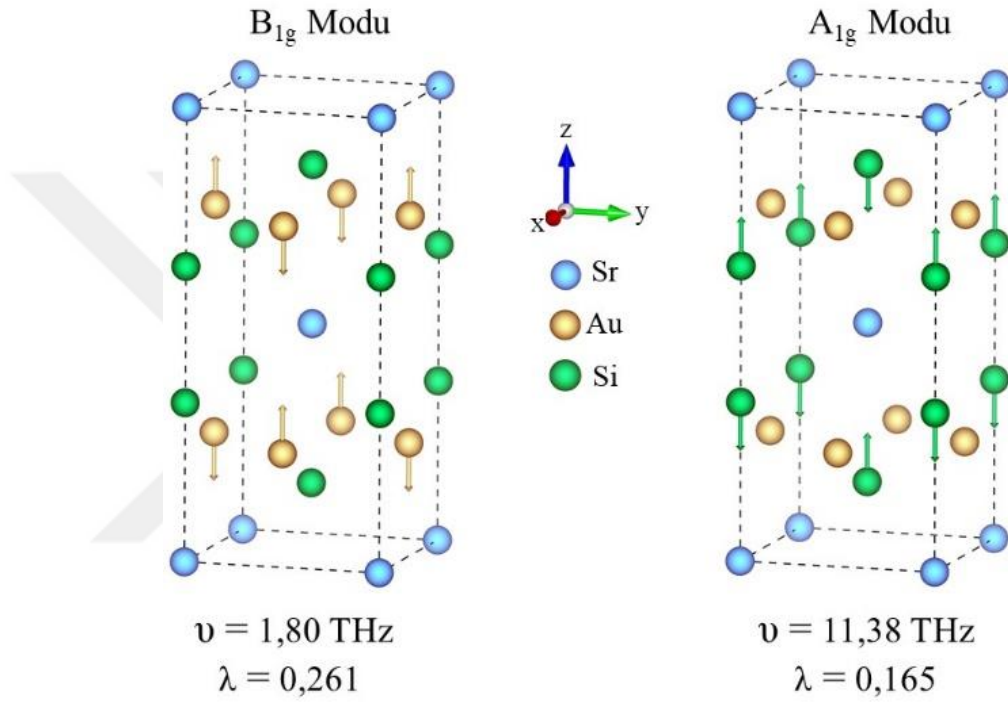
#### 4.3.2. Titreşim ve süperiletkenlik özellikler

$\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  malzemesinin grup numarası  $D_{4h}$  ile tanımlanır. Malzemenin optik fonon modları Denklem 4.8 ile belirlenir.

$$\Gamma_{\text{optik}} = B_{1g} + 2E_g + 2E_u + 2A_{2u} + A_{1g} \quad (4.8)$$

Denklem 4.8'de verilen B ve A tekli, E ise çiftli dejenere modları temsil etmektedir. E modu xy- düzleminde titreşime sahipken B ve A modları z- yönünde bir titreşime sahiptir. Tablo 4.4.'te alan merkezli fonon modlarının frekans değerleri ve elektron-fonon etkileşim parametreleri ile birlikte verilmiştir. Tablo 4.4.'ten açıkça görüldüğü gibi elektron-fonon etkileşim parametresine en yüksek katkı  $B_{1g}$  ve  $A_{1g}$  optik fonon modlarından kaynaklanmaktadır. Bu modların  $\Gamma$  noktasındaki değerleri sırasıyla 0,261 ve 0,165 olarak hesaplanmıştır. Bu fonon modlarının öz vektör temsilleri Şekil 4.11.'de gösterilmiştir. Şekil 4.11.'den görüldüğü gibi en yüksek elektron-fonon etkileşim parametresine sahip optik fonon modları  $B_{1g}$  ve  $A_{1g}$  modları olduğundan dolayı titreşimler sadece z yönündedir.  $B_{1g}$  modunun titreşimleri incelendiğinde sadece Au atomları titreşirken  $A_{1g}$  modunda sadece Si atomları titreşmektedir. Au ve Si atomlarının karşılıklı olarak titreşmesinden dolayı Au ve Si atomlarının elektronik durumları üst üste gelir. Bu sebepten bu modların elektron-fonon etkileşim parametresi diğer modlara kıyasla daha yüksek çıkmıştır. Çünkü  $N(E_F)$  değerine en büyük katkılar Si ve Au atomlarından gelmektedir.

Hesaplamalarımız sonucu elde edilen fonon yapı grafiği Şekil 4.12.'de verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.13.'te fonon durum yoğunluğu eğrisi verilmiştir.  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  malzemesinin fonon yapısı incelendiğinde bütün fonon modlarının pozitif frekansa sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bu sebepten bu malzeme dinamik olarak kararlı haldedir. Şekil 4.12. incelendiğinde  $\Gamma$ -G1-Z yönünde 12 optik mod olmasına karşın  $\Gamma$ - $\Gamma$  doğrultusunda yapıdaki yozlaşmalardan dolayı optik mod sayımız 8'e kadar düştüğü



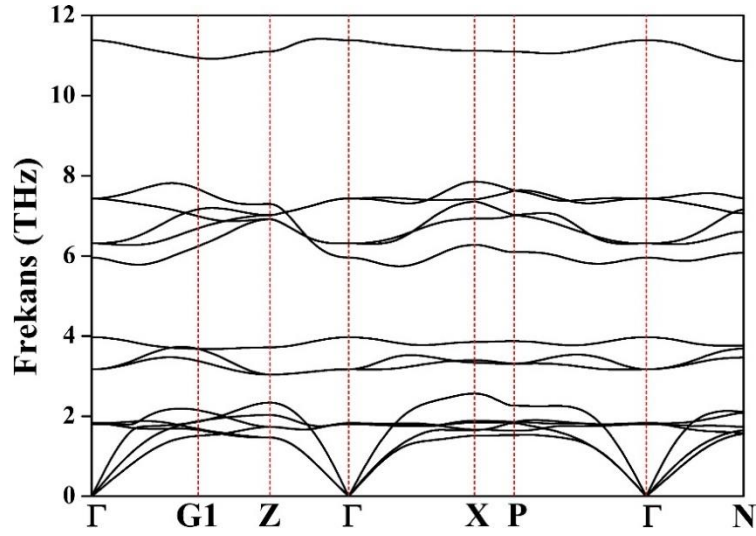
Şekil 4.11.  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$ 'nin bazı fonon modların öz uzanım vektörlerinin gösterimi

Tablo 4.4.  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  için titreşim modlarının frekansları, elektron-fonon etkileşim parametreleri ve yaptıkları aktif ışımalarının gösterimi. IR:infrared, R: Raman ışımalarını temsil etmektedir

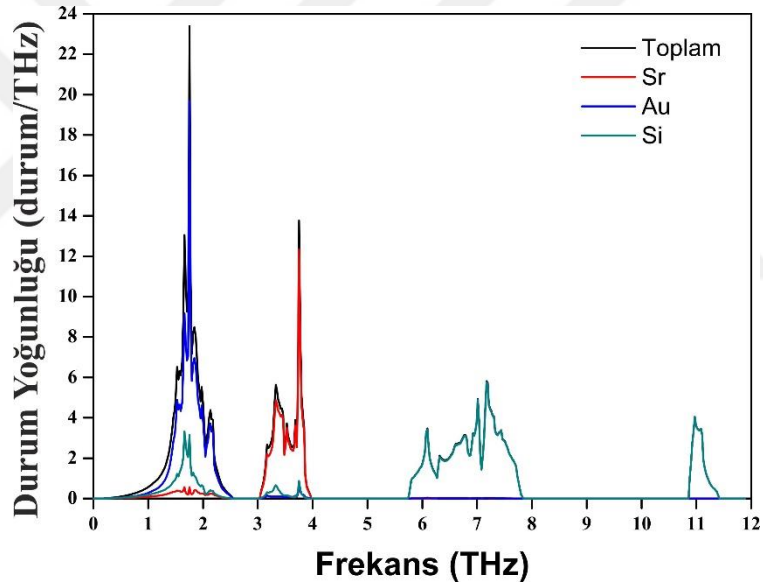
| Mod               | $B_{1g}$ | $E_g$ | $E_u$ | $A_{2u}$ | $A_{2u}$ | $E_u$ | $E_g$ | $A_{1g}$ |
|-------------------|----------|-------|-------|----------|----------|-------|-------|----------|
| Frekans ( $\nu$ ) | 1,80     | 1,83  | 3,18  | 3,97     | 5,96     | 6,31  | 7,73  | 11,38    |
| $\lambda$         | 0,261    | 0,058 | 0,001 | 0,003    | 0,004    | 0,004 | 0,025 | 0,165    |
| Aktiflik          | R        | R     | IR    | IR       | IR       | IR    | R     | R        |

açıkça görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.12.'den  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  malzemesi için en yüksek frekans değeri 11.5 THz olduğu görülmektedir. Bu değer  $\text{SrAuSi}_3$  malzemesinden yaklaşık olarak 1 THz daha büyüktür. Bu durum  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  malzemesinde Si-Si

arasında güçlü kovalent bağ olduğundan dolayı olabilir. Şekil 4.12.'den fonon dispersiyon eğrisinden görüldüğü gibi üç yasak boşluk vardır. Bu boşlukların frekans değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 0,4 THz, 1,8 THz ve 3 THz olarak hesaplandı. Bu sebepten dolayı fonon dispersiyon eğrisi dört bölgeye ayrılmıştır. Bu bölgeler; 0 THz -2,6 THz frekans aralığında değişen birinci frekans bölgesi, 3,0 THz – 4,0 THz frekans aralığında değişen ikinci frekans bölgesi, 5,8 THz – 7,9 THz frekans aralığında değişen üçüncü frekans bölgesi ve 10,90 THz – 11,50 THz frekans aralığında değişen dördüncü (yüksek) frekans bölgesi olarak adlandırılır. Birinci frekans bölgesinde üç akustik ve üç optik mod olmak üzere toplam altı fonon modu vardır. Bu bölgedeki fonon modlar ciddi değişimler göstermektedir. Şekil 4.12.'den görüldüğü gibi akustik modlar ile düşük frekanslı optik modlar arasında çakışmalar gözükmemektedir. Bu durumdan akustik modların optik modlara ısı taşımasıyla saçılmasına sebep olduğu öngörülebilir. Bu sebepten  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  malzemesinde termal iletkenlik azalmış olabilir. İkinci frekans bölgesinde üç optik fonon modu bulunmaktadır. Üçüncü frekans bölgesinde ise beş optik fonon modu vardır. Son olarak dördüncü frekans bölgesinde bir tane optik fonon modu vardır. Fonon yapısını daha iyi anlayabilmek için fonon durum yoğunluğu incelenmelidir. Şekil 4.13.'te hesaplamalarımızdan elde ettiğimiz fonon durum yoğunluğu eğrisi verilmiştir. Şekil 4.13. detaylı olarak incelendiğinde birinci frekans bölgesinde Au atomlarının titreşimleri baskındır. Bu bölgede Sr ve Si atomlarının katkısı çok küçüktür. İkinci frekans bölgesindeki optik fonon molarına ana katkı Sr atomundan gelmektedir. Bu bölgede Si atomu ihmal edilebilecek kadar küçük katkıda bulunmaktadır. Üçüncü ve dördüncü frekans bölgesindeki titreşimler Si atomundan kaynaklanmaktadır. Diğer atomlar bu bölgelerde hiç katkı yapmamaktadır. 11 THz değerindeki pik tamamen Si atomunun titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu da Si-Si atomları arasındaki bağın güçlü olduğunu göstermektedir.

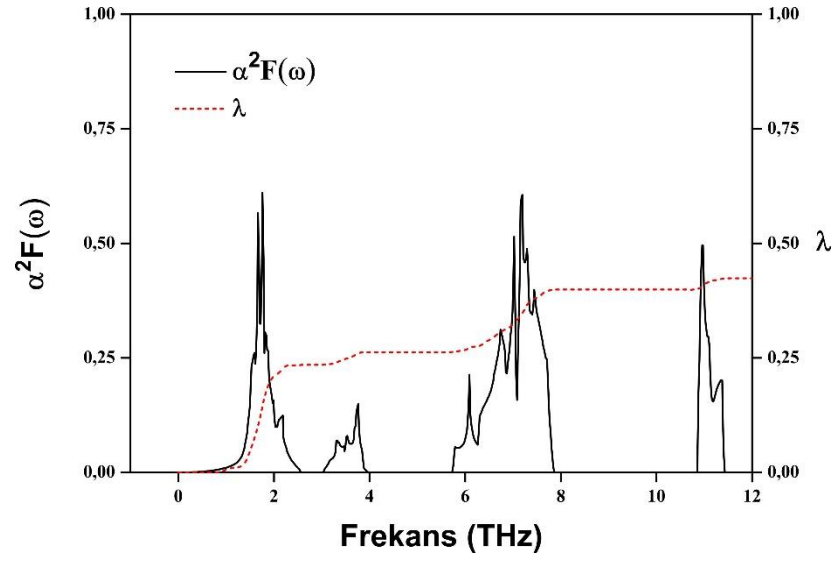


Şekil 4.12.  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$ 'nin fonon dağılım eğrilerinin gösterimi



Şekil 4.13.  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$ 'nin fonon durum yoğunluğu

Şekil 4.14.'te ise Eliashberg Spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresi ( $\lambda$ ) ile nasıl değiştiği görülmektedir.  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$ 'nin 2,6 THz'lik frekans bölgesi altında  $\lambda$  değerine gelen katkı yaklaşık olarak %54 (0,227)'tür. Bu katkı oldukça büyüktür. Bu yüzdendüşük frekanslı modların süperiletkenliği belirlemede daha etkin olduğu söylenebilir.  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$ 'nin süperiletkenlik geçiş sıcaklığı ise 0,57 K olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.14.  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  için Eliashberg Spektral fonksiyonunun elektron-fonon etkileşim parametresinin  $\lambda$  ile değişimi

## BÖLÜM 5. TARTIŞMA

Özet olarak Hacim merkezli  $\text{SrAuSi}_3$  ve  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  malzemelerinin yapısal ve elektronik özellikleri DFT'nin GGA yaklaşımı kullanılarak incelendi. Hesaplanmış olduğumuz yapısal parametreler her iki malzeme içinde daha önceden yapılmış olan deneysel verilerle uyumludur. Her iki malzemenin elektronik band yapısı bu malzemelerin metalik karakter gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Her iki malzemenin bağ yapıları metalik, iyonik ve kovalent bağ çeşitlerini içermektedir. Buna ek olarak  $\text{SrAuSi}_3$  malzemesinin elektronik durum yoğunluğu analizleri Fermi seviyesi yakınlarında Si (1,2) p orbitallerinin baskın olduğunu gösterir. Ayrıca diğer atomların orbitalleri  $\text{SrAuSi}_3$  malzemesinin elektronik durum yoğunluğuna Fermi seviyesi yakınlarında çok küçük katkılar yapmaktadır.  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  malzemesi için Fermi seviyesi yakınlarında elektronik durum yoğunluğuna Si p ve Au p ve d orbitalleri katkı yapmıştır. Spin-orbit etkisinin bu iki malzeme için Fermi seviyesi elektronik durum yoğunluğuna fazla etki yapmadığı gözlemlenmiştir. Fonon hesaplarımız  $\text{SrAuSi}_3$  ve  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  malzemelerinin her ikisinde dinamik olarak kararlı olduğunu gösterdi. Fakat  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  malzemesinin fonon yapısı  $\text{SrAuSi}_3$  malzemesinden çok farklıdır. İlk olarak  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  malzemesinin fonon spektrumu  $\text{SrAuSi}_3$  malzemesinden 1 THz daha geniştir. Bu muhtemelen  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  malzemesinde tabakalar arasındaki Si-Si kovalent bağının güçlü olmasından kaynaklanıyor olabilir. İkinci olarak  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  malzemesinin fonon spektrumu dört açık bölgeye ayrılmıştır.  $\text{SrAuSi}_3$  malzemesinin fonon spektrumunda herhangi bir boşluk yoktur. Üçüncü olarak  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  malzemesinin fonon dispersiyon eğrisinde akustik ve optik modlar arasında düşünülebilir çakışmalar vardır. Son olarak  $\text{SrAuSi}_3$  malzemesinde düşük frekanslı fonon modları Si ve Au atomlarının çiftleniminden kaynaklanırken  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$  malzemesinde bu fonon modlarına ana katkı Au atomlarının titreşiminden gelmektedir.

SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinin ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi ( $\lambda$ ) değeri 0,47 olarak bulundu. Elektron-fonon etkileşim parametresi ve Eliashberg spektral fonksiyonu kullanarak SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinin süperiletkenlik geçiş sıcaklığını 1,47 K olarak belirledik. Bulmuş olduğumuz bu sonuç süperiletkenlik geçiş sıcaklığını 1,54 K olarak belirleyen deneysel çalışma ile çok iyi uyumludur. SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> malzemesinin süperiletkenlik parametre hesapları ile elektron-fonon etkileşiminin SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinde biraz küçük olduğunu belirledik. Bu yüzden süperiletkenlik geçiş sıcaklığını SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> malzemesi için 0,57 K olarak belirlendi. Bu değerden anlaşıldığı gibi SrAuSi<sub>3</sub> malzemesinin süperiletkenlik geçiş sıcaklığı SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> malzemesinden büyüktür.



## KAYNAKÇA

- [1] Kimura, N., Ito, K., Saitoh, K., Umeda, Y., Aoki, H., Terashima, T., Pressure-induced superconductivity in noncentrosymmetric heavy-fermion  $\text{CeRhSi}_3$ . Physical review letters, 95, 247004, 2005.
- [2] Sugitani, I., Okuda, Y., Shishido, H., Yamada, T., Thamizhavel, A., Yamamoto, E., Matsuda, T.D., Haga, Y., Takeuchi, T., Settai, R., Pressure-induced heavy-fermion superconductivity in antiferromagnet  $\text{CeIrSi}_3$  without inversion symmetry. Journal of the Physical Society of Japan, 75, 043703-043703, 2006.
- [3] 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  $\text{LaIrSi}_3$  and  $\text{CeIrSi}_3$  with the non-centrosymmetric crystal structure. Journal of the Physical Society of Japan, 76, 044708, 2007.
- [4] Kimura, N., Muro, Y., Aoki, H., Normal and superconducting properties of noncentrosymmetric heavy fermion  $\text{CeRhSi}_3$ . Journal of the Physical Society of Japan, 76, 051010, 2007.
- [5] Aso, N., Miyano, H., Yoshizawa, H., Kimura, N., Komatsubara, T., Aoki, H., Incommensurate magnetic order in the pressure-induced superconductor  $\text{CeRhSi}_3$ . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310, 602-604, 2007.
- [6] Settai, R., Takeuchi, T., Ōnuki, Y., Recent advances in Ce-based heavy-fermion superconductivity and Fermi surface properties. Journal of the Physical Society of Japan, 76, 051003, 2007.
- [7] Tomioka, F., Hedo, M., Umehara, I., Ono, T., Uwatoko, Y., Kimura, N., Takayanagi, S., Heat capacity of  $\text{CeRhSi}_3$  under pressure. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310, 340-342, 2007.

- [8] Muro, Y., Ishikawa, M., Hirota, K., Hiroi, Z., Takeda, N., Kimura, N., Aoki, H., Crystalline electric field effect and magnetic properties of CeRhSi<sub>3</sub> single crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76, 033706-033706, 2007.
- [9] Shimoda, T., Okuda, Y., Takeda, Y., Ida, Y., Miyauchi, Y., Kawai, T., Fujie, T., Sugitani, I., Thamizhavel, A., Matsuda, T., Magnetic and electronic properties in CeTSi<sub>3</sub> and CeTGe<sub>3</sub> (T: transition metal). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310, 308-309, 2007.
- [10] Terashima, T., Takahide, Y., Matsumoto, T., Uji, S., Kimura, N., Aoki, H., Harima, H., Fermi surface and superconductivity in noncentrosymmetric CeRhSi<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 76, 054506, 2007.
- [11] Kawai, T., Muranaka, H., Measson, M.-A., Shimoda, T., Doi, Y., Matsuda, T.D., Haga, Y., Knebel, G., Lapertot, G., Aoki, D., Magnetic and superconducting properties of CeTX<sub>3</sub> (T: transition Metal and X: Si and Ge) with non-centrosymmetric crystal structure. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77, 064716-064716, 2008.
- [12] Settai, R., Miyauchi, Y., Takeuchi, T., Lévy, F., Sheikin, I., Ōnuki, Y., Huge upper critical field and electronic instability in pressure-induced superconductor CeIrSi<sub>3</sub> without inversion symmetry in the crystal structure. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77, 073705, 2008.
- [13] Ohkochi, T., Toshimitsu, T., Yamagami, H., Fujimori, S.-i., Yasui, A., Takeda, Y., Okane, T., Saitoh, Y., Fujimori, A., Miyauchi, Y., Observation of Itinerant Ce 4f Electronic States in CeIrSi<sub>3</sub> Studied by Angle-Resolved Ce 3d→ 4f Resonance Photoemission Spectroscopy. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78, 084802, 2009.
- [14] Mukuda, H., Ohara, T., Yashima, M., Kitaoka, Y., Settai, R., Ōnuki, Y., Itoh, K.M., Haller, E., Spin Susceptibility of Noncentrosymmetric Heavy-Fermion Superconductor CeIrSi<sub>3</sub> under Pressure: Si 29 Knight-Shift Study on Single Crystal. *Physical review letters*, 104, 017002, 2010.
- [15] Settai, R., Katayama, K., Aoki, D., Sheikin, I., Knebel, G., Flouquet, J., Ōnuki, Y., Field-Induced Antiferromagnetic State in Non-Centrosymmetric Superconductor CeIrSi<sub>3</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan*, 80, 094703, 2011.
- [16] Aso, N., Takahashi, M., Yoshizawa, H., Iida, H., Kimura, N., Aoki, H., Spin Density Wave Ordering in CeIrSi<sub>3</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan*, 80, 095004, 2011.

- [17] Bauer, E., Khan, R., Michor, H., Royanian, E., Grytsiv, A., Melnychenko-Koblyuk, N., Rogl, P., Reith, D., Podloucky, R., Scheidt, E.-W., BaPtSi<sub>3</sub>: A noncentrosymmetric BCS-like superconductor. *Physical Review B*, 80, 064504, 2009.
- [18] Anand, V., Hillier, A., Adroja, D., Strydom, A., Michor, H., McEwen, K., Rainford, B., Specific heat and  $\mu$  SR study on the noncentrosymmetric superconductor LaRhSi<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 83, 064522, 2011.
- [19] 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<sub>3</sub> (M= Ir, Pt). *Physical Review B*, 83, 024512, 2011.
- [20] 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<sub>3</sub> (T= Ir, Pt) using muon-spin relaxation and rotation. *Physical Review B*, 90, 104504, 2014.
- [21] Smidman, M., Hillier, A.D., Adroja, D., Lees, M.R., Anand, V., Singh, R., Smith, R., Paul, D., Balakrishnan, G., Investigations of the superconducting states of noncentrosymmetric LaPdSi<sub>3</sub> and LaPtSi<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 89, 094509, 2014.
- [22] Kaczkowski, J., Jezierski, A., First-principle study on electronic and structural properties of newly discovered superconductors: CaIrSi<sub>3</sub> and CaPtSi<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 6142-6145, 2011.
- [23] Winiarski, M.J., Samsel-Czekala, M., Electronic structure of non-centrosymmetric superconductor LaPdSi<sub>3</sub> and its reference compound LaPdGe<sub>3</sub>. *Intermetallics*, 56, 44-47, 2014.
- [24] Isobe, M., Yoshida, H., Kimoto, K., Arai, M., Takayama-Muromachi, E., SrAuSi<sub>3</sub>: A noncentrosymmetric superconductor. *Chemistry of Materials*, 26, 2155-2165, 2014.
- [25] Dörrscheidt, W., Niess, N., Schäfer, H., New Compounds of the ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Structure Type. *Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, 31, 890-891, 1976.

- [26] Parthé, E., Chabot, B., Braun, H., Engel, N., Ternary BaAl<sub>4</sub>-type derivative structures. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 39, 588-595, 1983.
- [27] Jeitschko, W., Glaum, R., Boonk, L., Superconducting LaRu<sub>2</sub>P<sub>2</sub> and other alkaline earth and rare earth metal ruthenium and osmium phosphides and arsenides with ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 69, 93-100, 1987.
- [28] Reehuis, M., Jeitschko, W., Möller, M.H., Brown, P.J., A Neutron diffraction study of the magnetic structure of EuCo<sub>2</sub>P<sub>2</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 53, 687-690, 1992.
- [29] An, J., Sefat, A., Singh, D.J., Du, M.-H., Electronic structure and magnetism in BaMn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and BaMn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 79, 075120, 2009.
- [30] Sung, N., Rhyee, J.-S., Cho, B., Superconductivity and anomalous transport in SrPd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> single crystals. *Physical Review B*, 83, 094511, 2011.
- [31] Wang, J., Chen, I., Hung, T., You, Y., Ku, H., Hsu, Y.-Y., Ho, J., Chen, Y., Superconductivity and structural variation of the electron-correlated layer systems Sr(Pd<sub>1-x</sub>T<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (T= Co, Ni, Rh; 0 ≤ x ≤ 1). *Physical Review B*, 85, 024538, 2012.
- [32] Hung, T., Chen, I., Huang, C., Lin, C., Chen, C., You, Y., Jian, S., Yang, M., Hsu, Y.-Y., Ho, J., Low Temperature Heat Capacity of Layered Superconductors SrNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> and SrPd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. *Journal of Low Temperature Physics*, 171, 148-155, 2013.
- [33] Samuely, T., Szabó, P., Rodrigo, J., Sung, N., Cho, B., Samuely, P., Magnetic Pair Breaking in Superconducting SrPd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> Investigated by Scanning Tunnelling Spectroscopy. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 26, 1199-1203, 2013.
- [34] Anand, V., Kim, H., Tanatar, M., Prozorov, R., Johnston, D., Superconducting and normal-state properties of APd<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A= Ca, Sr, Ba) single crystals. *Physical Review B*, 87, 224510, 2013.
- [35] Shu, C., Long, J., Li, S., Yang, W., Theoretical investigation of the mechanical and thermodynamics properties of the noncentrosymmetric superconductor SrAuSi<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 650, 553-557, 2015.

- [36] 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.
- [37] Migdal, A., Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. *Sov. Phys. JETP*, 7, 996-1001, 1958.
- [38] Eliashberg, G., Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Sov. Phys.-JETP (Engl. Transl.)(United States)*, 11, 696, 1960.
- [39] Allen, P.B., Neutron spectroscopy of superconductors. *Physical Review B*, 6, 2577, 1972.
- [40] Allen, P.B., Dynes, R., Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Physical Review B*, 12, 905, 1975.
- [41] Bauer, R., Schmid, A., Pavone, P., Strauch, D., Electron-phonon coupling in the metallic elements Al, Au, Na, and Nb: A first-principles study. *Physical Review B*, 57, 11276, 1998.
- [42] Bağcı, S., Tütüncü, H., Duman, S., Srivastava, G., Phonons and superconductivity in fcc and dhcp lanthanum. *Physical Review B*, 81, 144507, 2010.
- [43] Kittel, C., 'Katı Hal Fiziğine Giriş', Çev: Öngüt, G., Öngüt, D., Sekizinci baskıdan çeviri. Palme Yayınları, 1-22, 2014.
- [44] Dikici, M., "Kristal yapılar", Katıhal Fiziğine Giriş. "Kristal yapılar", Katıhal Fiziğine Giriş. Ondokuz Mayıs Üniv., Samsun, 1-21, 1993.
- [45] Uzunok, H.Y.,  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$  ve  $\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$  malzemelerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [46] Setyawan, W., Curtarolo, S., High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, 49, 299-312, 2010.

- [47] Hayashi, J., Shirotani, I., Hirano, K., Ishimatsu, N., Shimomura, O., Kikegawa, T., Structural phase transition of ScSb and YSb with a NaCl-type structure at high pressures. Solid state communications, 125, 543-546, 2003.
- [48] Srivastava, G.P., The Physics of Phonons. Adam Hilger, Bristol, 1990.
- [49] Fermi, E., Statistical method to determine some properties of atoms. Rend. Accad. Naz. Lincei, 6, 602-607, 1927.
- [50] Karaduman, A., NaCl VE CsCl yapıdaki zirkonyum karbit ve zirkonyum nitrit bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [51] Karaca, E., Hacim Merkezli Tetragonal Yapılarda Süperiletkenliğin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Kullanılarak İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Doktora Tezi, 2017.
- [52] Aydoğan, Ş., Katıhal Fiziği, 1. Baskı. Nobel Yayınevi, 2011.
- [53] Stokes, H., Solid State Physics. Massachusetts, Allyn & Bacon, 1987.
- [54] Dove, M.T., Introduction Lattice Dynamics. Cambridge University Press, 1993.
- [55] Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev B., 136, 864-871, 1964.
- [56] Kohn, W., Sham, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140, A1133, 1965.
- [57] Sherrill, C.D., The born-oppenheimer approximation. School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, 2005.
- [58] Pavone, P., Lattice Dynamics of Semiconductors from Density-functional perturbation theory. ISASPhd Thesis, 1990.
- [59] Fritsch, J., Schröder, U., Density functional calculation of semiconductor surface phonons. Physics reports, 309, 209-331, 1999.

- [60] Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A., Giannozzi, P., Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, 73, 515, 2001.
- [61] Li, M.-F., The Energy Band Theory of a Perfect Crystal. *Modern Semiconductor Quantum Physics*. World Scientific, 1-106, 1994.
- [62] Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T., Joannopoulos, J., Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64, 1045, 1992.
- [63] Schaak, R., Cava, R., Boron substitution in ternary metal phosphide superconductors. *Materials research bulletin*, 39, 1231-1235, 2004.
- [64] Yılmaz, S., Zirkonyum dioksit kristalinin yapısal ve mekaniksel özelliklerinin incelenmesi. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans, 2012.
- [65] Tütüncü, H.M., Lattice Dynamics of Semiconductors And Their Surfaces. University of Exeter, Physics, Ph.D. Thesis, 1998.
- [66] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77, 3865, 1996.
- [67] Vanderbilt, D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41, 7892, 1990.
- [68] Rappe, A.M., Rabe, K.M., Kaxiras, E., Joannopoulos, J., Optimized pseudopotentials. *Physical Review B*, 41, 1227, 1990.
- [69] Monkhorst, H.J., Pack, J.D., Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13, 5188, 1976.
- [70] Savrasov, S.Y., Savrasov, D.Y., Andersen, O., Linear-response calculations of electron-phonon interactions. *Physical review letters*, 72, 372, 1994.
- [71] Arslan, E., Karaca, E., Tütüncü, H., Başoğlu, A., Srivastava, G., Theoretical investigation of superconductivity in  $\text{SrAuSi}_3$  and  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 95, 65-73, 2016.

## **EKLER**

### **EK A:** Tezden üretilen yayınlar

- 1) Arslan, E., Karaca, E., Tütüncü, H., Başoğlu, A., Srivastava, G., Theoretical investigation of superconductivity in  $\text{SrAuSi}_3$  and  $\text{SrAu}_2\text{Si}_2$ . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 95, 65-73, 2016.

**EK B:** Tezden üretilen uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (proceedings) basılan bildiriler.

- 1) E. Arslan, E. Karaca, H. M. Tütüncü, A. Başoğlu, G.P. Srivastava, SrAuSi<sub>3</sub> ve SrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> Malzemelerinin Süperiletken Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Kullanılarak İncelenmesi, Adım Fizik Günleri V, Osmangazi University 21-23 April 2016, Eskişehir, Turkey (Poster)
- 2) H. M. Tütüncü, E. Karaca, E. Arslan, H. Y. Uzunok, E. İpsara, G.P. Srivastava, A. Başoğlu, Theoretical Investigation of Noncentrosymmetric Superconductors SrAuSi<sub>3</sub> and CaIrSi<sub>3</sub>, WITAM-2016, Ahi Evran University 28 September – 02 October 2016, Kırşehir, Turkey (Sunum).

## ÖZGEÇMİŞ

Enes Arslan 1988 yılında İstanbul'un Bakırköy ilçesinde doğdu. ilköğretim ve ortaöğretim'ini İstanbul'da okudu. 2009 yılında Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümünü kazanıp 2014 yılında eğitimini tamamladı. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans'a başladı. "BaNiSn<sub>3</sub> tipi süperiletkenlerin fiziksel özelliklerinin teorik incelenmesi" adlı Tübitak projesinde bursiyer olarak görev aldı. Ve halen eğitimine devam etmektedir.