

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

**Tİ BAKIMINDAN ZENGİN KÜBİK AuCu_3 TİPİ SÜPERİLETKENLERDE
ELEKTRON-FONON ÇİFTLENİMİ ÜZERİNE SPİN-ORBİT ETKİLEŞİMİNİN
ETKİSİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Halime YARAR

Fizik Anabilim Dalı

EYLÜL 2023

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

**Tİ BAKIMINDAN ZENGİN KÜBİK AuCu_3 TİPİ SÜPERİLETKENLERDE
ELEKTRON-FONON ÇİFTLENİMİ ÜZERİNE SPİN-ORBİT ETKİLEŞİMİNİN
ETKİSİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Halime YARAR

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sadık BAĞCI

EYLÜL 2023

Halime Yazar tarafından hazırlanan “Tl Bakımından Zengin Kübik AuCu₃ Tipi Süperiletkenlerde Elektron-Fonon Çiftlenimi Üzerine Spin-Orbit Etkileşiminin Etkisinin Teorik Olarak İncelenmesi” adlı tez çalışması 30.09.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Unvan Adı SOYADI**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Sadık BAĞCI** (Danışman)
.....

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
(Gerekliyse) Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
(Gerekliyse) Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Tİ BAKIMINDAN ZENGİN KÜBİK AuCu₃ TİPİ SÜPERİLETKENLERDE ELEKTRON-FONON ÇİFTLENİMİ ÜZERİNE SPİN-ORBİT ETKİLEŞİMİNİN ETKİSİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(30/09/2023)

Halime Yazar





Anneciĝime...



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana her zaman yardımcı olan ve tez çalışmamın her aşamasında değerli bilgilerini ve tecrübelerini benimle paylaşarak desteğini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli tez danışmanım Doç. Dr. Sadık BAĞCI'ya teşekkür ederim. Ayrıca tez sürecim boyunca bilgi birikimlerini benimle paylaşarak ve pratik çözümler sunarak bana her zaman destek olan Doç. Dr. Hüseyin Yasin UZUNOK'a ve Doç. Dr. Ertuğrul KARACA'ya teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim boyunca şahsıma göstermiş oldukları maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan pırlantalarım annem Suna YARAR ve ablam Halide YARAR başta olmak üzere tüm aile fertlerime sonsuz teşekkür ederim. Bu süreçte benden yardımlarını ve tecrübelerini esirgemeyen tüm hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma da teşekkürlerimi sunarım.

Halime Yazar



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Kapsamı	3
1.2. Tezin Amacı	4
2. KRİSTAL YAPI	5
2.1. Basit Kübik Örgü	8
2.2. Basit Kübik Örgünün Ters Örgüsü	8
2.3. Basit Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi	9
2.4. AuCu ₃ -Tipi Kristal Yapı	10
3. TEORİ	13
3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	13
3.1.1. Çok Cisim Problemi	13
3.1.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	14
3.1.3. Thomas-Fermi Yaklaşımı	14
3.1.4. Hohenberg-Kohn Teoremleri	15
3.1.5. Kohn-Sham Teoremi	16
3.2. Değiş tokuş-Korelasyon Fonksiyonelleri	18
3.2.1. Sözde Potansiyel (Psödopotansiyel) Yöntemi	18
3.2.2. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	19
3.2.3. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA)	20
3.3. <i>Ab Initio</i> Örgü Dinamiği Teorisi	20
3.4. Spin-Orbit Çiftlenimi (SOC) Etkisi	21
3.5. Süperiletkenlik	25
3.5.1. London Teorisi	26
3.5.2. Ginzburg-Landau Teorisi	27
3.5.3. BCS Teorisi	28
4. TEORİNİN UYGULANIŞI	30
4.1. Örgü Sabitleri ve Bulk Modülünün Belirlenmesi	30
4.2. Elastik ve Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi	30
4.3. Süperiletkenlik Özelliklerinin Hesaplanması	33
5. SONUÇLAR	37

5.1. Yapısal ve Elektronik Özellikler	37
5.2. Elastik ve Mekanik Özellikler	53
5.3. Fononlar ve Elektron-Fonon Etkileşimi	58
6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR.....	82
ÖZGEÇMİŞ.....	91



KISALTMALAR

Å	: Angström
SOC	: Spin-Orbit Çiftlenimi
BCS	: Bardeen-Cooper-Schrieffer
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
eV	: Elektron-Volt
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
GS	: Geleneksel Süperiletkenlik
DOS	: Durum Yoğunluğu
K	: Kelvin
GLT	: Ginzburg-Landau Teoremi
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
Ry	: Rydberg
THz	: TeraHertz
TA	: Enine Akustik Fonon Modu



SİMGELER

ρ	: Yoğunluk
$\rho(\mathbf{r})$	: Elektron yoğunluğu
m	: Kütle
M	: Molekül ağırlığı
k	: Boltzmann sabiti
h	: Planck sabiti
$\hbar$	: İndirgenmiş Planck sabiti
N_A	: Avogadro sayısı
n	: Moleküldeki atom sayısı
$\vec{q}$	: Dalga vektörü
B	: Murnaghan'a göre bulk modülü
B'	: Bulk modülünün basınca göre birinci türevi
B_H	: Bulk modülü
B_R	: Reuss'a göre bulk modülü
B_V	: Voigt'e göre bulk modülü
G_H	: İzotropik kayma modülü
G_V	: Voigt kayma modülü
G_R	: Reuss kayma modülü
σ	: Poisson oranı
E	: Young modülü
V_T	: Enine ses hızı
V_L	: Boyuna ses hızı
V_M	: Ortalama ses hızı
Θ_D	: Debye sıcaklığı [K]
$N(E_F)$	: Fermi seviyesi elektronik durum yoğunluğu
T_C	: Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı
ω_{in}	: Ortalama fonon frekansı [K]
λ	: Elektron-fonon çiftlenim parametresi



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Basit kübik örgünün Brillouin Bölgesinde kartezyen koordinatlar cinsinden yüksek simetri noktaları ve yönlerinin gösterimi.....	10
Tablo 5.1. ATl_3 ($A = Ca, Y, La$ ve Th) ve La_3Tl için örgü parametresi (a), bulk modülü (B) ve basınç türevi (B') parametrelerinin gösterimi	39
Tablo 5.2. ATl_3 ($A = Ca, Y, La$ ve Th) ve La_3Tl bileşikleri için SOC'lu ve SOC'suz ikinci derece elastik sabitler (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) ve Cauchy basıncı ($C_p = C_{12} - C_{44}$) parametrelerinin gösterimi.....	54
Tablo 5.3. ATl_3 ($A = Ca, Y, La$ ve Th) ve La_3Tl için izotropik bulk modülü B_H , kayma modülü G_H , Young modülü E (hepsi GPa cinsinden), B_H/G_H oranı ve Poisson oranı (σ) parametrelerinin gösterimi.....	56
Tablo 5.4. İncelenen tüm süperiletkenlerin hesaplanan enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama elastik dalga hızları (V_M) ve Debye sıcaklığı (Θ_D) parametrelerinin gösterimi.....	58
Tablo 5.5. İncelenen tüm bileşikler için bölge merkezi optik fonon frekansları (ν), elektron-fonon çiftlenme parametreleri (λ) ve titreşen atomların gösterimi..	60
Tablo 5.6. İncelenen tüm süperiletkenlerdeki süperiletkenliğe ilişkin bazı fiziksel niceliklerin gösterimi	77



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kristal yapı örneği	6
Şekil 2.2. Kristal yapı gösterimi	7
Şekil 2.3. Wigner-Seitz ilkel birim hücrenin temsili gösterimi	8
Şekil 2.4. Üç boyutta basit kübik örgüde a) bu örgünün üç boyutlu basit gösterimi b) birim hücreye düşen atomik oranlar c) atomların isitflenmesi	8
Şekil 2.5. Basit kübik örgünün Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları	10
Şekil 2.6. AuCu ₃ -tipi kristal yapı	12
Şekil 5.1. CaTl ₃ bileşiği için SOC'lu ve SOC'suz a) elektronik yapı grafiği b) Toplam ve kısmi elektronik DOS grafiği	40
Şekil 5.2. YTl ₃ bileşiği için SOC'lu ve SOC'suz a) elektronik yapı grafiği b) Toplam ve kısmi elektronik DOS grafiği.	42
Şekil 5.3. LaTl ₃ bileşiği için SOC'lu ve SOC'suz a) elektronik yapı grafiği b) Toplam ve kısmi elektronik DOS grafiği..	45
Şekil 5.4. ThTl ₃ bileşiği için SOC'lu ve SOC'suz a) elektronik yapı grafiği b) Toplam ve kısmi elektronik DOS grafiği.	47
Şekil 5.5. La ₃ Tl bileşiği için SOC'lu ve SOC'suz a) elektronik yapı grafiği b) Toplam ve kısmi elektronik DOS grafiği.	49
Şekil 5.6. ATl ₃ bileşikler için SOC'lu ve SOC'suz Fermi yüzey tabakaları..	52
Şekil 5.7. CaTl ₃ bileşiğinin SOC'lu ve SOC'suz a) hesaplanmış fonon dağılım eğrileri b) Toplam ve kısmi fonon DOS grafiği..	62
Şekil 5.8. YTl ₃ bileşiğinin SOC'lu ve SOC'suz a) hesaplanmış fonon dağılım eğrileri b) Toplam ve kısmi fonon DOS grafiği.	64
Şekil 5.9. LaTl ₃ bileşiğinin SOC'lu ve SOC'suz a) hesaplanmış fonon dağılım eğrileri b) Toplam ve kısmi fonon DOS grafiği.	66
Şekil 5.10. La ₃ Tl bileşiğinin SOC'lu ve SOC'suz a) hesaplanmış fonon dağılım eğrileri b) Toplam ve kısmi fonon DOS grafiği.	67
Şekil 5.11. La ₃ Tl bileşiğinin a) TA fonon modu için elektron-fonon çiftlenim parametresinin (λ) Γ -R simetri yönü boyunca dağılımı. b) R noktasında TA fonon modunun özvektör temsilleri..	69
Şekil 5.12. ThTl ₃ bileşiğinin SOC'lu ve SOC'suz a) hesaplanmış fonon dağılım eğrileri. b) Toplam ve kısmi fonon DOS grafiği.....	71
Şekil 5.13. İncelenen tüm bileşikler için SOC'lu ve SOC'suz Eliashberg spektral fonksiyonu $\alpha^2F(\omega)$ ve ortalama elektron-fonon çiftlenim parametresi λ 'nın frekansa bağlılığı grafiği..	73



Tl BAKIMINDAN ZENGİN KÜBİK AuCu_3 TİPİ SÜPERİLETKENLERDE ELEKTRON-FONON ÇİFTLENİMİ ÜZERİNE SPİN-ORBIT ETKİLEŞİMİNİN ETKİSİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, ATl_3 ($A=\text{Ca, Y, La ve Th}$) ve La_3Tl 'deki spin-orbit çiftleniminin (spin-orbit coupling- SOC) rolünü yapısal, elektronik, elastik, mekaniksel, fonon ve elektron-fonon etkileşim özelliklerinin teorik olarak araştırılmasıyla inceledik.

Spin-orbit çiftleniminin, incelenen bileşiklerin elektronik bant yapıları üzerindeki etkisi, spin-orbit çiftlenimi olmadan bir skaler relativistik hesaplamada var olabilecek yüksek simetri noktalarındaki bazı dejenerasyonların bu çiftlenim dikkate alınarak ortadan kaldırılmasıdır.

La_3Tl 'deki La ve Tl atomlarının yer değiştirmesi, Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu $N(E_F)$ 'nin değerini 2,1 kat artırır. Ayrıca, bu yer değiştirme La_3Tl 'deki tüm fonon modlarını, LaTl_3 'tekinden daha yumuşak kılar. Hem yumuşak fonon modları hem de yüksek $N(E_F)$, La_3Tl 'deki elektron-fonon etkileşimini LaTl_3 'tekinden çok daha güçlü kılar. Spin-orbit çiftleniminin varlığı, LaTl_3 ve ThTl_3 'ün T_c değerlerini sırasıyla %34 (1.151 K'den 1.542 K'e) ve %65 (0.479 K'den 0.793 K'e) oranında artırır ve karşılık gelen deneysel değerler olan 1.63 K ve 0.87 K ile iyi bir uyum sağlar.

Sonuç olarak, spin-orbit çiftleniminin dahil edilmesi CaTl_3 , YTl_3 ve La_3Tl 'nin T_c değerleri için deneyle uyumu da geliştirir.



THEORETICAL INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF SPIN-ORBIT INTERACTION ON THE ELECTRON-PHONON COUPLING IN Tl-RICH CUBIC AuCu_3 TYPE SUPERCONDUCTORS

SUMMARY

In this work, we have examined the role of spin-orbit coupling (SOC) in ATl_3 ($A = \text{Ca}, \text{Y}, \text{La}$ and Th) and La_3Tl by theoretical investigation of their structural, electronic, elastic, mechanical, phonon and electron-phonon interaction properties.

Intermetallic compounds crystallized in the simple cubic AuCu_3 -type the structure has been widely investigated in the last 50 years due to their various properties changing from magnetism to superconductivity. For example, PrSn_3 and NdSn_3 have antiferromagnetic ordering with the Néel temperatures of 8.6 and 4.5 K while a heavy fermion behavior has been observed for CeIn_3 , CePb_3 , and CePd_3 . CeSn_3 has been categorized as a dense Kondo compound exhibiting valence fluctuations. Above all else, more than 20 superconducting compounds with the simple cubic AuCu_3 -type structure have been reported in the literature. Among them the ATl_3 systems became of interest initially because of their varied superconducting transition temperatures (T_c) that range from 0.87 to 2.04 K. ThTl_3 , YTl_3 , LaTl_3 , and CaTl_3 transform to superconductors at 0.87, 1.52, 1.63, and 2.04 K. Furthermore, the replacement La and Tl in LaTl_3 increases the T_c value from 1.63 to 8.86 K by more than five times. An interesting question is: why La_3Tl have a much higher T_c than LaTl_3 ? To answer this, one has to study their electronic, phonon, and electron-phonon interaction properties in detail. In this respect, it is worth mentioning that spin-orbit coupling must be included in such studies because Tl 6p electrons have been found to exhibit an intermediate spin-orbit coupling (SOC).

The electronic and elastic properties of YTl_3 and LaTl_3 have been investigated by using the full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method within the local density approximation for the exchange-correlation functional and including SOC. This theoretical calculation demonstrates that the electronic states near the Fermi level are mainly contributed by Tl p states with a non-ignorable contribution from Y d (or La d) states.

For YTl_3 , at the Γ point, the degenerate scalar relativistic state at around -1.5 eV splits into two states in the SOC case with a sizeable splitting of 618 meV. The value of this splitting at the X point is about 790 meV, more significant than the corresponding value of 618 meV at the zone center. In the range -8 to -3.4 eV, the DOS features are characterized by an admixture of Tl 6s, Tl 6p, Y 5p, and Y 4d states. Between -3.4 eV and the Fermi energy, Tl 6p partial DOS has almost the identical shape as Y 4d states, which is a sign of significant hybridization between these states and thus of covalent interaction. Therefore, in this energy region, the presence of SOC affects the Tl-like states, which impacts Y-like states because of hybridization. It is worth mentioning that this hybridization does not exist for CaTl_3 . Consequently, the substitution of Ca by Y in CaTl_3 increases the contribution of A atom to the value of $N(E_F)$ more than ten times due to the significant existence of its d states at the Fermi energy. Thereby, different from CaTl_3 , the states at the Fermi level are mainly composed of Tl 6p states (45%) and Y 4d states (40%), as well as a minor contribution from Tl 6s states (12%).

In the case of YTi_3 , switching on SOC enhances the value of $N(E_F)$ from 1.846 to 1.906 states eV^{-1} (by around 3%). This result means that the presence of SOC only slightly affects the electronic bands of YTi_3 near the Fermi energy. Finally, in light of the above results, we can conclude that not only Tl 6p states but Y 4d states are expected to be involved in forming a superconducting state for YTi_3 .

For LaTi_3 compound, at the Γ point, a spin-orbit splitting of 540 meV below the Fermi level and 115 meV above the Fermi level is evident. These splittings are more apparent at the X point with 755 and 509 meV values. An obvious similarity between LaTi_3 and YTi_3 is the proximity of the d levels of the La atom to the Fermi energy, which leads to significant d hybridization in the states near the Fermi energy. On the other hand, a distinct difference between LaTi_3 and YTi_3 is the closeness of the f levels of La to the Fermi energy, which gives rise to small f hybridization (6%) with the states around the Fermi level for LaTi_3 , which does not exist for YTi_3 . Consequently, at the Fermi energy, the largest contribution comes from Tl 6p states (47%) and La 5d states (36%). It is worth mentioning that the inclusion of SOC moderately influences the second part of the valence band region for LaTi_3 .

For ThTi_3 compound, at the Γ point, spin-orbit splitting of 200 meV below the Fermi level and of 152 meV above the Fermi level appears. These values increase to 644 and 605 meV at the X point, respectively. At first glance, an explicit similarity between ThTi_3 and LaTi_3 is the proximity of the d and f levels of the Th atom to the Fermi energy, which brings significant d hybridization and small f hybridization in the states near the Fermi energy. Consequently, there is considerable hybridization of Tl 6p, Th 6d, and Th 5f orbitals for ThTi_3 in the vicinity of the Fermi level. This hybridization implies that ThTi_3 have solid Th–Tl bonds, and thus, this compound is expected to have higher elastic moduli than the remaining compounds. For ThTi_3 , a noticeable effect of SOC can be observed in the energy range from -3.7 eV to the Fermi energy. In particular, the peak at -1.45 eV for the SOC-free calculation is divided into two peaks with energies of -1.92 and -1.38 eV for the SOC-included calculation. The $N(E_F)$ value for ThTi_3 amounts to be 2.357 states eV^{-1} , with percentage contribution from Th and Tl atom being roughly 51% and 49%, respectively. Especially, Tl 6p, Th 6d, and Th 5f states contribute to the value of $N(E_F)$ within 38%, 30%, and 21%, respectively. These contributions indicate that in addition to Tl 6p and Th 6d states, Th 5f states are expected to play an essential role in the constitution of superconducting state for ThTi_3 . Finally, when the SOC is omitted, the $N(E_F)$ value becomes 2.189 states eV^{-1} , which differs by 8% from the corresponding value obtained with SOC. This result suggests that SOC is moderately effective in the electronic bands near the Fermi level.

For La_3Ti , at the Γ point, a spin-orbit splitting of 830 meV above the Fermi level appears clearly for this superconductor. In addition to this, the maximum splitting at the X point is found to be 417 meV below the Fermi level. The valence DOS consists of two prominent domains separated by a sizeable gap of 2.8 eV: the lower domain between -7.2 and -5.7 eV and the upper field extending from -2.9 eV to the Fermi level. There is only one peak feature in the lower part, characterized by Tl 6s states with slightly smaller contributions from La 6p and La 5d states. Most La d states appear in the upper domain of valence DOS and hybridize slightly with La f and Tl p states. Consequently, in contrast to LaTi_3 , the most significant contribution to the value of $N(E_F)$ for La_3Ti comes from La d states within 93%. In fact, for this superconductor,

the contribution of La d states to $N(E_F)$ is more significant than that of Tl p states by a factor of 13. This result signals that the geometric exchange between La and Tl atoms in the LaTl_3 unit cell makes the DOS at the Fermi level of mainly d character in La_3Tl in contrast to the p character as observed for LaTl_3 . This change in the molecular makeup changes the value of $N(E_F)$ from 2.337 states eV^{-1} for LaTl_3 to 4.883 states eV^{-1} for La_3Tl (by a factor of 2.1).

An exploration of elastic and mechanical properties reveals that YTi_3 and LaTi_3 compounds are ductile in nature with elastic anisotropy. Abraham and co-workers have also studied the electronic, elastic, and mechanical properties of LaTi_3 using the FP-LAPW method. Still, they have used the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation potential rather than the local density approximation. This GGA work confirms the metallic character of this compound, but the GGA values of elastic constants and elastic moduli are significantly lower than their LDA counterpart. This difference must arise from different exchange-correlation approximations used by these theoretical calculations. Besides, the GGA method has been used to investigate electronic, elastic, phonon, and electron-phonon interaction properties of YTi_3 . This theoretical calculation confirms that this compound is soft (ductile) due to significant metallic bonding. On the other hand, elastic constants and elastic moduli calculated in this GGA calculation are different from their LDA counterpart by 50%. Electron-phonon interaction of this GGA work reveals superconductivity in YTi_3 arises from the conventional electron-phonon interaction, which is mainly dominated by the coupling between electrons from Tl 6p states and low-frequency Tl-related phonons. Recently, the elastic, mechanical, and phonon properties of LaTi_3 have been examined using the GGA method. The calculated values of elastic constants and elastic moduli for LaTi_3 by this GGA calculation are consistent with the corresponding results presented by a previous GGA calculation. However, in this GGA calculation, the width of the phonon spectrum for LaTi_3 has been reported to be 38 unbelievably high THz, as both La and Tl have heavy atomic mass. It may be that the phonon frequency values in that paper were mistakenly multiples by a factor of 10. Indeed, other lattice dynamical calculations on LaTi_3 , performed by Y.-L. Wan and co-workers show that the width of phonon spectrum for LaTi_3 is around 3.8 THz, which is certainly more realistic than the corresponding value of 38 THz reported by L. An and J.-W. Yang.

Although phonon properties of YTi_3 and LaTi_3 have been studied theoretically, to the best of our knowledge, no theoretical studies exist in the literature regarding phonon properties of CaTi_3 , ThTi_3 , and La_3Tl . As many physical properties, such as electrical and thermal resistivity, thermal expansion, and superconductivity, are determined by phonons and their interactions with electrons, accurate calculations have to be performed for ATi_3 ($A = \text{Ca}, \text{Y}, \text{La}, \text{and Th}$) compounds. Furthermore, these four compounds form a suitable ground for investigating the effect of SOC on their structural, electronic, elastic, mechanical, phonon, and electron-phonon interaction properties since Tl 6p electrons exhibit an intermediate SOC. In addition, the results obtained for these four compounds can be utilized to evince the evolution of SOC impacts with the change of A elements in them. Above all, electronic, phonon, and electron-phonon interactions results obtained for LaTi_3 must be compared with the corresponding results for La_3Tl in detail to understand the physics behind a relatively much higher T_c of the latter compound. In addition to their electronic properties, elastic and mechanical properties of superconductors must be investigated in three

respects: i) scientifically through the electron–phonon coupling; ii) technologically through processing conditions and product design parameters; and iii) economically through the durability and reliability of the manufactured products. In the light of the above discussion, we have attempted ab initio pseudopotential calculations to understand the effect of SOC on the electronic and phonon structures and the effect of the electron–phonon coupling in contributing the bulk superconductivity in ATl_3 compounds ($A = Ca, Y, La, \text{ and } Th$) via comparison with their isostructural compound La_3Tl . We have calculated the second-order elastic constants of $CaTl_3$, YTl_3 , $LaTl_3$, $ThTl_3$, and La_3Tl by utilizing the influential stress–strain method. Then, the values of polycrystalline bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E), and Poisson's ratio (σ) for all the studied compounds are derived from these elastic constants with the help of the Voigt–Reuss–Hill (VHR) approach. We have conducted lattice dynamic calculations on the studied compounds using the density functional perturbation theory within the linear response approach.

All the studied compounds meet the standards of mechanical stability, and therefore, they are mechanically stable in their cubic $AuCu_3$ -type crystal structure. The value of C_{11} is greater than the value of C_{44} for all the studied compounds, signaling that these compounds present a weaker resistance to pure shear deformation compared to resistance to unidirectional compression. C_{44} is an important physical parameter that describes the hardness and also represents the shear capacity of the crystal. The C_{44} value of $ThTl_3$ is significantly larger than that of other studied compounds, revealing that this compound ought to exhibit higher hardness and a larger shear capacity than the other compounds studied here.

The elastic moduli of $ThTl_3$ are the largest; thus, the chemical bond's bonding strength between $ThTl_3$ atoms is the strongest. The deformation resistance, governed by the shear modulus, for the studied compounds follows the order: $ThTl_3 > LaTl_3 > YTl_3 > La_3Tl > CaTl_3$. The stiffness, governed by Young's modulus, of the studied compounds is also $ThTl_3 > LaTl_3 > YTl_3 > La_3Tl > CaTl_3$. The larger ratio of the bulk modulus to shear modulus ($B_H/G_H > 1.75$) means there is significant ductility. The B_H/G_H ratio of YTl_3 is larger than the remaining compounds, signaling that it has better ductility than others. A similar observation has been made by comparing Cauchy pressure values for the studied compounds. Besides, Poisson's ratio can also define atomic bonding force, the atomic bonding force of the material is the central force when this ratio falls in the range of 0.25-0.5. Consequently, the atom bonding force in all the studied compounds is central according to their high Poisson's ratio values

Furthermore, phonon dispersion curves and phonon density of states (DOS) for $LaTl_3$ and La_3Tl are compared between each other to establish the role of their phonon properties in their significant T_c difference. Finally, electron–phonon interaction calculations for all these compounds have been made by combining the linear response approach and the Migdal–Eliashberg approach. The results have been utilized to analyze the impact of SOC on the superconducting parameters of all these compounds.

The inclusion of SOC also improves the agreement with the experiment for T_c values of $CaTl_3$, YTl_3 and La_3Tl .



1. GİRİŞ

Basit kübik AuCu_3 -tipi yapıda kristalleşen intermetalik bileşikler, manyetizmadan süperiletkenliğe kadar değişen çeşitli özellikleri nedeniyle son 50 yılda geniş çapta incelenmiştir (Bittar ve ark., 2011; Canepa ve ark., 1983; Danzenbacher ve ark., 2005; Delong ve ark., 1978; Garde ve Chandra., 1993; Hastings ve ark., 1980; Havinga ve ark., 1970; Heiniger ve ark., 1973; Huang ve ark., 1975; Ikeda ve Gschneidner., 1982; Johnson ve ark., 2012; Kanai ve ark., 1999; Kawashima ve ark., 2010; Kinjo ve ark., 2016; Kletowski ve ark., 1997; Küchler ve ark., 2006; Lethuillier, 1975; Luo ve ark., 2015; Murani, 1983; Murani ve ark., 1993; Parlebas ve Kotai, 2004; ; Rhee ve ark., 1994; Shafiq ve ark., 2017; Sharma ve ark., 2017; Shenoy ve ark., 1970; Shimosawa ve ark., 2016; Singh ve Kumar, 2019; Suzuki ve ark., 1998; Svanidze ve Morosan, 2012; Toxen ve ark., 1973; Tsang ve ark., 1984; Umehara ve ark., 1991; Walker ve ark., 1997; Welsh ve ark., 1971; Welsh ve ark., 1975). Örneğin; PrSn_3 ve NdSn_3 , 8.6 K ve 4.5 K (Shenoy ve ark., 1970; Hastings ve ark., 1980) Neel sıcaklıklarıyla antiferromanyetik özelliğe sahipken, CeIn_3 , CePb_3 ve CePd_3 bileşikler ise ağır bir fermiyon davranışı gösterirler (Danzenbacher ve ark., 2005; Parlebas ve Kotai, 2004; Suzuki ve ark., 1998; Walker ve ark., 1997). Ayrıca, CeSn_3 , değerlik dalgalanmaları sergileyen yoğun bir Kondo bileşiği olarak sınıflandırılmıştır (Murani, 1983; Murani ve ark., 1993). Bununla birlikte literatürde basit kübik AuCu_3 -tipi kristal yapıya sahip 20'den fazla süperiletken bileşik olduğu görülmektedir (DeLong ve ark., 1978; Garde ve Chandra., 1993; Havinga ve ark., 1970; Huang ve ark., 1975; Johnson ve ark., 2012; Kawashima ve ark., 2010; Kinjo ve ark., 2016; Lethuillier, 1975; Luo ve ark., 2015; Sharma ve ark., 2017; Singh ve Kumar, 2019; Svanidze ve Morosan, 2012). Bunlar arasında Tl bakımından zengin ATl_3 sistemleri, 0.87 K ile 2.04 K arasında değişen çeşitli süperiletken geçiş sıcaklıkları (T_c) ile ilgi çekmeyi başarmıştır (Havinga ve ark., 1970) . Bu bileşiklerden ThTl_3 , YTl_3 , LaTl_3 ve CaTl_3 sırasıyla 0.87, 1.52, 1.63 ve 2.04 K değerinde süperiletkenliğe geçiş sıcaklıklarına sahiptirler. Ayrıca LaTl_3 bileşiğinde La ve Tl'nin değiştirilmesi ile elde edilen ve yine AuCu_3 -tipi kristal yapıya sahip La_3Tl

için T_c değeri 1.63 K'den 8.86 K'e kadar yani 5 kattan daha fazla artmaktadır (Heiniger ve ark., 1973).

Peki, La_3Ti bileşiği neden $LaTi_3$ bileşiğinden çok daha yüksek bir T_c 'ye sahiptir? Bu soruyu cevaplamak için, bu bileşiklerin elektronik, fonon ve elektron-fonon etkileşim özelliklerini ayrıntılı olarak incelemek gerekir. Bu açıdan, spin-orbit çiftlenimi (spin-orbit coupling-SOC)nin bu tür çalışmalara dahil edilmesi gerektiğini belirtmekte fayda var, çünkü Ti 6p elektronlarının orta derecede bir SOC sergilediği bulunmuştur (Heid ve ark.,2010).

YTi_3 ve $LaTi_3$ bileşiklerinin elektronik ve elastik özellikleri, SOC dahil edilerek değiştokuş-korelasyon fonksiyoneli için yerel yoğunluk yaklaşımı (local density approximation- LDA) kapsamında, tam potansiyel lineer artırılmış düzlem dalga (full-potential linear augmented plane wave- FP-LAPW) metodu kullanılarak incelenmiştir (Ram ve ark., 2013). Bu teorik hesaplama, Ram ve ark. (2013), Fermi seviyesi civarındaki elektronik durumların esas olarak Y d (veya La d) durumlarından göz ardı edilemez bir katkı ile Ti p durumlarının katkıda bulunduğunu göstermektedir. Elastik ve mekanik özelliklerin, Ram ve ark. (2013), araştırılması, bu bileşiklerin her ikisinin de anizotropi ile doğada sünek yapıda olduğunu ortaya koymaktadır. Abraham ve çalışma arkadaşları, Abraham ve ark. (2014), FP-LAPW metodunu kullanarak $LaTi_3$ bileşiğinin elastik, elektronik ve mekanik özelliklerini de incelemişlerdir, fakat, değiştokuş-korelasyon potansiyeli için LDA yerine geliştirilmiş gradyan yaklaşımını (generalized gradient approximation- GGA) kullanmışlardır. Bu GGA çalışması, Abraham ve ark. (2014), bu bileşiğin metalik karakterini doğrulamaktadır, ancak elastik sabitlerin ve elastik modülü değerlerinin GGA değerleri, LDA karşılıklarından önemli ölçüde düşüktür. Bu fark, bu teorik hesaplamalar tarafından kullanılan farklı değiştokuş korelasyon yaklaşımlarından kaynaklanmalıdır (Abraham ve ark, 2014; Ram ve ark., 2013). Ayrıca, GGA metodu, Cao ve ark. (2018), YTi_3 bileşiğinin elektronik, elastik, fonon ve elektron-fonon etkileşim özelliklerini incelemek için kullanılmıştır. Bu teorik hesaplama, önemli metalik bağ nedeniyle bu bileşiğin sünek olduğunu doğrular. Diğer yandan, bu GGA hesaplamasında, Cao ve ark. (2018), hesaplanan elastik sabitler ve elastik modülü değerleri, LDA muadillerinden, Ram ve ark. (2013), yaklaşık %50 oranında farklıdır (Cao ve ark.,

2018; Ram ve ark., 2013). Bu GGA çalışmasının elektron-fonon etkileşim sonuçları, Cao ve ark. (2018), $Y\text{Ti}_3$ bileşiğindeki süperiletkenliğin esas olarak Tl 6p durumlarından gelen elektronlarla düşük frekanslı Tl ile ilişkili fononlar arasındaki çiftlenmenin hakim olduğu geleneksel elektron-fonon etkileşiminden kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Son zamanlarda, LaTi_3 bileşiğinin elastik, mekanik ve fonon özellikleri, GGA metodu kullanılarak incelenmiştir (An ve Yang, 2021). Bu GGA hesaplaması ile, LaTi_3 bileşiği için hesaplanan elastik sabitler ve elastik modül değerleri, önceki bir GGA hesaplaması ile sunulan karşılık gelen sonuçlarla tamamen uyumludur (Abraham ve ark., 2014). Ancak, bu GGA hesaplamasında, An ve Yang (2021), LaTi_3 bileşiği için fonon spektrum genişliğinin, hem La hem de Tl ağır atomik kütleye sahip olduğundan, oldukça yüksek olan 38 THz olduğu bildirilmiştir. An ve Yang'ın makalesindeki fonon frekans değerleri yanlışlıkla 10'un katları olarak alınmış olabilir. Gerçekten de, Yu-Lu Wan ve çalışma arkadaşları, Wan ve ark. (2021), tarafından LaTi_3 bileşiği üzerinde gerçekleştirilen daha fazla örgü dinamik hesaplamaları, LaTi_3 bileşiği için fonon spektrum genişliğinin 3.8 THz civarında olduğunu göstermektedir. Bu, Li An ve Jin-Wen Yang tarafından bildirilen 38 THz değerinden kesinlikle daha gerçekçidir (An ve Yang, 2021).

$Y\text{Ti}_3$ ve LaTi_3 bileşiklerinin fonon özellikleri teorik olarak incelenmiş olmasına rağmen, bildiğimiz kadarıyla literatürde CaTi_3 , ThTi_3 ve La_3Ti bileşiklerinin fonon özellikleri ile alakalı herhangi bir teorik çalışma yoktur. Elektriksel ve termal iletkenlik, termal genleşme ve süperiletkenlik gibi birçok fiziksel özellik fononlar ve bunların elektronlarla etkileşimleri ile belirlendiğinden, ATi_3 (A= Ca, Y, La ve Th) bileşikleri için doğru hesaplamalar yapılmalıdır. Ayrıca, Tl 6p elektronları orta derecede bir SOC sergilediğinden, bu dört bileşik SOC'un onların yapısal, elastik, elektronik, mekanik, fonon ve elektron-fonon etkileşim özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için uygun bir zemin oluşturur (Heid ve ark., 2010). Ek olarak, bu dört bileşik için elde edilen sonuçlar, içlerindeki A elementlerinin değişimi ile SOC etkilerinin gelişimini kanıtlamak için kullanılabilir.

1.1. Tezin Kapsamı

Bu tez çalışması kapsamında öncelikle ThTi_3 , $Y\text{Ti}_3$, LaTi_3 ve CaTi_3 bileşiklerinin yapısal ve elastik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi ile teorik olarak

araştırılacaktır. Bulunan sonuçlar literatürde mevcut olan teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılacak ve sonrasında aynı malzemelerin elektronik, fonon ve süperiletkenlik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılacaktır. Böylece Tl bakımından zengin kübik AuCu₃-tipi süperiletkenlerde, süperiletkenlik mekanizmasının belirlenmesi hedeflenmektedir. Ayrıca La₃Tl bileşiği için de aynı fiziksel özellikler belirlenecek ve LaTl₃ bileşiğinin özellikleri ile karşılaştırılacaktır. Bu karşılaştırma sonucunda iki bileşiğin T_c değerleri arasındaki farkı oluşturan sebepler belirlenmeye çalışılacaktır. Son olarak tez kapsamında çalışılması planlanan tüm bileşiklerin fiziksel özellikleri spin-orbit çiftleniminin (SOC, spin-orbit coupling) etkisi de hesaba katılarak tekrar hesaplanacak ve bu etkinin fiziksel özelliklere etkisi detaylı bir şekilde tartışılacaktır.

1.2. Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, ATl₃ (A=Ca, Y, La ve Th) ve La₃Tl bileşiklerinin yapısal, elastik, elektronik, titreşim ve süperiletkenlik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile belirlenmesi ve SOC'un bileşiklerin tüm özelliklerine etkisinin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır.

2. KRİSTAL YAPI

Bu tez çalışmasında, basit kübik örgüye sahip olan AuCu₃-tipi kristal yapıya sahip malzemeler incelendiği için, öncelikle kristal yapı ve basit kübik yapı hakkında bilgi verilecek olup, ardından da AuCu₃-tipi kristal yapılar hakkında bilgi verilecektir.

Atomların üç boyutta periyodik bir şekilde dizildikleri katılara kristal denir. Kristal yapıların en dikkat çeken özellikleri simetridir. Kristallerin dış görünüşünde ve atomlarının iç yerleşiminde bariz bir simetri özelliği vardır. Bu sebeple örneğin, gazlar kristal özellik göstermezler. Çünkü gazlar, bulunduğu kabın şekline göre şekil alır ve gaz molekülleri kabın içinde gelişi güzel dağılmış durumdadırlar. Ayrıca, sıvılar ve amorf yani kristal olmayan yapılar da kristal özellik göstermezler. Böyle maddelerde atomlar birbirlerine çok yakın mesafelerde bulunsalar da boyutlarına göre büyük sayılabilecek bir uzunlukta periyodik olarak tekrar etmezler.

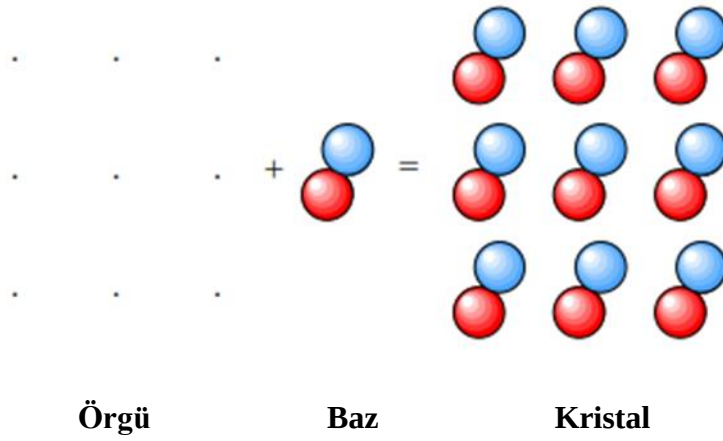
Kristallerin birçoğunun atomik yapıları kendilerine özgü bir biçimde yüksek simetriye sahiptir. Kristallerin sınıflandırılmasında da bu karakteristik özellik dikkate alınır. Üç boyutlu bir kristalin örgüsü, üç temel öteleme vektörü olan $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ ile tanımlanır ve r konumunda bulunan bir atomdan bakıldığında kristalin görünümüyle, r' konumundan bakıldığında kristalin görünümü aynıdır ve bu konum vektörü,

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

ile gösterilir. Denklem 2.1'deki n_1, n_2, n_3 herhangi birer tam sayıdır. Kristal yapıyı daha iyi kavrayabilmek için;

$$\text{Örgü} + \text{Baz} = \text{Kristal} \quad (2.2)$$

denklemini de verilebilir. Şekil 2.1'de bir kristal yapı örneği sunulmuştur.



Şekil 2.1. Kristal yapı örneği (Barret, 2007).

Temel öteleme vektörlerinden oluşan hücre “birim hücre” olarak adlandırılır. Kristal örgü, bir birim hücrenin, örgü öteleme vektörlerinin her birinin doğrultusunda tek tek periyodik olarak ötelenmesiyle oluşur. Kristal yapının tüm hacmini dolduracak şekilde bir birim hücre seçildiğinde, bu birim hücre kristalin tüm özelliklerini taşır. Birim hücrede bulunan atom/molekül sayısı bir ya da birden çok olabilir. Birim hücrenin en küçük hacme sahip kısmı “ilkel hücre” olarak adlandırılır. Herhangi iki farklı konumdan bakıldığında (biri r ve r' noktalarından), atomların diziliş biçimi aynı olan $\{n_1, n_2 \text{ ve } n_3\}$ tamsayıları bulunabiliyorsa, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörlerine “ilkel öteleme vektörleri” denir (Johnson, S. (Ed.), 2005). Kristali oluşturan temel yapı birimi olan en küçük hücre bu ilkel vektörler ile temsil edilir. Kristaller öteleme özelliğine sahip oldukları için, bu özellik sayesinde tüm öteleme seti, uzayda bir örgüyü oluşturur. Uzayda her ötelenme, bu ilkel vektörlerin tam katları olacak şekilde, aşağıda ifade edildiği gibi denklem 2.3 ile tanımlanır.

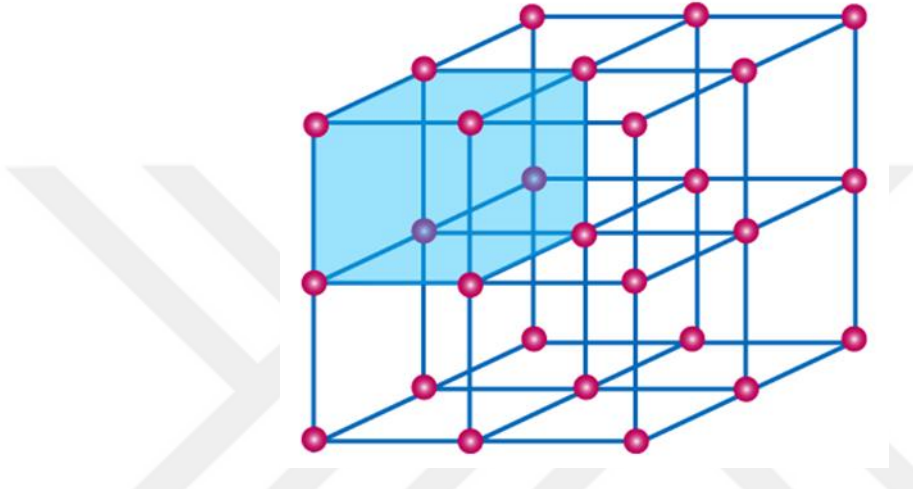
$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.3)$$

Örgü üzerindeki herhangi iki noktayı ele alacak olursak, bu iki nokta, yukarıda ifade edilen şekilde seçilen vektörler ile birlikte birbirlerine ötelenebilirler. Öteleme özelliği sayesinde kristalde gerçekleşen öteleme boyunca herhangi bir noktada kristalin özellikleri değişmeden kalır. $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel vektörlerinin oluşturduğu prizma ilkel hücreyi temsil eder. İlkel hücreyi, öncesinde, birim hücrenin en küçük hacme sahip

olan kısmı olarak tanımlamıştık. Bu hacim 2.4 eşitliği ile hesaplanır. Bu eşitlikte nokta, skaler çarpma işlemini ifade eder.

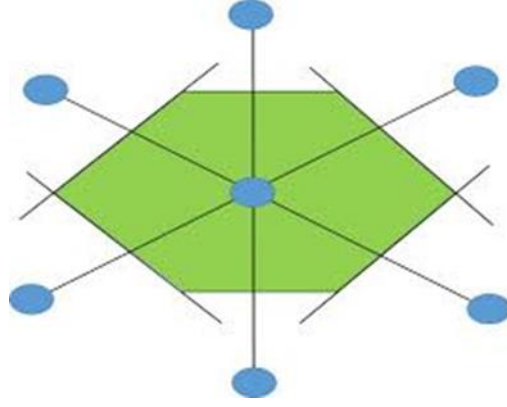
$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.4)$$

Bir birim hücre örneği ve birim hücrenin periyodik olarak ötelenmesi ile oluşan bir kristal örgü örneği, Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Kristal yapı gösterimi (Mavi bölge birim hücreyi temsil eder.) (Science Vision, 2020).

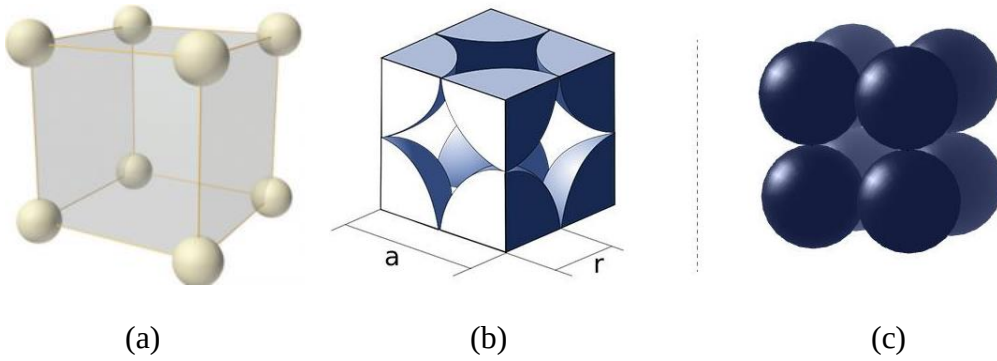
İlkel birim hücre seçmenin bir başka yolu; verilen bir örgüde, herhangi bir örgü noktası seçilerek bu örgü noktasına komşu olan diğer örgü noktalarını birleştiren doğru parçalarının orta noktalarından geçen düzlemler tarafından belirlenen en küçük alanı (veya hacmi) bulmaktır. Bu yöntemle elde edilen ilkel birim hücre Wigner-Seitz ilkel birim hücresidir (Kittel, 2014). Wigner-Seitz ilkel birim hücresi aşağıdaki Şekil 2.3’te temsili olarak çizilmiştir.



Şekil 2.3. Wigner-Seitz ilkel birim hücresinin temsili gösterimi (Kittel, 2014).

2.1. Basit Kübik Örgü

Basit kübik örgüde atomlar küpün köşelerine konumlanır. Basit kübik örgünün birim hacmindeki atom sayısını bulmak için, her köşedeki atomun yalnızca $1/8$ 'i küpün içine dahil edilir. Birim hücrenin tamamına bakıldığında atomun diğer kalan kısımları ise aynı oranda diğer küplere dahil edilir. Basit kübik örgünün birim hacmindeki atom sayısı, küpün 8 köşesi olduğu için $8 \times (\frac{1}{8}) = 1$ 'dir. Bunun sebebi, atomların küresel olduğu kabul edilirse, kübik örgüyü oluştururken atomların temas ettiği noktalar dışındaki bölgelerde boşluklar oluşmasıdır. Şekil 2.4'te basit kübik örgü görülmektedir (Aydoğan, 2014).



Şekil 2.4. Üç boyutta basit kübik örgüde a) bu örgünün üç boyutlu basit gösterimi (geleneksel birim hücresi) (University of Cambridge, 2023), b) birim hücreye düşen atomik oranlar (Careers Today, 2023 ve c) atomların istiflenmesi (Careers Today, 2023).

2.2. Basit Kübik Örgünün Ters Örgüsü

Kristallerin ters örgüsünü kullanarak sahip oldukları elektronik yapıyı ve titreşimsel özellikleri incelemek için gerekli olan dalga vektörlerini belirlemek, elektronik yapıyı ve titreşimsel özellikleri hesaplarken kolaylık sağlar. Hem gerçek uzaydaki atomların konumlarının çok küçük olmaları hem de momentuma ulaşmanın elektronların konumuna ulaşmaktan daha kolay olması ters örgü vektörlerinin kullanılmasındaki ana etkenlerdir. Gerçek uzayda örgü vektörleriyle ters örgü vektörleri arasında $1/uzunluk$ boyutunda bir ilişki vardır (Ziman, 1972). Ters örgü vektörleri,

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} m_j \vec{b}_j \quad (2.5)$$

denklemleri ile hesaplanarak belirlenebilir (Bağcı, 2008). Denklem 2.5’ te yer alan m_j , sıfır ve tamsayı olmak koşulu ile pozitif veya negatif değerler alabilir. Ters örgünün temel yer değiştirme vektörleri olan $\vec{b}_j$ parametreleri ise gerçek örgü vektörleri cinsinden,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilirler. Burada, $\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$ şeklinde hesaplanabilen kristalin ilkel birim hücre hacmini ifade eder.

2.3. Basit Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi

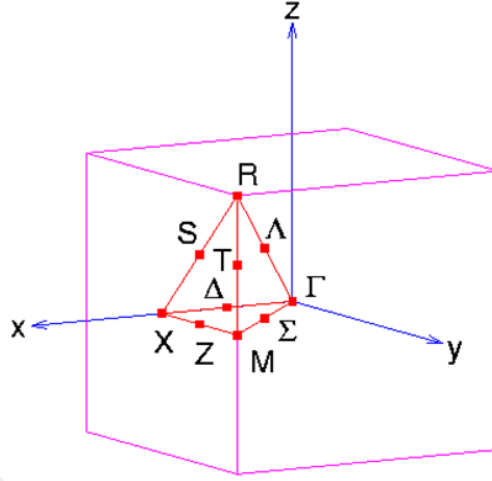
Basit kübik örgü için temel örgü vektörleri;

$$\vec{a}_1 = a\hat{i}, \quad \vec{a}_2 = a\hat{j}, \quad \vec{a}_3 = a\hat{k} \quad (2.7)$$

olarak verilir. Denklem 2.7’ de verilen değerleri denklem 2.6’ da yerine koyarak, basit kübik örgü için ters örgü vektörlerini;

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (1,0,0), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (0,1,0), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (0,0,1) \quad (2.8)$$

olarak elde etmek mümkündür. Sonuç olarak, basit kübik örgünün ters örgüsünün de bir kenarı $\frac{2\pi}{a}$ olan yine bir basit kübik örgü olduğu görülür.



Şekil 2.5. Basit kübik örgünün Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları (George Mason University, 1999).

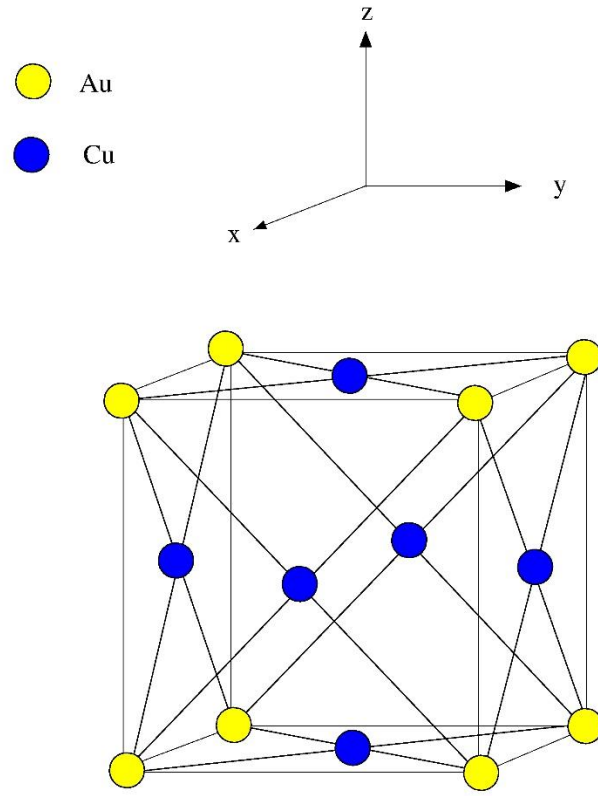
Gerçek uzaydaki Wigner-Seitz hücresi ters uzayda **Brillouin Bölgesi** şeklinde isimlendirilir. Başlangıç noktasından başlayarak birinci komşuluklara çizilen ters örgü vektörlerinin orta noktalarına çizilen düzlemlerin oluşturduğu hacme ise **Birinci Brillouin Bölgesi** denir. Birinci Brillouin Bölgesi simetri sebebiyle bir kristalin tüm kimyasal ve fiziksel özelliklerini yansıtır. Şekil 2.5'te, basit kübik örgünün Birinci Brillouin Bölgesi ve bu bölgede yüksek simetri noktaları gösterilmiştir. Kırmızı ile belirtilmiş olan bölge Birinci Brillouin bölgesinin indirgenemez kısmıdır ve Birinci Brillouin bölgesinin $1/8$ ' ine eşittir. Tablo 2.1'de, Mehl ve ark. (2015), ise basit kübik örgünün yüksek simetri noktaları ve simetri yönleri kartezyen koordinatlar cinsinden gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Basit kübik örgünün Brillouin Bölgesinde kartezyen koordinatlar cinsinden yüksek simetri noktaları ve yönlerinin gösterimi

Nokta	Koordinat	Hat	Koordinat
Γ	$(0, 0, 0)$	Δ	$(0, \frac{\pi}{a}y, 0)$
X	$(0, \frac{\pi}{a}, 0)$	Σ	$(\frac{\pi}{a}x, \frac{\pi}{a}x, 0)$
M	$(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$	$\square$	$(\frac{\pi}{a}x, \frac{\pi}{a}x, \frac{\pi}{a}x)$
R	$(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$	Z	$(\frac{\pi}{a}x, \frac{\pi}{a}, 0)$
		T	$(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}z)$

2.4. AuCu₃-Tipi Kristal Yapı

Bu tez çalışmasında incelenen ATl₃ (A= Ca, Y, La ve Th) ve La₃Tl bileşikleri AuCu₃ (L1₂)-tipi kristal yapıda olup, uzay grubu $Pm\bar{3}m$, No.221'dir. Burada A=Ca toprak alkali metali, A=Y yeni bir element, A=La lantanit (nadir toprak elementi), A=Th bir aktinit ve Tl zayıf metaldir. A ve Tl atomları kristal yapıda sırasıyla 1a (0,0,0), 3c (0,1/2,1/2); (1/2,0,1/2); (1/2,1/2,0) koordinatlarına konumlandırılır. Aşağıdaki şekil 2.6'da, Bağcı ve ark. (2023), AuCu₃-tipi kristal yapı görülmektedir.



Şekil 2.6. AuCu₃-tipi kristal yapı. Sarı: Au (A), Mavi: Cu (Tl).

3. TEORİ

3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Temeli DFT'ye dayanan *ab initio* teorileri, kristaller malzemelerin yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerini araştırmak için uygun metodlardır. Herhangi bir deneysel veriye ihtiyaç duymadan bu yöntemlerin kullanılabilmesi, son yıllarda popüler olmalarının sebebidir. DFT ilk kez 1960'lı yıllarda Hohenberg-Kohn, Hohenberg ve Kohn (1964), ve Kohn-Sham, Kohn ve Sham (1965), tarafından ortaya atılmıştır. Günümüzde bilgisayarların daha gelişmiş olması ve böylece bilgisayarların işlem hızlarının ciddi derecede artması, bu yöntemlerin önemini daha da artmasını sağlamıştır. Bu zamana kadar bu yöntemlerle yapılan araştırmalar, deneysel sonuçlarla çok iyi derecede uyum göstermiştir. Şimdi DFT'nin nasıl uygulandığından kısaca bahsedelim.

3.1.1. Çok-cisim problemi

Burada ilk olarak çok-cisim (elektron ve çekirdek) dalga fonksiyonunu tanımlamak gerekir. Çünkü Kuantum Mekaniğinde katı bir sistemi tanımlamak için bu gereklidir. Bunun için ilk olarak zamandan bağımsız Schrödinger denklemi ele alınır;

$$\hat{H}\psi = \hat{E}\psi. \quad (3.1)$$

Burada $\hat{H}$ Hamiltonyen operatörünü, ψ dalga fonksiyonunu ve $\hat{E}$ de enerji operatörünü temsil eder. Çok-cisim için Hamiltonyen ifadesi (Uzunok, 2019);

$$\begin{aligned} E_{el}[n] = & - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \\ & + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J \neq I}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \end{aligned} \quad (3.2)$$

olarak yazılır. Çekirdek koordinatları $R = \{R_I, I = 1, 2, \dots, N\}$, elektron koordinatları ise $r = \{r_i, i = 1, 2, \dots, n\}$ ile temsil edilir. Denklem 3.2’de elektronların kinetik enerjisi ilk terim ile, elektron-elektron arası etkileşim ikinci terim ile, çekirdeğin kinetik enerjisi üçüncü terim ile, elektron-çekirdek arası potansiyel etkileşimi dördüncü terim ile ve çekirdek-çekirdek etkileşimi beşinci terim ile temsil edilir. Bu denklemin çözülmesi çok zor olduğundan bazı yaklaşımların yapılmasına gerek duyulur.

3.1.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Bu yaklaşım, elektronların çekirdek hareketinden bağımsız bir şekilde ele alındığı bir yaklaşımdır. Bu yaklaşıma göre elektron çekirdekten çok daha küçük kütleye sahip olduğundan dolayı çekirdeklerin sahip oldukları kinetik enerjileri ihmal edilebilir. Böylece elektronlar çekirdeklerin meydana getirdiği sabit bir potansiyelde hareket eden yüklü parçacıklar olarak ele alınabilir. Böylece denklem 3.2’de üçüncü terim ihmal edilip, son terim de sabit bir potansiyel halini alır;

$$E_{el}[n] = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + E_{sabit} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte birimler atomik birim sistemine göre alınmıştır ve $\hbar = e = m_e = 1$ ’dir. Böylece E_o taban durumu enerjisi, $V_{dış}$ çekirdeğe bağlı dış potansiyel ve n elektron sayısı olmak üzere, bunların bir fonksiyonu olarak $E_o = E[n, V_{dış}]$ olur.

3.1.3. Thomas–Fermi yaklaşımı

Yoğunluk fonksiyonel teorisi gereğince n elektronlu bir sistem için elektron yoğunluğu, Gross ve Dreizler (2013); Parr ve Yang (1995);

$$\rho(r) = n \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (3.4)$$

olarak tanımlanabilirken toplam elektron sayısı aşağıdaki denklem 3.5’teki gibi tanımlanabilir:

$$n = \int d^3r \rho(r) \quad (3.5)$$

Thomas ve Fermi, Fermi (1927); Thomas (1927), 1927 yılında birbirlerinden bağımsız bir şekilde kinetik enerjiyi elektronların yoğunluğu $\rho(r)$ cinsinden ifade etmişlerdir. Bu yaklaşım kullanılarak her bir parçacık için kinetik enerji parçacık yoğunluğu ρ cinsinden hesaplanmak istenirse;

$$\epsilon_{kin}(\rho) = C_F \rho^{\frac{2}{3}}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (3.6)$$

olur. Böylece birim hacim için kinetik enerji;

$$E_{kin} \approx \int d^3r \rho(r) \epsilon_{kin}(\rho) = C_F \int d^3r \rho^{\frac{5}{3}}(r) \quad (3.7)$$

şeklinde yazılabilir (Uzunok, 2019). Thomas-Fermi yaklaşımı ile enerjinin yalnızca elektron yoğunluğu ile ifade edilebileceği görülür.

3.1.4. Hohenberg-Kohn teoremleri

1964 yılında iki teorem, Hohenberg ve Kohn (1964), öne süren bilim insanları Hohenberg ve Kohn'dur. Bu teoremlerden birincisine göre dış potansiyeli elektron yoğunluğu belirler ve $\rho_o(r)$ ile taban durumu için parçacık yoğunluğu tanımlanır. Bu durumda $\rho_o(r)$ bilinirse taban durum dalga fonksiyonu $\psi_o(r)$ hesaplanabilir. Aynı zamanda bunun tersi de geçerlidir. Özetle, her iki durum da aynı sonuçları verir.

İkinci teoreme göre bakılacak olursa, yoğunluğa bağlı olarak genel bir $E(\rho)$ fonksiyoneli tanımlanarak, terimleri de yoğunluğa bağlı olarak ifade edilebilir. Kesin taban durumu ise bu tanımlanan $E(\rho)$ fonksiyonelinin en küçük değerini aldığı yer şeklinde belirlenir. Böylece enerji ifadesi taban durumu yoğunluğu için aşağıdaki eşitlik 3.8 şeklinde olur:

$$E_o = \min_{\psi \rightarrow \rho_o} \langle \psi | T_e + V_{dış} + V_H | \psi \rangle. \quad (3.8)$$

Elektronların kinetik enerjisi T_e , elektronlara etki eden çekirdek kaynaklı dış potansiyel enerjiyi $V_{dış}$ tanımlar. V_H ise Hartree enerjisidir ve elektronların Coulomb potansiyel enerji ifadesini tanımlar.

3.1.5. Kohn-Sham teoremi

Yukarıda bahsettiğimiz eşitlikler Kohn ve Sham'ın önerileri ile 1965 yılında çözüme kavuşmuştur (Kohn ve Sham, 1965). Bu bölümde denklem 3.3 ile verilmiş olan enerji ifadesini en küçük kılan $\rho_o(r)$ 'nin elektronik yük yoğunluğu olduğunu kabul edersek, bu durumda Hohenberg ve Kohn'un yazdıkları enerji, Uzunok (2019);

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int \int dr' dr \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{XC}[n] \quad (3.9)$$

şeklini alır. İlk olarak aşağıdaki denklem 3.10'da belirtilen bir $\rho(r)$ elektron yoğunluğu tanımlanabilir;

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(r)|^2. \quad (3.10)$$

Bu eşitlikteki toplam dolu durumlar ($i=1, 2, 3, \dots, n$) üzerinden yapılır. $\Phi_i(r)$ ise, denklem 3.11'deki gibi bir Schrödinger denklemini sağlayan, birbirleriyle etkileşime girmedikleri kabul edilen elektronların dalga fonksiyonlarıdır;

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{den}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r). \quad (3.11)$$

Bu eşitlikte $V_{den}(r)$ tek parçacık deneme potansiyeli şeklinde tanımlanır. Bu eşitliğin bir çözümünü aşağıdaki şekilde yazılabilir, Uzunok (2019);

$$\sum_i \varepsilon_i = \sum_i \left[\Phi_i \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{den}(r) \right) \Phi_i \right] = T_0[\rho] + \int dr V_{den}(r) \rho(r). \quad (3.12)$$

Bu durumda denklem 3.9 aşağıdaki şekli alır;

$$\begin{aligned}
E_{el}[\rho] &= \sum_j \varepsilon_j \\
&+ \int dr V_{den}(r) \rho(r) + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) \\
&+ \frac{1}{2} \int \int dr' dr \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[\rho].
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Denklem 3.13'ü $\rho(r)$ 'yu, V_{den} 'in bir fonksiyonu kabul ederek ve V_{den} 'e bağlı olarak veya V_{den} 'i, $\rho(r)$ 'nin bir fonksiyonu kabul ederek ve $\rho(r)$ 'ya bağlı olarak minimum hale getirmek gerekir. $\rho(r)$ 'ya bağlı bir döngü alarak, $E_{el}[\rho]$ 'i en küçük yapacak olan $V_{den}(r)$ aşağıdaki denklem 3.14 şeklinde ifade edilebilir;

$$V_{den}(r) = V_{dış}(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} = V_{ks}(r) + E_{sabit}. \tag{3.14}$$

Denklem 3.14'teki V_{KS} , Kohn-Sham potansiyeli şeklinde bilinen etkin bir potansiyel olup aşağıdaki şekilde verilir (Kohn ve Sham, 1965; Uzunok, 2019):

$$\begin{aligned}
V_{KS}(r) &= V_{dış}(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \\
&= V_{dış}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r).
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Daha önce de açıkladığımız üzere V_H ‘‘Hartree enerjisi’’dir ve Coulomb potansiyeline eşdeğerdir. Yukarıdaki denklemde karşılığı aşağıdaki şekildedir:

$$V_H(r) = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \tag{3.16}$$

V_{xc} ise;

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \tag{3.17}$$

olup etkin bir tek elektronun değiş tokuş potansiyelidir. Şimdi denklem 3.11 ve denklem 3.10'un sırasıyla, temel hal durumunu temsil ettikleri düşünülerek aşağıdaki gibi yazılmaları mümkündür;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \Phi_j(r) = \varepsilon_j \Phi_j(r) \quad (3.18)$$

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

Denklem 3.18’de köşeli parantez içerisinde bulunan ifade Kohn-Sham hamiltoniyeni ($\hat{H}_{KS}$) şeklinde bilinir. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebilen eşitliklerdir. Bu yüzden bu denklemler “kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri” olarak adlandırılır (Kohn ve Sham, 1965). Enerjinin en küçük değerini veren $\rho_o(r)$ fonksiyonu tam da aradığımız doğru taban hali yoğunluk fonksiyonudur.

3.2. Değiştokuş-korelasyon Fonksiyonelleri

Yukarıda bahsedilen eşitliklerin çözümlenebilmesi için bir yaklaşım yapmak gerekir. DFT kapsamında değiştokuş-korelasyon fonksiyonellerini tanımlamak adına iki yaklaşım vardır. Bu iki yaklaşım, “Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)” ve “Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA)”dır.

3.2.1. Sözde-potansiyel (psödopotansiyel) yöntemi

Malzemelerin birçoğunun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tümü, sahip oldukları valans elektronları ile ifade edilebileceğinden malzemelerdeki elektronik özellikleri çekirdek ve valans elektronları şeklinde ayırıp, psödopotansiyel yöntemi uygulanabilir. Bu tür sistemlerde çekirdek elektronlarının doğrudan birbirleriyle etkileşimi yerine psödopotansiyel ifadesi yazılır ve hesaplamalar bu şekilde yapılır. Çekirdek ve çekirdek (kor) elektronlarından oluşan sistem “iyon çekirdeği” olarak isimlendirilir. Böyle bir sistemdeki valans elektronlarının dalga fonksiyonlarıyla iyon çekirdeği elektronlarının dalga fonksiyonlarını ortogonal kabul edersek, psödopotansiyel yaklaşımına göre, bu tip bir kristal yapının elektronik özellikleri belirlenirken valans elektronları tamamen etkili iken, iyon çekirdeğinin hiçbir etkisi yoktur. Denklem 3.4’te verilen Schrödinger dalga fonksiyonu ψ ise, valans elektronlarından gelen ve etkisi çok az olan bir ϕ fonksiyonu ile iyon çekirdeklerinden kaynaklanan ϕ_c fonksiyonlarının toplamı olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir (Srivasta, 1990):

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c. \quad (3.20)$$

Yukarıdaki eşitliğin sağ tarafında bulunan b_c katsayıları ψ ile ϕ_c 'yi;

$$\langle \psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (3.21)$$

ortogonal yapan normalizasyon sabitleridir. Bu sistem için elektronik enerji ifadesi, Uzunok (2019), yeniden yazılırsa;

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c |\phi_c \rangle \langle \phi_c|) \phi = \varepsilon \phi \quad (3.22)$$

olur. Bu eşitlikteki E_c ifadesi, çekirdek (kor) bölgesindeki öz değerlerden biridir. Böylece son denklemden aşağıdaki şekilde iki denklem yazılabilir (Singh ve ark., 2017):

$$(H + V_R)\phi = \varepsilon \phi, \quad (3.23)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon \phi. \quad (3.24)$$

Yukarıdaki ilk denklemden tanımlanmış olan V_R , itici bir potansiyel operatörüdür. Denklem 3.24'teki V_{ps} potansiyeli, Phillips ve Kleinman'ın 1959 yılındaki çalışmaları ve onlardan bağımsız bir şekilde Artencik'in yaptığı çalışmalar sonucunda aşağıdaki şekilde tanımlanan sözde-potansiyel operatörüdür (Sahakyan ve Tran, 2017):

$$V_{ps} = V_A + V_R. \quad (3.25)$$

V_{ps} potansiyeli, V_A etkin potansiyeli ve V_R itici potansiyeli arasındaki etkileşimlerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu potansiyele V_{ps} zahiri potansiyeli ve dalga fonksiyonuna da ϕ zahiri dalga fonksiyonu adı verilir.

3.2.2. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

LDA'da homojen elektron gazı değiş tokuş-korelasyon enerjisi olarak kullanılır. homojen pozitif bir yük yoğunluğu ile iyon çekirdek yer değiştirir, elektronlar sürekli

olarak sabit bir dış potansiyele maruz kalır. Bu durumda sistem için toplam LDA değiştokuş-korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int dr \epsilon_{XC}^{homojen}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (3.26)$$

şeklinde yazılır (Hiroi ve ark., 2017). $\rho(\vec{r})$ yoğunluğunda etkileşen homojen elektron gazındaki parçacıkların her biri için değiştokuş-korelasyon enerjisi $\epsilon_{XC}^{homojen}$ ifadesi ile temsil edilir. Bilhassa zayıf şekilde pertürbe olan elektron gazı için LDA uygun bir yaklaşımdır. Özellikle metal özellik gösteren bileşikler için uygun bir yaklaşım olmasına rağmen, örgü parametrelerini daha küçük hesaplarken bütünleşik enerjiyi ve bulk (hacim) modülünü daha büyük hesaplama eğilimindedir.

3.2.3. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)

Bu tez çalışmasında, LDA yerine GGA tercih edilmiştir. Çünkü LDA’da bir $\vec{r}$ noktasındaki yoğunluk kullanılır. Fakat gerçek uzayda yoğunluk bir noktadan diğerine değişmektedir. Gerçek bir malzeme incelenirken yoğunluğun gradyanının ($\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$) da göz önünde bulundurulması gerekir. GGA’da bu değişim de dikkate alınarak yeni bir şema tasarlanır ve değiştokuş-korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int f^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})]dr \quad (3.27)$$

şeklinde sayısal olarak ifade edilir (Ikegaya ve Asano, 2017; Tran ve ark., 2017; Xu ve ark., 2017).

3.3. *Ab initio* Örgü Dinamiği Teorisi

Bu yöntemde bir $\lambda=(\lambda_i)$ parametresi cinsinden kristaldeki elektron-iyon potansiyeli atomik yer değiştirmelere bağlı olarak ifade edilebilir (Bursat ve ark., 2017). Bu durumda elektronların temel hal enerjisinin λ ’ya göre kısmi türevi aşağıdaki gibi olacaktır:

$$\frac{\partial E_{\lambda}}{\partial \lambda_i} = \int n_{\lambda}(r) \frac{\partial V_{\lambda}(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (3.28)$$

Burada $n_\lambda(r)$ elektron yoğunluk dağılımıdır. Ayrıca λ parametreleri, $u_{\alpha i}(R)$ ile ifade edilecek olursa, sistemin kuvvet sabiti, atomik ve elektronik kuvvet sabitlerinin toplamı olarak denklem 3.29 ile aşağıdaki gibi ifade edilebilir, Uzunok (2019);

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} = \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{iyon}}(R - R') + \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{elektron}}(R - R'). \quad (3.29)$$

İyonik kuvvet sabitleri, aşağıdaki denklem 3.30 ile belirtilen iyonik enerjinin, yer değiştirmeye göre ikinci türevinden belirlenebilir;

$$E_{\text{iyon-iyon}} = \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|}. \quad (3.30)$$

İyon-elektron etkileşiminden oluşan potansiyellerle elektronik kuvvet sabitleri ise kısaca denklem 3.31 ile aşağıdaki gibi yazılabilir, Uzunok (2019);

$$\begin{aligned} & \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{elektron}}(R - R') \\ &= \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)} \frac{\partial V_{\text{iyon}}(r)}{\partial u_{\beta j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{\text{iyon}}(r)}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \right) dr. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Toplam kuvvet sabiti aşağıdaki eşitlik 3.32'deki gibi bir hareket denkleminde yerine yazılarak, iyonların titreşim vektörleri ve titreşim enerjileri belirlenir (Bursat ve ark., 2017);

$$M_i \ddot{u}_i(R) = - \sum_{R', j} \Phi_{\alpha \beta}^{\text{iyon+elektron}} u_{\beta}(R'). \quad (3.32)$$

3.4. Spin-Orbit Çiftlenimi (SOC) Etkisi

İncelediğimiz süperilerken malzemelerde SOC'un katkısının araştırılması amaçlanmıştır. Bu sebeple yapılan hesaplamalar SOC'lu ve SOC'suz bir şekilde gerçekleştirilmiş olup, bu iki hesaplama birbirleri ile karşılaştırılmıştır. SOC'un hesaplamalara dahil edilmesinde aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır.

Göreceliliğin bir malzemenin elektronik yapısı üzerindeki etkisini tanımlamak için kullanılması gereken eşitlik;

$$m_{\vartheta} = \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{\vartheta^2}{c^2}}} \quad (3.33)$$

şeklinde verilebilir (Parab ve ark., 2017) . Hızı ϑ olan bir elektronun kütlesi m_{ϑ} olarak ifade edilir. Durgun kütle m ve ışık hızı ise c ile temsil edilir. Böylece ϑ hızı arttıkça a_o Bohr yarıçapının değeri aşağıdaki denklemden de anlaşılacağı gibi azalacaktır;

$$a_o = \frac{\hbar^2}{m_{\vartheta} e^2} \quad (3.34)$$

Hidrojen benzeri bir atomda elektronun hızı $\vartheta = Z(\text{atom numarası})$ şeklinde alınarak atomik birim (a.u.) cinsinden hesaplanabilir.

Buradan da anlaşılacağı üzere a_o değeri azaldığında s ve p kabuklarında bir küçülme olurken, bu orbitaldeki elektronların çekirdek yüküne oldukça fazla perdeleme meydana getirmesi sebebiyle d ve f orbitallerinde bir genişleme olacaktır. Bu olay karşımıza göreceliğin nicel etkisi olarak çıkar.

Tek elektronlu bir sistemi göreceli olarak tanımlamak için Dirac denkleminin çözümü bir referans kabul edilirse, Bransden ve Joachain (2003);

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = (c\alpha p + \beta mc^2) \Psi(\vec{r}, t). \quad (3.35)$$

denklemini elde edilir. Burada durgun kütle m , ışık hızı c , 4x4'lük matris temsilleri de α ve β 'dir. Pauli matrisleri $\sigma_i (i = x, y, z)$ olmak üzere $\alpha_i (i = x, y, z)$ ve β matrisleri;

$$\alpha_i = \begin{vmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{vmatrix} \text{ ve } \beta = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \quad (3.36)$$

ile verilir. Bu Dirac denkleminin çözümleri dört-bileşenli spinörlerdir ve

$$\Psi(\vec{r}, t) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}, t) \\ \Psi_2(\vec{r}, t) \\ \Psi_3(\vec{r}, t) \\ \Psi_4(\vec{r}, t) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \Psi_A(\vec{r}, t) \\ \Psi_B(\vec{r}, t) \end{vmatrix} \quad (3.37)$$

şeklinde hesaplanabilir (Uzunok, 2019). $\Psi_A(\vec{r}, t)$ ve $\Psi_B(\vec{r}, t)$, her biri çift-bileşiğe sahip spinörler olup, elektronun bir elektromanyetik alanla etkileşmesi bir skaler $\phi(\vec{r})$ ve bir vektörel $\vec{A}(\vec{r})$ potansiyelleri ile tanımlanabilir. Bu iki potansiyel dönüşüme uğradıklarında, Uzunok (2019), Taylor serisini kullanarak iki-bileşenli spinörler için $\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi$ eşitliği ile Hamiltonyen ifadesi;

$$\hat{H} = \hat{H}_{Pauli} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2 q}{8m^2c^2} \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \phi(\vec{r}) + \frac{\hbar q}{4m^2c^2} \hat{\sigma} \cdot [\hat{\pi} \times \vec{\nabla} \phi(\vec{r})] \quad (3.38)$$

olacaktır. Denklem 3.38'deki birinci terim Pauli Hamiltonyeni, bir sonraki terim kütle-hız Hamiltonyeni olarak bilinirken, üçüncü terim Darwin Hamiltonyeni ve son terim spin-orbit Hamiltonyeni şeklinde bilinir.

Temel değişken spine bağlı yoğunluk olup çok-cisimli Hamiltonyenin temel enerji durumu;

$$n(\vec{r}, \hat{\sigma}, \hat{\sigma}') = N \sum_{\sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_N} \int d^3r_2 \dots d^3r_N \Psi^*(\vec{r}, \hat{\sigma}, \vec{r}_2, \hat{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N, \hat{\sigma}_N) \times \Psi(\vec{r}, \hat{\sigma}, \vec{r}_2, \hat{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N, \hat{\sigma}_N) \quad (3.39)$$

şeklinde spine bağlı yoğunluğun fonksiyoneli şeklinde yazılabilir. Fakat, $V_{dis}^{\sigma, \sigma'}(\vec{r})$ potansiyeli spine bağlı yoğunluk değeri ile tam olarak belirlenemez.

Çok-cisimli bir sistem için spine bağlı yoğunluk değerleri, Kohn-Sham denklemleri yardımı ile birbiriyle etkileşmeyen bir elektron gazı sistemiyle çözümlenebilir. Bunun için tek-elektron dalga fonksiyonunu ortogonalleştirerek yoğunluğa bağlı denklemi açık bir şekilde ifade etmek gerekirse;

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}, \sigma) + \sum_{\sigma'} V_{dis}^{\sigma, \sigma'}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}, \sigma') + V_H(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}, \sigma) + \frac{\partial E_{XC}}{\partial n} \Psi_i(\vec{r}, \sigma) + \mu_B \sum_{\sigma, \sigma'} \frac{\partial E_{XC}}{\partial m_\alpha} \sigma_\alpha^{\sigma, \sigma'} \Psi_i(\vec{r}, \sigma') = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}, \sigma) \quad (3.40)$$

elde edilir (Uzunok, 2019).

Yerel spin-yoğunluğu yaklaşımında bütün elektronların spin oryantasyonları z eksenini boyunca konumlandırılmıştır. Bu durumda biri spin-yukarı ve diğeri spin-aşağı olmak

üzere iki elektron mevcuttur. Eğer psödotansiyel Dirac denkleminin geniş çözümü dikkate alınarak oluşturulmaya istenirse her bir yörünge açısai momentumu l ve toplam açısai momentum j değerleri için parçacık sabitleri $\beta_{l,j}$ ve psödotansiyel sabitleri $E_{l,j}$ elde edilir. İyi tanımlanmış toplam açısai momentumu parçacık durumlarına uygulayabilmek için spin-açısai fonksiyonlarına gerek vardır;

$$V_{NL} = \sum_I \sum_{l,j,m_j} E_{l,j}^I \left| \beta_{l,j}^I Y_{l,\frac{1}{2}}^{I,j,m_j} \right\rangle \left\langle \beta_{l,j}^I Y_{l,\frac{1}{2}}^{I,j,m_j} \right|. \quad (3.41)$$

Buradan da görülebileceği üzere V_{NL} spin indekslerini de içeren 2x2'lik bir matris şeklinde olup, bu sözde potansiyel skaler rölativistik etkilerini de spin-orbit etkileşimi etkilerini de içerir. Sırasıyla spin-açısai fonksiyonlar ise $j = l + \frac{1}{2}$ ve $j = l - \frac{1}{2}$ için;

$$Y_{l,\frac{1}{2}}^{I,j,m_j} = \begin{vmatrix} \left(\frac{l+m+1}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} & \hat{Y}_{l,m} \\ \left(\frac{l-m}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} & \hat{Y}_{l,m+1} \end{vmatrix}, \quad Y_{l,\frac{1}{2}}^{I,j,m_j} = \begin{vmatrix} \left(\frac{l-m+1}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} & \hat{Y}_{l,m-1} \\ -\left(\frac{l-m}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} & \hat{Y}_{l,m} \end{vmatrix}. \quad (3.42)$$

olarak yazılabilir (Uzunok, 2019). Birinci terim için $m = m_j - \frac{1}{2}$ 'dir. İkinci terim için ise, $m = m_j + \frac{1}{2}$ şeklindedir. Yukarıdaki eşitlikler özetlenecek olursa $\alpha_{m_j}^{\sigma,l,j}$ Clebsch-Gordon katsayıları ve $U_{m_j,m'}^{\sigma,l,j}$ birim matrisi kullanılırsa;

$$Y_{l,\frac{1}{2}}^{I,j,m_j} = \alpha_{m_j}^{\sigma,l,j} \sum_{l',j',m_j'} U_{m_j,m'}^{\sigma,l,j} Y_{l',m'}^I \quad (3.43)$$

olarak uygun bir küresel harmonik oluşturulabilir. Bu ifade yerel olmayan sözde potansiyelde kullanılarak, Corso ve Conte (2005);

$$V_{NL}^{\sigma,\sigma'} = \sum_I \sum_{l,j,m,m'} E_{l,j,m,m'}^{I,\sigma,\sigma'} |\beta_{l,j}^I Y_{l,m}^I\rangle \langle \beta_{l,j}^I Y_{l,m'}^I|. \quad (3.44)$$

eşitliği bulunur. Burada belirtmek gerekir ki $-l < m < l$ ve $-l < m' < l$ ile sınırlandırılır. Böylece yerel olmayan sözde potansiyelin katsayıları artık spine bağlı olarak spin-orbit enerji ifadesini de içerir. Yani,

$$E_{l,j,m,m'}^{l,\sigma,\sigma'} = E_{l,j}^l \sum_{m_j=-j}^j \alpha_{m_j}^{\sigma,l,j} U_{m_j,m}^{\sigma,l,j} \alpha_{m_j}^{\sigma',l,j} U_{m_j,m'}^{*,\sigma,l,j}. \quad (3.45)$$

Bu şekilde tam-rölativistik psödopotansiyeller ile incelenerek yapılmış olan hesaplamalara spin-orbit etkileşimi katılarak ve skaler-rölativistik psödopotansiyeller ile yapılmış olan hesaplamalarla karşılaştırılarak sunulacaktır.

3.5. Süperiletkenlik

1911 yılında Onnes'in sıvı helyumu keşfi, Ramakrishnan ve ark. (2017), düşük sıcaklık fiziğinde atılmış büyük adımlardan biridir. Aynı yıl içinde cıvanın 4 K sıcaklığına çok yakın bir sıcaklıkta öz direncinin aniden sıfıra düştüğü de gözlemlenmiştir. Oysaki normal bir metalde sıcaklığın sıfıra yaklaşmasıyla öz direncin doğrusal bir şekilde azalması fakat tam olarak sıfır olmaması beklenirdi. Onnes'in "süperiletkenlik" olarak adlandırdığı bu olay bazı malzemelerde kritik bir sıcaklığın altına düştüğünde elektrik akımının bir dirençle karşılaşmadan malzeme içinde hareket etmesini sağlıyor görünüyordu. Onnes sonraları kritik sıcaklığın altında olan bir malzemenin dışarıdan uygulanan manyetik alanlardan etkilendiğini ve kritik bir manyetik alandan sonra ise önceki dirençli haline geri döndüğünü fark etti. Böylece bir süperiletken olağanüstü olan bir direnç kaybı ile birlikte kritik sıcaklık ve kritik manyetik alan olan iki kritik parametre ile tanımlanabilirdi (Wennerdal ve Eschrig, 2017). 1933 yılında ise Meissner ve Oschenfeld kritik sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda süperiletkenlerin mükemmel bir diyamanyetizma gösterdiğini ve bu süperiletkenlere uygulanan dış manyetik alanın tümünü dışladığını gözlemlediler (Wilson ve ark., 2017). Bu mükemmel diyamanyetizma olayı "Meissner etkisi" adını aldı. Meissner etkisi kritik sıcaklık yani süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının altında oluşuyor olmasına karşın bu etkinin direncin kaybolmasıyla bir alakasının olmadığı ortaya çıkmış oldu. Bir süperiletkende gözlemlenen mükemmel diyamanyetizma ve direnç kaybı olayları birbirlerinden bağımsız iki olay şeklinde gözlemlenmişti. Bu da süperiletkenliğin sebebinin açıklanması zorunluluğunu doğurdu. Bu konudaki ilk çalışmalar deneysel ve yarı-deneysel modellemelere dayandırılarak bilim dünyasına bildirildi. Bu teorilerden London teorisi ile Ginzburg-Landau teorileriyle

süperiletkenliği mikroskobik olarak ilk kez açıklayan BCS teorisi sırasıyla detaylı bir şekilde bu kısımda sunulmuştur.

3.5.1. London teorisi

Süperiletkenlik mekanizmasının deneysel olarak gözlemlendiği direncin yok olması, Ramakrishnan ve ark. (2017), ve mükemmel diyamanyetizma, Wilson ve ark. (2017), olayları süperiletkenlik üzerine çalışmaları yoğunlaştıran esas konular olmuştur. Süperiletkenlik ile ilgili henüz mikroskobik bir teori olmadığı dönemlerde elektrodinamik özellikleri araştırmak adına kullanılan London denklemleri;

$$\vec{E} = \frac{m_e}{n_s e^2} \frac{d\vec{J}_s}{dT} \quad (3.89)$$

ve

$$\vec{\nabla} \times \vec{J}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \vec{B} \quad (3.90)$$

şeklinde verilmiştir (Grant ve ark., 2017; Tkachov, 2017; Yu ve ark., 2017). Bu iki eşitlikteki elektrik alan $\vec{E}$, manyetik alan $\vec{B}$, süperakım yoğunluğu $\vec{J}_s$ ve süperakışkan yoğunluğu n_s ile orantılı bir sabittir. Denklem 3.89, ideal bir süperiletkeni temsil ederken, Ampere yasasından $\vec{J}_s$ ifadesi çekilerek, denklem 3.90 ise;

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{\vec{B}}{\lambda_L^2} \quad (3.91)$$

şeklinde yazılabilir. Burada λ_L^2 London giricilik derinliği, aşağıdaki denklem 3.92 ile hesaplanabilir (Grant ve ark., 2017; Tkachov, 2017; Yu ve ark., 2017):

$$\lambda_L^2 = \frac{m_e c^2}{4\pi n_s e^2} \quad (3.92)$$

London ayar alanı olarak isimlendirilen ifade ise (Grant ve ark., 2017; Tkachov, 2017; Yu ve ark., 2017);

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad (3.93)$$

şeklindedir. Bu denkelimde $\vec{A}$ ifadesi vektör potansiyelini ifade eder. Ayar değişimi ise;

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \vec{\nabla}_x \quad (3.94)$$

şeklinde verilir. Böylece London denklemlerinin en genel hali (Grant ve ark., 2017; Tkachov, 2017; Yu ve ark., 2017);

$$\vec{J}_s = -\frac{n_s e^2}{mc} \vec{A} \quad (3.95)$$

şeklinde ifade edilebilir (Grant ve ark., 2017; Tkachov, 2017; Yu ve ark., 2017).

3.5.2. Ginzburg-Landau teorisi

Süperiletkenlik olayının durum kuramlarından birisi de Ginzburg ve Landau tarafından ortaya atılmıştır ve bu kuram Ginzburg-Landau teoremi (GLT), Castro ve ark. (2017); Yu ve ark. (2017), olarak bilinir. Bu teorinin genişletilmiş şekilde düzen parametresi $\psi(\vec{r})$;

$$\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) = n_s(\vec{r}) \quad (3.96)$$

şeklinde tanımlanabilir, Yu ve ark. (2017), ve Landau fonksiyoneli için kinetik momentumla kanonik momentum yer değiştirir, Castro ve ark., (2017); Tkachov (2017); Yu ve ark. (2017);

$$\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \vec{A}. \quad (3.97)$$

$\vec{A}$ parametresi daha önce belirttiğimiz gibi vektör potansiyelini temsil eder. Böylece manyetik alan yoğunluğunu dahil ederek elde edilecek fonksiyonel;

$$F[\psi, \vec{A}] = \int d^3r \left[\alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \vec{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{B^2}{8\pi} \right] \quad (3.98)$$

olarak GLT'ye göre hesaplanır. Bu serbest enerji fonksiyoneli minimize edilirse;

$$F[\psi, \vec{A}] = \int d^3r \left[\alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \vec{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{B^2}{8\pi} \right] \quad (3.99)$$

elde edilir. Bu eşitlik GLT'nin ilk denklemdir (Castro ve ark., 2017; Tkachov, 2017; Yu ve ark., 2017). Gauss teoremi ve Ampere yasaları kullanılarak;

$$\vec{j} = \frac{c}{4\pi} \vec{\nabla} \times \vec{B} = i \frac{q\hbar}{2m^*} ([\vec{\nabla} \cdot \psi^*] - \psi^* \vec{\nabla}) \psi + \frac{q^2}{m^*c} |\psi|^2 \vec{A} = 0 \quad (3.100)$$

denklemini elde edilir. Bu eşitlik ise ikinci GLT eşitliği olarak bilinir (Castro ve ark., 2017; Tkachov, 2017; Yu ve ark., 2017).

3.5.3. BCS teorisi

Günümüze değin kuantum mekaniksel olarak tamamlanamayan süperiletkenlik olayının ilk mikroskobik açıklamasını 1957'de BCS teorisi adı ile Bardeen, Cooper ve Schrieffer ortaya atmıştır (Khan ve ark., 2017; Rahaman ve Rahman, 2017; Tkachov, 2017; Yu ve ark., 2017). Bu teoriye göre, Fermi seviyesi civarında zıt spinli iki elektron kendi aralarında çekici bir etkileşim oluşturarak bir çift oluşturur. Bu iki elektronun oluşturduğu bir çift elektrona “Cooper çifti” denir (Khan ve ark., 2017; Rahaman ve Rahman, 2017; Tkachov, 2017; Yu ve ark., 2017). GS'de bu Cooper çiftinin oluşmasının esas sebebi bu iki elektron arasında bir sanal fonon değiş tokuşunun gerçekleşmesidir. Bu olay, elektron-fonon etkileşimi olarak ifade edilir. BCS teorisi de işte bu Fermi denizinin bozulmasına sebep olan $|k, \uparrow\rangle$ ve $|-k, \downarrow\rangle$ parçacık çiftlerinden oluşan BCS dalga fonksiyonunu tanımlar. Bu Cooper çiftini birbirine bağlayan BCS dalga fonksiyonu;

$$|\psi_{BCS}\rangle = \prod_k (u_k + v_k c_{k,\uparrow}^\dagger c_{-k,\downarrow}^\dagger) \quad (3.101)$$

şeklinde verilir (Khan ve ark., 2017; Rahaman ve Rahman, 2017; Tkachov, 2017; Yu ve ark., 2017). Normalizasyon koşulu olarak $u_k^2 + v_k^2 = 1$ olması gerekir. Cooper çiftlerinin zıt spinli olmaları gerektiği bu dalga fonksiyonunun anti simetrik olması gerekliliği ile gösterilmiştir. Sözde parçacık değişimi için enerji değeri ise;

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2} \quad (3.102)$$

ile verilir. Bu eşitlikte, kimyasal potansiyel vasıtasıyla ölçülmüş bant enerjisi ϵ_k ve uyarılmış sistemde k 'ye bağlı bant aralığı Δ_k 'dır. S-dalga durumunda Cooper çiftlerince oluşturulmuş olan bu tip süperiletkenliğe “s-dalga boşluklu BCS tipi süperiletkenlik” denir. k 'ye bağlı bant aralığının kendi kendini doğrulayan çözümü ise aşağıdaki gibidir:

$$\Delta_k = - \sum_{k'} (1 - 2F_{k'}) \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} V_{kk'} \quad (3.103)$$

Bu denklemde, k ve k' durumlarındaki elektronlar arasındaki etkileşim matrisi $V_{kk'}$ 'dir. $F_{k'}$ ise Fermi-Dirac fonksiyonu olup, denklem 3.104'teki gibidir:

$$F_{k'} = (1 + e^{E_{k'}/k_b T})^{-1} \quad (3.104)$$

$F_{k'}$, Cooper çiftleri arasındaki çekici etkileşimi tanımlayan ve birimi olmayan elektron-fonon etkileşim parametresidir. Bu etkileşimin nasıl hesaplandığı bir sonraki bölümde sunulmuştur.

4. TEORİNİN UYGULANIŞI

4.1. Örgü Sabitleri ve Bulk Modülünün Belirlenmesi

Toplam enerjinin bulunması ile malzemenin fiziksel özelliklerini belirlemek mümkün olduğu için bir kristalin toplam enerjisini hesaplamak çok önemlidir . Toplam enerjiyi bulmak için yapılması gereken ilk şey denge durumundaki örgü sabitlerinin belirlenmesidir. Bu nedenle de ilk olarak kristalin yapısını belirlemek gerekir. Kristal yapının denge durumundaki örgü sabitlerini belirleyebilmek adına farklı hacim değerlerine karşılık gelen enerji değerleri hesaplanır. Bulunan sonuçlardan faydalanılarak, enerji-hacim grafiği çizilir ve enerjinin minimum olduğu yerde hacim değeri belirlenir. Denge durumundaki örgü sabitleri ve toplam enerji belirlendikten sonra ise aşağıda verilen eşitlik 4.1 ve 4.2 Murnaghan eşitliklerinden, Murnaghan (1944), bulk (hacim) modülü (B) ile bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') hesaplanacaktır.

$$P = \frac{B}{B'} \left[\left(\frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (4.1)$$

$$E = \frac{\Omega_0 B}{B'} \left[\frac{1}{B' - 1} \left(\frac{\Omega}{\Omega_0} \right)^{B' - 1} + \frac{\Omega}{\Omega_0} \right] - \frac{\Omega_0 B}{B' - 1} + E(\Omega_0) \quad (4.2)$$

Burada, Ω_0 kristalin denge durumundaki hacmidir.

4.2. Elastik ve Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

Bir kristal malzemenin elastikiyeti (sünekliği), bir dış zorlanma uygulandığında kristalin verdiği tepkinin bir ölçüsü şeklinde tanımlanır. Bundan dolayı, elastik sabitlerin doğru bir şekilde hesaplanması ile bulunan bilgiler, malzemenin mekanik olarak kararlılığı, sertliği ve kristal yapıyı meydana getiren atomların en yakın komşu atomlar ile arasında oluşan bağ şiddetleri araştırılmak istendiğinde önemli bir role sahiptir. Bir katının sıkışması ya da gerilmesi, esneklik sınırı geçilmediği sürece katı yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılı olacaktır.

Kristalin birim hücre hacmi korunacak şekilde hacim korunumlu elastik hesabı yapmak için küçük bir deformasyon uygulanır ve kristalin uygulanan bu deformasyona karşı yapmış olduğu iş, kristalde iç enerji artışına sebebiyet verir. Einstein'ın "Toplam Kuralı"na göre bu aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$dW = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} = dU \cong (\partial U / \partial \varepsilon_{ij}) d\varepsilon_{ij} \quad (4.3)$$

Bu denklemden,

$$\sigma_{ij} = \partial U / \partial \varepsilon_{ij} \quad (4.4)$$

olduğu görülebilir.

Elastik hesabı zor-zorlanma ilişkisi ile yapmak için ise; esnekliğin lineer olduğu farzedilerek, zor tensörü (σ) ile zorlanma tensörü (ε) arasındaki bağıntı,

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (4.5)$$

olarak ifade edilir. Zor tensöründeki σ_{ij} 'de birinci terim kuvvetin yönünü, ikinci terim ise uygulanan yüzeyi ifade eder. Zor tensörü σ 'nın diagonal elemanları numuneyi sıkıştırmaya meyilli ise negatif, germeye meyilli ise pozitifdir. Negatif bir diagonal eleman basıncı ifade eder. Katıdaki deformasyonlar zorlanma matrisi ile tanımlanır (Erkişi, 2015). Numune zorlandığında materyal $r' = r + \vec{u}$ kadar hareket eder. Denklem 4.5'in ε_{ikl} ' ye göre diferansiyelini alıp, denklem 4.4'ten bulunan σ_{ij} yerine yazılırsa,

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (4.6)$$

elde edilmiş olur. Denklem 4.6'da yer alan C esneklik tensörüdür ve 81 elemanlıdır. Zor ve zorlanma tensörleri simetrik olduğu için $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}$ olarak yazılabilir. Böylece C'nin bağımsız eleman sayısı 36 olacaktır. Bununla birlikte, elastik deformasyon sırasında yapılan iş, yoldan bağımsız ve sadece zorlanmanın fonksiyonu olduğu için,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (4.7)$$

şeklinde yazılabilir (Murnaghan, 1944; Grimvall, 1986). Bu sonuç 4.6 denklemi ile beraber ele alındığında $C_{ijkl} = C_{klij}$ olacaktır. Buna göre de C 'nin bağımsız eleman sayısı 21 olur. Sistemin simetrisine bağlı olarak $C_{\alpha\beta}$ 'nin bağımsız eleman sayısı azalır. Kübik kristaller için üç elastik sabiti vardır ve bunlar C_{11} , C_{12} ve C_{44} 'tür. Bu sabitler kısaca 6x6'lık $C_{\alpha\beta}$ matrisi ile gösterilir. Aşağıdaki 4.8 eşitliği ile 6x6'lık $C_{\alpha\beta}$ matris elamanları kübik kristaller için verilmiştir (Murnaghan, 1944; Grimvall, 1986). Kübik kristal malzemeler için 6x6'lık $C_{\alpha\beta}$ matrisi;

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

şeklindedir ve elastik sabitler ise,

$$C_{11} = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}), \quad C_{12} = \frac{1}{3}(C_{12} + C_{23} + C_{31}),$$

$$C_{44} = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (4.9)$$

eşitliklerinden elde edilebilir. Kübik kristaller için, elastik sabitlerden yararlanılarak hesaplanan mekanik özellikleri veren sabitler ise (G_V , G_H değerlerinin üst sınırına karşılık gelen Voigt kayma modülü, G_R alt sınırına karşılık gelen Reuss kayma modülü, G_H izotropik kayma modülü, B_V , B_R , B_H bulk (hacim) modülü, E Young modülü, σ Poisson oranı) aşağıdaki formüller ile bulunabilir:

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5, \quad G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{[4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})]}, \quad G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (4.10)$$

$$B_V = B_R = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3}, \quad B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (4.11)$$

$$E = \frac{9 B_H G_H}{(3 B_H + G_H)}, \quad \sigma = \frac{3 B_H - E}{6 B_H} \quad (4.12)$$

Debye sıcaklığı (Θ_D) ise,

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{3n}{4\pi} \frac{N_A \rho}{M} \right)^{1/3} V_M \quad (4.13)$$

formülü, Anderson (1963), kullanılarak hesaplanır. Burada h , k , n , N_A , M ve ρ sırasıyla, Planck sabitini, Boltzmann sabitini, moleküldeki atom sayısını, Avogadro sayısını, molekül ağırlığını ve bileşiğin kütle yoğunluğunu ifade eder. Θ_D ifadesindeki V_M ortalama ses hızı ise aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$V_M = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_T^3} + \frac{1}{V_L^3} \right) \right]^{-1/3}, \quad (4.14)$$

$$V_L = \left(\frac{3B_H + 4G_H}{3\rho} \right)^{1/2}, \quad (4.15)$$

$$V_T = \left(\frac{G_H}{\rho} \right)^{1/2} \quad (4.16)$$

Burada V_L ve V_T hızları sırasıyla, boyuna ve enine ses hızlarını ifade eder.

4.3. Süperiletkenlik Özelliklerinin Hesaplanması

Bu tez çalışmasında, ATl_3 ($A=Ca, Y, La$ ve Th) ve La_3Tl bileşikler üzerinde, yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan Quantum Espresso paket programı, Giannozzi ve ark. (2017), ultrasoft psedopotansiyeller, Rappe ve ark. (1990), yerel yoğunluk yaklaşımındaki (LDA) değiş tokuş-korelasyon potansiyeli için Perdew ve Zunger yöntemi, Perdew ve Zunger (1981), ve spin-orbit çiftlenimi (SOC) kullanılarak temel prensip hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalarımızda GGA+SOC yerine LDA+SOC yöntemi kullanılmıştır. Bu seçimin sebebi, Heid ve çalışma arkadaşlarının da, Heid ve ark. (2010), Tl 'nin fonon ve elektron-fonon etkileşim özelliklerini incelemek için LDA+SOC yöntemini kullanmış olmaları ve Tl için hesapladıkları fonon spektrumunun deneysel olanla iyi bir şekilde karşılaştırılmış olmasıdır. Ayrıca, Tl için hesaplanan Eliashberg fonksiyonu, tünelleme deneyi için çıkarılanla mükemmel bir uyum gösterir. Hesaplamalarımızda incelediğimiz tüm bileşikler Tl elementi içerdiğinden, hesaplamalarımız GGA+SOC yerine LDA+SOC ile gerçekleştirilmiştir. Kohn-Sham dalga fonksiyonları, 60 Ry'lik kinetik enerji kesilme enerjisi ile ayarlanmış bir düzlem dalga bazında genişletilmiştir. Elektronik yük yoğunluğu, 600

Ry'lik kinetik enerji kesintisine kadar düzlem dalgalar dikkate alınarak hesaplanır. Kohn-Sham denklemlerinin, Kohn ve Sham (1965), kendi kendini doğrulayan çözümleri, Brillouin bölgesinin indirgenemez kısmı içinde bir dizi Monokhorst-Pack özel k noktası, Monkhorst ve Pack (1976), kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektronik özellikler için daha yoğun bir 36x36x36 k-noktası örgüsü kullanılırken, yapısal özellikleri incelemek için, Brillouin bölgesi entegrasyonları 12x12x12 k-noktası örgüsü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Örgü dinamiğinin en kapsamlı yöntemlerinden biri olan lineer tepki şemasına dayanan yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi, Giannozzi ve ark. (2017), incelenen bileşiklerin fonon özelliklerini araştırmak için kullanılır. Brillouin bölgesinin indirgenemez bir kısmı içindeki Monokhorst-Pack (12x12x12) k-noktası örgüsü, fonon hesaplamaları için dikkate alınır. Fonon hesaplamaları hesaplama açısından çok zahmetli olduğundan, öncelikle (4x4x4) Monokhorst-Pack örgüsünde 10 dinamik matris hesaplanmıştır. Daha sonra, herhangi bir q noktası için fonon frekanslarını belirlemek adına Fourier dönüşümü yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının ana amacı, incelenen tüm bileşiklerde süperiletken hal oluşumunu anlamak için elektron-fonon etkileşiminin gücünü belirlemektir. Bu amaçla, Eliashberg spektral fonksiyonu ($\alpha^2F(\omega)$) aşağıda gösterildiği şekilde hesaplanır.

Fonon durum yoğunluğu aşağıdaki gibidir:

$$g_{(k+q)m;kn}^{qj} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{qj}}} \langle \Phi_{(k+q)m} | \mathbf{e}_{qj} \vec{\nabla} V^{SCF}(\mathbf{q}) | \Phi_{kn} \rangle \quad (4.17)$$

Bu eşitlikte M, atomik küttedir. $\vec{\nabla} V^{SCF}(\vec{q})$ ise q dalga vektörüne sahip bir fonondan kaynaklanan atomik yer değiştirmeye göre kararlı etkin potansiyelin türevidir (Uzunok, 2019).

$$\gamma_{qj} = 2\pi\omega_{qj} \sum_{knm} \left| g_{(k+q)m;kn}^{qj} \right|^2 \delta(\epsilon_{kn} - \epsilon_F) \delta(\epsilon_{(k+q)m} - \epsilon_F) \quad (4.18)$$

Denklemden elektron-fonon matris elemanları kullanılarak, γ_{qj} fonon çizgi genişliği, hesaplanır. Malzeme için elektron-fonon etkileşimi de;

$$\lambda_{qj} = \frac{\gamma_{qj}}{\pi N(E_F) \omega_{qj}^2} \quad (4.19)$$

eşitliği ile bulunabilir. Burada $N(E_F)$ Fermi seviyesindeki elektronik durum yoğunluğunu ifade eder. Fonon genişliği ile elektron-fonon etkileşim parametresi hesaplamalarında fonon spektrumlarında görülen öngörülemez durumlar etkili olur. Elektron-fonon etkileşim parametresini bulabilmek için izotropik Eliashberg spektral fonksiyonunu kullanmak idealdir (Corso ve Conte, 2005; Ramakrishnan ve ark., 2017). Spin-tekli süperiletkenlik için bağlı Eliashberg denklemleri;

$$Z_m = 1 + \frac{\pi T}{\omega_m} \sum_{m'} \frac{\omega_{m'}}{\sqrt{\omega_{m'}^2 + \Delta_m^2}} \lambda(\omega_m - \omega_{m'}) \quad (4.20)$$

ve

$$\Delta_m = \frac{\pi T}{Z_m} \sum_{m'} \frac{\Delta(\omega_{m'})}{\sqrt{\omega_{m'}^2 + \Delta_m^2}} \lambda(\omega_m - \omega_{m'} - \mu^*) \quad (4.21)$$

ile verilir. Kütle renormalizasyon fonksiyonu Z_m , çift-frekanslı spin-tekli süperiletkenlik fonksiyonu Δ_m , elektron-fonon etkileşmesini λ ve Anderson-Morsel Coulomb itme potansiyelini ise μ^* ifade eder (Wennerdal ve Eschrig, 2017). Bu iki eşitliği kullanarak izotropik Eliashberg spektral fonksiyonu momentuma bağlı olacak şekilde,

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_F)} \sum_{\vec{q}j} \frac{\gamma_{\vec{q}j}}{\hbar \omega_{\vec{q}j}} \delta(\omega - \omega_{\vec{q}j}) \quad (4.22)$$

denklemleri ile elde edilir (Uzunok, 2019). Burada $\omega_{\vec{q}j}$ fonon frekanslarıdır. Elektron-fonon etkileşim parametresini bulmak için momentuma bağlı izotropik Eliashberg spektral fonksiyonunu kullanmak gerekir. Böylece ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi λ_{ep} momentuma bağlı olarak, Grant ve ark. (2017); Wilson ve ark. (2017);

$$\lambda_{ep} = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4.23)$$

formülünden elde edilir. Süperiletkenlik çalışmalarında ana fikirlerden birisi de elektron-fonon etkileşiminin gücünü belirlemektir. λ_{ep} parametresi belirlendikten sonra süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı, Uzunok (2019);

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1,2} \exp\left(-\frac{1,04(1 + \lambda_{ep})}{\lambda_{ep} - \mu^*(1 + 0,62\lambda_{ep})}\right) \quad (4.24)$$

eşitliğinden hesaplanır. Bu ifade Migdal-Eliashberg yaklaşımı, Tkachov (2017), olarak adlandırılır. Bu eşitlikte ω_{ln} , logaritmik ortalama fonon frekansıdır ve aşağıdaki denklem 4.25 ile hesaplanır;

$$\omega_{ln} = \exp\left(2\lambda_{ep}^{-1} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \ln \omega\right). \quad (4.25)$$

T_c ifadesindeki μ^* , elektron-elektron etkileşiminin gücünü belirten Coulomb psedopotansiyelidir. μ^* 'ın değeri çoğunlukla, 0.10 ile 0.13 arasındadır. Bu tez çalışmasında, μ^* 'ın değeri 0.10 olarak alınmıştır.

5. SONUÇLAR

5.1. Yapısal ve Elektronik Özellikler

ATl₃ bileşiklerinin, A atomlarının küplerinin köşelerini işgal eden ve Tl atomlarının küp yüzeylerini işgal eden bir kübik AuCu₃- tipi kristal yapıya ($Pm\bar{3}m$ uzay grubu) sahip olduğundan bölüm 2.4'te bahsetmiştik. Bu yapının her bir birim hücresinde 4 atom vardır: 1 tane A atomu ve 3 tane Tl atomu. Toplam enerji hesaplamaları, denge değeri civarında kübik örgü parametresinin artışı ve azalışının bir fonksiyonu olarak yapılmıştır. Enerjiye karşı örgü parametresi verilerinin Murnaghan durum denkleminin uydurulmasıyla, denge örgü parametresi (a), bulk modülü (B) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') belirlenir.

Mevcut deneysel verilerle, Havinga ve ark. (1970); Heiniger ve ark. (1973), ve önceki teorik sonuçlarla, Abraham ve ark., (2014); An ve Yang (2021); Cao ve ark. (2018); Ram ve ark. (2013); Wan ve ark. (2021), birlikte SOC'lu ve SOC'suz hesaplanmış olan değerler Tablo 5.1'de mevcuttur. SOC'un dikkate alınması, bu bileşiklerin örgü parametresinde yalnızca marjinal bir azalmaya ve dolayısıyla bulk modülü değerlerinin biraz sertleşmesine (%5'ten daha az) yol açar. Deneysel verilerle, Havinga (1970); Heiniger ve ark. (1973), karşılaştırıldığında, Tablo 5.1'deki örgü parametresindeki hafif azalma, LDA yaklaşımının doğasında vardır. Deneysel verilerin tüm bu bileşiklerin bulk modülü değerleri için mevcut olmadığını fakat Ytl₃ bileşiği için hesaplamış olduğumuz değer, daha önce bildirilen 66 GPa'lık, Ram ve ark. (2013), LDA değerine neredeyse eşit olması hesaplamalarımızın doğruluğu açısından umut vericidir. Diğer yandan, LaTl₃ bileşiğinin hesaplanan bulk modülü değeri 44,47 GPa'lık GGA değerinden %30'un üzerinde daha fazladır. Bu önemli fark, GGA fonksiyonelleri genellikle LDA fonksiyoneliinden daha yüksek denge örgü parametresi hesapladığından Li An ve Jin-Wen Yang'ın, An ve Yang (2021), çalışması ile bizim çalışmamızdaki farklı değiş tokuş-korelasyon yaklaşımlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır (Bkz: Tablo 5.1).

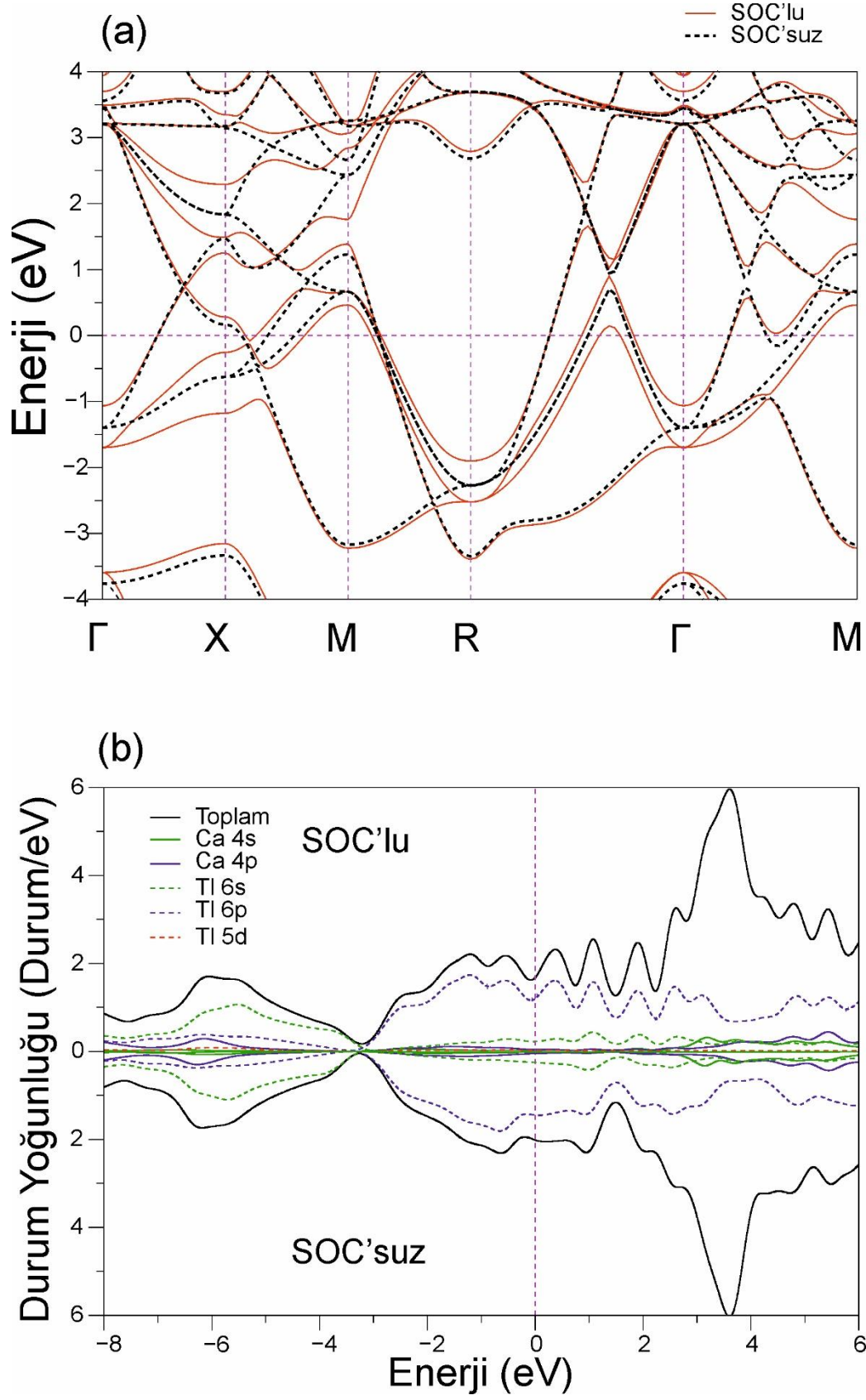
Şekil 5.1’de CaTl_3 bileşiğı için elektronik bant yapısı ve elektronik durum yoğunluğu (DOS) hem SOC’u ihmal ederek skalar relativistik yaklaşımda hem de tamamen relativistik olarak SOC’u dikkate alarak gösterilmiştir. SOC’un elektronik bant yapısı üzerindeki etkisi, skalar relativistik hesaplamada var olan yüksek simetri noktalarındaki bazı dejenerasyonların SOC’u açarak ortadan kaldırılmasıdır.



Tablo 5.1. ATl_3 ($A = Ca, Y, La$ ve Th) ve La_3Tl için örgü parametresi (a), bulk modülü (B) ve basınca göre birinci türevi (B') parametrelerinin gösterimi.

Süperiletken	a (Å)	B (GPa)	B'
$CaTl_3$	4.671 (4.686)	45.90 (44.70)	5.19 (5.11)
Deneysel (Havinga ve ark., 1970)	4.796		
YTl_3	4.603 (4.620)	65.60 (63.30)	5.21 (5.11)
Deneysel (Havinga ve ark., 1970)	4.678		
LDA + SOC (Ram ve ark., 2013)	4.615	66,00	
GGA (Cao ve ark., 2018)	4.780		
$LaTl_3$	4.726 (4.742)	61.60 (59.70)	5.00 (4.93)
Deneysel (Havinga ve ark., 1970)	4.799		
LDA + SOC (Ram ve ark., 2013)	4.747	62,00	
LDA (Wan ve ark., 2021)	4.754	59.85	
GGA (Abraham ve ark., 2014)	4.824	48,00	4.69
GGA (An ve Yang, 2021)	4.891	44.47	5.20

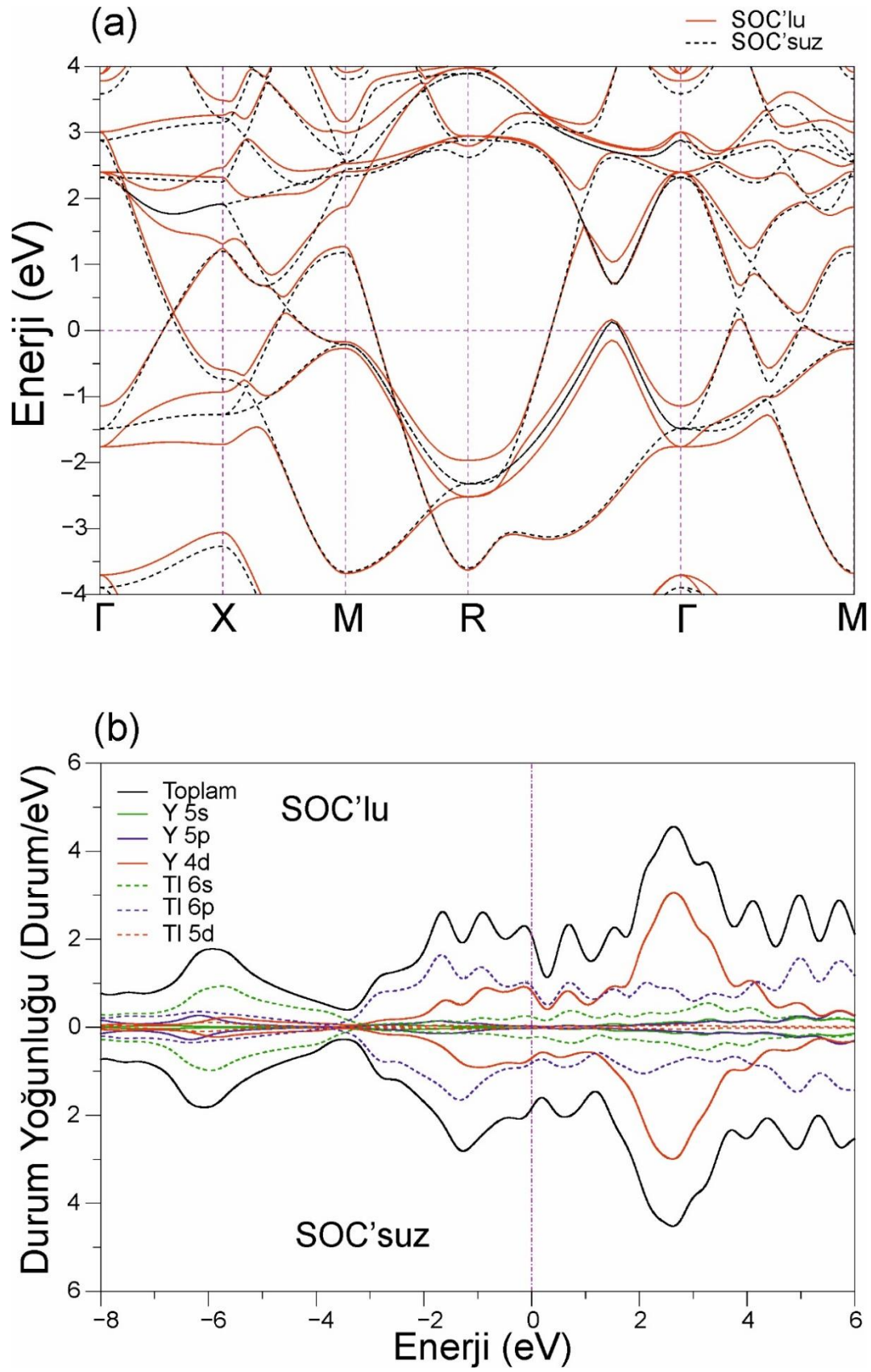
Dipnot: SOC'suz sonuçlar parantez içinde gösterilmiştir.



Şekil 5.1. CaTi3 bileşiği için SOC'lu ve SOC'suz a) elektronik yapı grafiği b) Toplam ve kısmi elektronik DOS grafiği (Fermi enerji seviyesi 0 eV'a alınmıştır.).

Özellikle, Γ noktasında Fermi enerjisinin altında 630 meV'lik büyük bir spin-orbit yarılmaları görülmektedir. Şekil 5.1'den de görüldüğü gibi, bu yarıma, X noktasında 920 meV'lik değeriyle daha belirgin bir şekilde oluşur. Elektronik bantların doğası, Şekil 5.1 (b)'de bulunan toplam ve kısmi DOS analiz edilerek çok daha iyi anlaşılabilir. -8.0 eV'den -3.2 eV'e kadar olan enerji aralığında Tl-s bantı, Tl-p ve Ca-p'nin biraz hibritleşmesiyle ortaya çıkar. SOC'un bu bölgedeki etkisi çok azdır. -3.2 eV ile Fermi seviyesi aralığında Tl elektronik durumlarının katkısı baskındır ve dolayısıyla Ca elektronik durumlarının katkısı önemsizlenebilir. SOC'un bu enerji bölgesindeki etkisi, Tl 6p kısmi DOS'ta daha fazla pik oluşmasıyla daha belirgindir. Fermi seviyesindeki sonlu durumlar, başlıca Tl elektronik durumlarından (%96), ihmal edilebilir bir katkıyla da Ca elektronik durumlarından (%4) oluşur. Tl 6p durumları, yalnızca Fermi seviyesindeki ($N(E_F)$) DOS değerine %80 civarında katkı yapar. SOC'un dahil edilmesi, $N(E_F)$ 'nin değerini 2.018 Durum/eV'den 1.805 Durum/eV'e azaltır (%11 civarında). Bu sonucun anlamı, Fermi seviyesi yakınlarında CaTl_3 bileşiğinin elektronik durumları, SOC'un dahil edilmesiyle orta derecede etkilenir. Sonuç olarak, yukarıdaki sonuçlar ışığında, Tl p durumlarının dikkate alınabilir varlığından dolayı CaTl_3 bileşiği için süperiletkenlik durumunun oluşumunda son derece ilgili olması beklenebilir.

Şekil 5.2 (a), YTl_3 bileşiği için elde edilen hem SOC'lu hem SOC'suz elektronik bant yapılarının bir karşılaştırmasını gösterir.



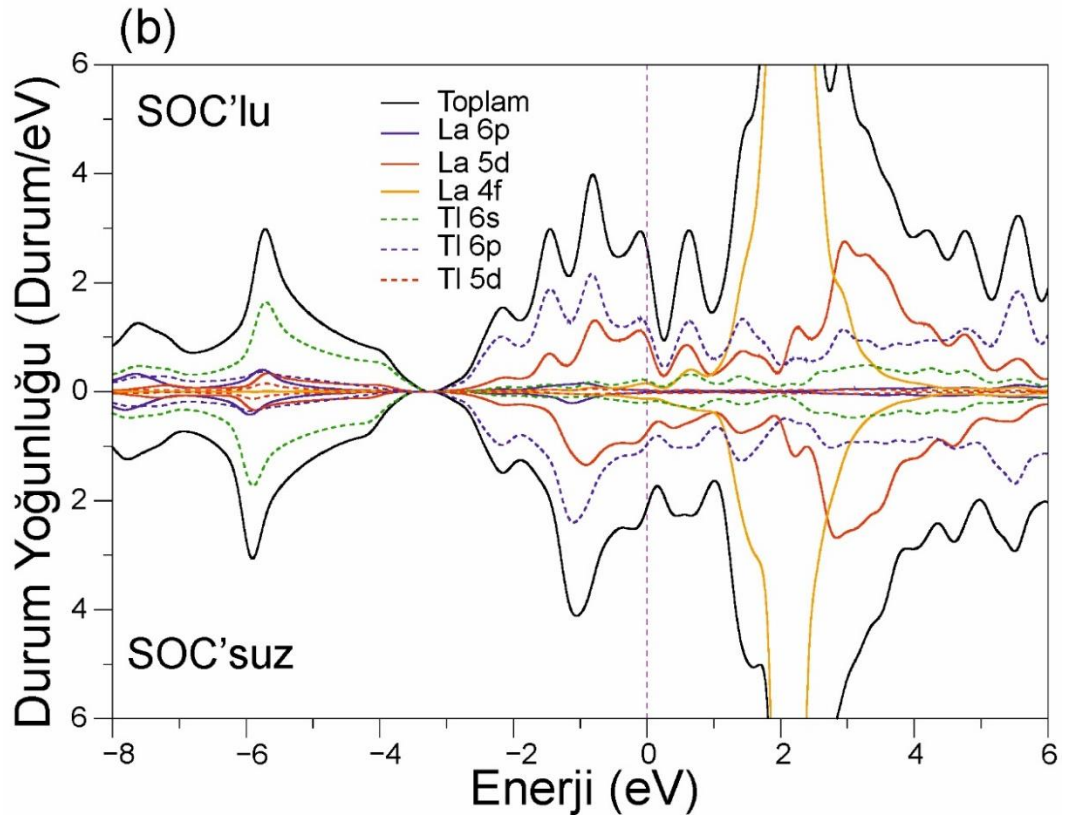
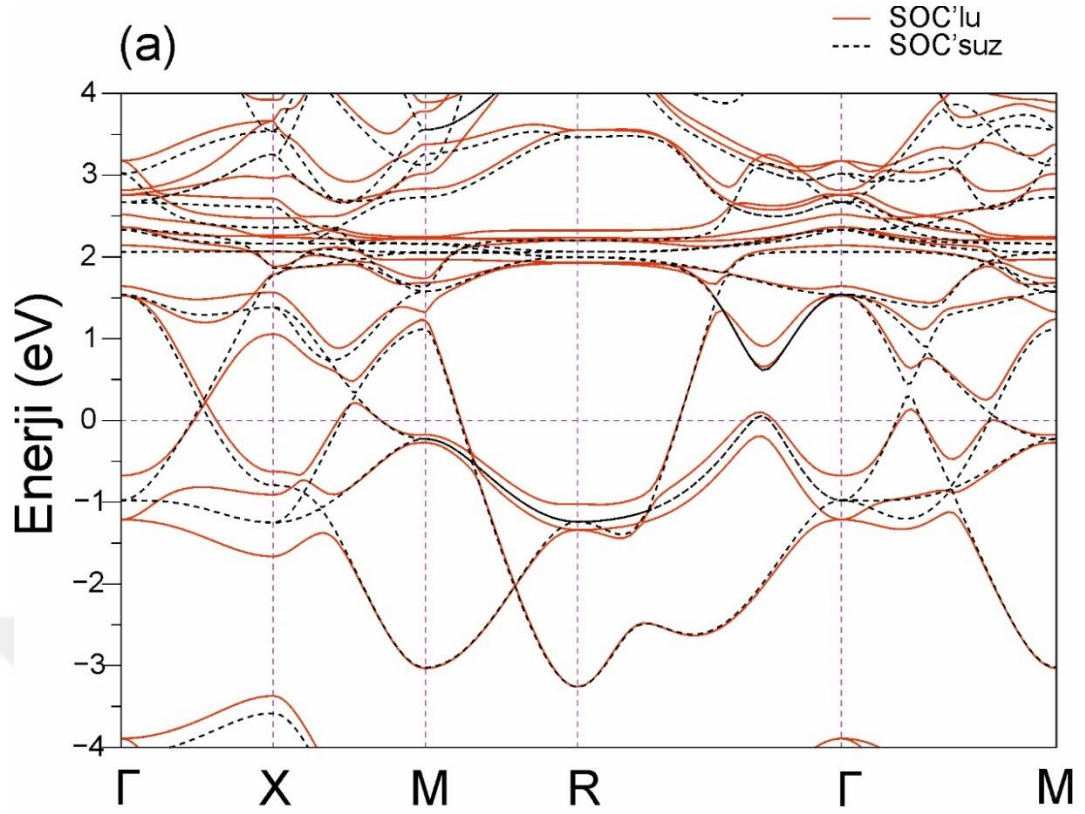
Şekil 5.2. YTi_3 bileşiği için SOC'lu ve SOC'suz a) elektronik yapı grafiği b) Toplam ve kısmi elektronik DOS grafiği.

Y₂Tl₃ için, Γ noktasında -1.5 eV civarında dejenere skaler relativistik durum, SOC durumunda 618 meV'lik oldukça büyük bir yarıma ile iki duruma ayrılır. X noktasında bu yarımanın değeri, bölge merkezinde karşılık gelen 618 meV değerinden daha büyük olarak 790 meV civarındadır. Y₂Tl₃ bileşiğinin hesaplanan elektronik DOS'unun bir kısmı hem relativistik olmayan (alt panel) hem de relativistik hesaplamalar (üst panel) için Şekil 5.2 (b)'de gösterilmiştir. -8 ile -3.4 eV aralığında, DOS'un özellikleri, Tl 6s, Tl 6p, Y 5p ve Y 4d durumlarının bir karışımı olarak karakterize edilmiştir. -3.4 eV ile Fermi enerjisi arasında, Tl 6p kısmi DOS, Y 4d durumları ile hemen hemen aynı şekle sahiptir; bu, bu durumlar arasında önemli bir hibritleşmenin ve dolayısıyla kovalent etkileşimin bir işaretidir. Bundan dolayı, bu enerji bölgesinde, SOC'un varlığı, hibritleşme nedeniyle Y benzeri durumları etkileyen Tl benzeri durumları etkiler. Bu hibritleşmenin CaTl₃ bileşiği için olmadığını belirtmekte fayda var. Sonuç olarak, CaTl₃ bileşiğinde Ca'nın Y ile yer değiştirmesi, A atomunun $N(E_F)$ 'nin değerine katkısını Fermi enerjisindeki d durumlarının önemli varlığından dolayı 10 kattan daha fazla artırır. Dolayısıyla, CaTl₃ bileşiğinden farklı olarak, Fermi seviyesindeki durumlar esas olarak Tl 6p durumlarından (%45) ve Y 4d durumlarından (%40) ve bunların yanısıra Tl 6s durumlarından (%12) daha küçük bir katkı olacak şekilde oluşur. Y₂Tl₃ bileşiğinde, SOC'un hesaba katılması, $N(E_F)$ değerini 1.846 Durum/eV'den 1.906 Durum/eV'e yükseltir ki bu %3 civarındadır. Bu sonucun anlamı, SOC'un varlığı, Y₂Tl₃ bileşiğinin Fermi enerjisi yakınındaki elektronik bantların üzerinde çok az bir etkiye sahiptir.

Yukarıdaki sonuçlar ışığında, Y₂Tl₃ bileşiği için süperiletkenlik halin oluşumunda yalnızca Tl 6p durumlarının değil Y 4d durumlarının da etkili olduğu sonucuna varabiliriz.

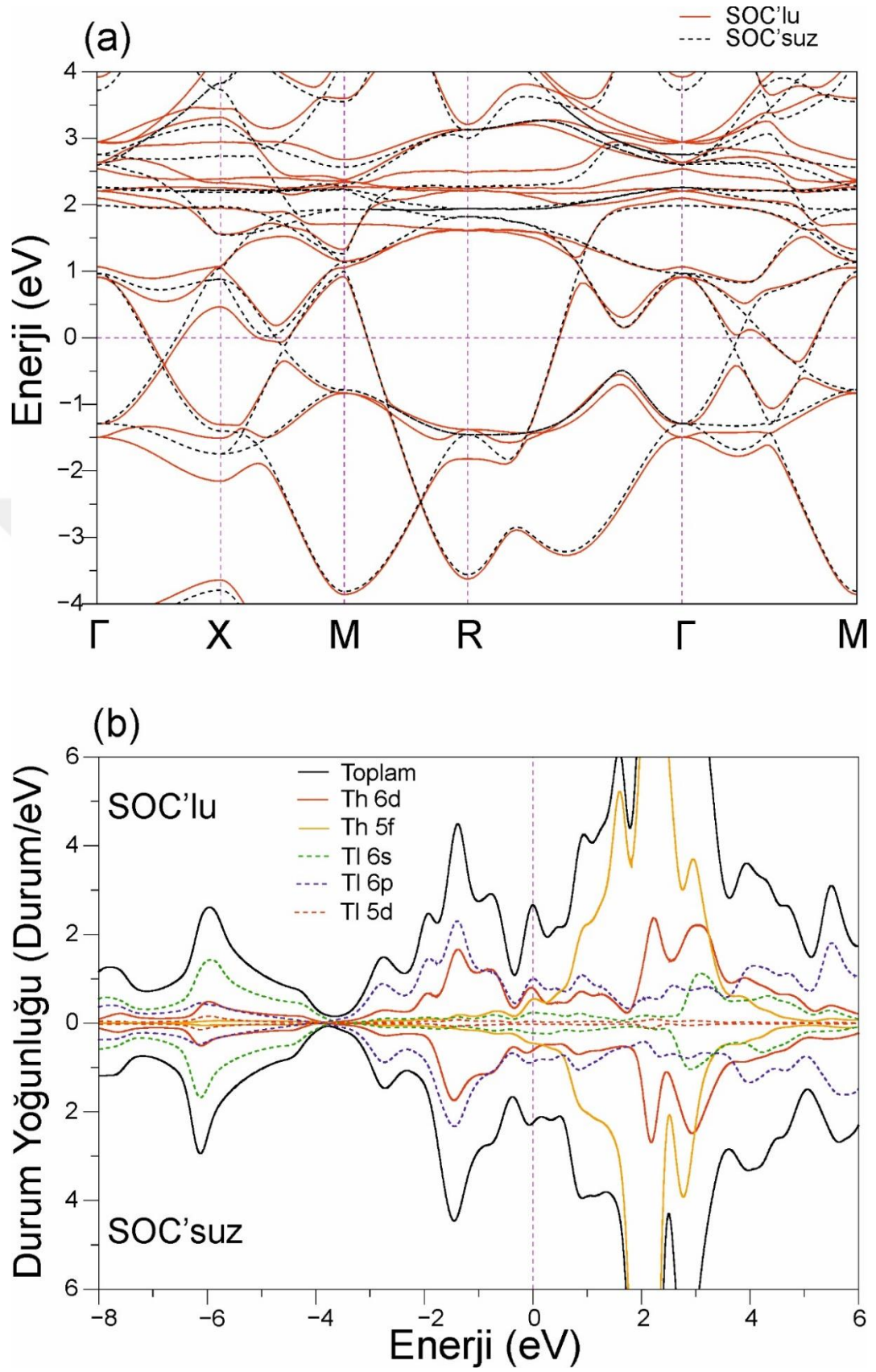
Şekil 5.3 (a)'da, LaTl₃ bileşiği için SOC'lu ve SOC'suz elde edilen elektronik bant yapılarının bir karşılaştırılması gösterilmiştir. Bu bileşik için, Γ noktasında, Fermi seviyesinin 540 meV altında ve Fermi seviyesinin 115 meV üzerinde bir spin-orbit yarıması görülmektedir. Şekil 5.3 (a)'dan görülebildiği gibi, bu yarımlar X noktasında 755 meV ve 509 meV değerleriyle daha büyüktür. Atomların farklı yörüngeleri arasındaki etkileşimi açık bir şekilde anlamak için, hem non-relativistik (alt panel) hem de relativistik (üst panel) hesaplamalar için Şekil 5.3 (b)'de LaTl₃ bileşiğinin toplam ve kısmi DOS'u sunulmuştur.

LaTl₃ ve YTl₃ bileşikleri arasındaki bariz bir benzerlik, La atomunun d seviyelerinin Fermi enerjisine yakınlığıdır, bu da Fermi enerjisine yakın durumlarda önemli ölçüde d hibritleşmesine yol açar. Diğer yandan, LaTl₃ ve YTl₃ bileşikleri arasındaki bariz bir fark La atomunun f seviyelerinin Fermi enerjisine yakınlığıdır, bu da LaTl₃ bileşiği için Fermi seviyesi civarındaki durumlarla küçük f hibritleşmesine (%6) yol açar, YTl₃ bileşiği için yol açmaz. Bu nedenle, Fermi enerjisinde, en büyük katkı Tl 6p durumlarından (%47) ve La 5d durumlarından (%36) gelir. LaTl₃ bileşiği için valans bandı bölgesinin ikinci kısmının SOC'un dâhil edilmesiyle orta derecede etkilendiği görülmektedir. Örneğin, bu çiftlenimin dâhil edilmesiyle -1.05 eV'deki pik, -1.45 ve -0.80 eV enerjili iki pike ayrılır. LaTl₃ bileşiği için, SOC'un varlığı, Fermi seviyesindeki durum yoğunluğunu (DOS) 2.116 Durum/eV'den 2.336 Durum/eV'e %10 civarında artırır. Bu sonuç, Fermi seviyesi civarında LaTl₃ bileşiğinin elektronik bantları üzerindeki SOC etkisinin YTl₃ bileşiğine göre daha önemli olduğunu göstermektedir. Son olarak, yukarıdaki sonuçlar ışığında, LaTl₃ bileşiğinin süperiletkenliğine sadece Tl 6p durumlarının değil, La 5d durumlarının da katıldığını vurgulayabiliriz.



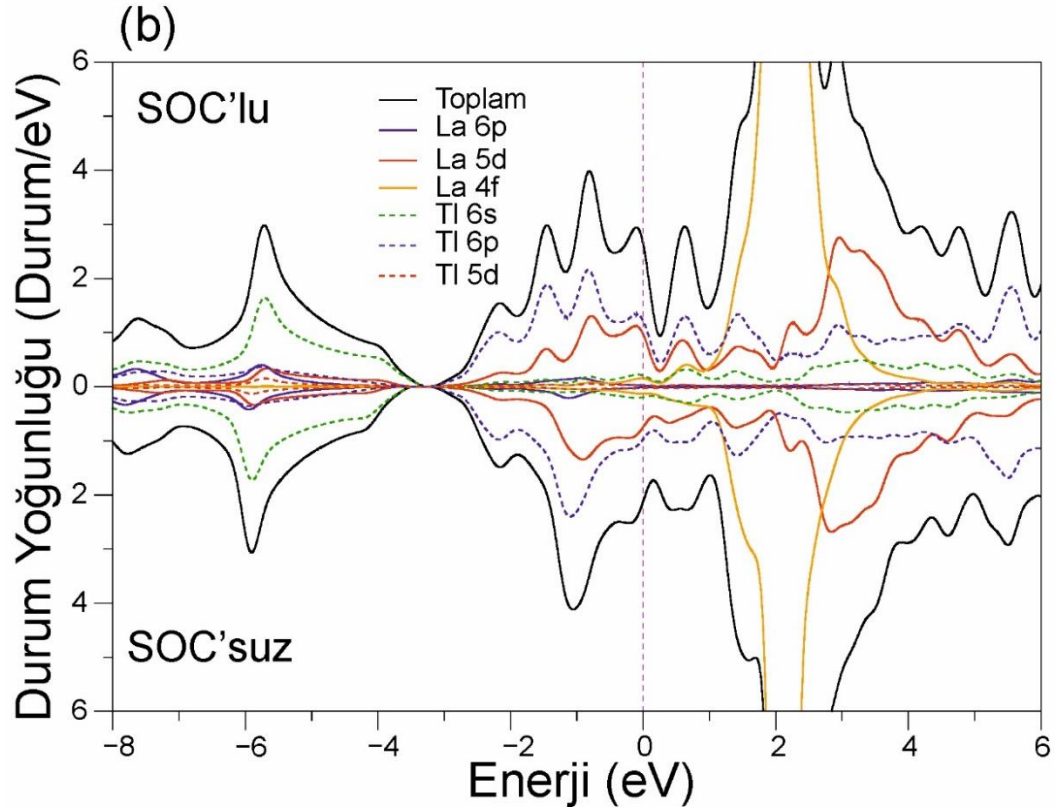
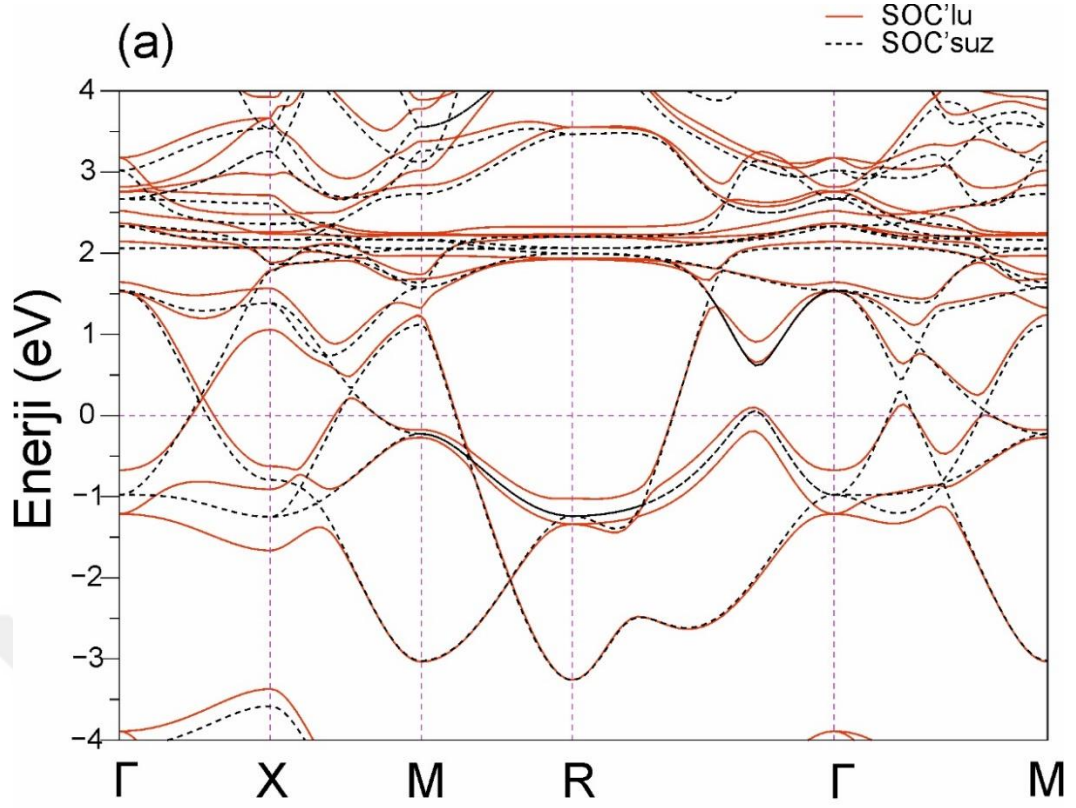
Şekil 5.3. LaTl_3 bileşiği için SOC'lu ve SOC'suz a) elektronik yapı grafiği b) Toplam ve kısmi elektronik DOS grafiği.

ThTl₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı üzerindeki SOC etkisi Şekil 5.4 (a)'da gösterilmiştir. Bu bileşik için, Γ noktasında Fermi seviyesinin 200 meV altında ve Fermi seviyesinin 152 meV üzerinde spin-orbit yarılmaları görülür. Şekil 5.4 (a)'dan çıkarılabileceği gibi, bu değerler, X noktasında sırasıyla 644 meV'e ve 605 meV'e yükselir. Şekil 5.4 (b), ThTl₃ bileşiğinin SOC'lu (üst panel) ve SOC'suz (alt panel) hesaplamalardan, kısmi ve toplam DOS'unun bir grafiğidir. İlk bakışta, ThTl₃ ve LaTl₃ bileşiklerindeki belirgin bir benzerlik, Th atomunun d ve f seviyelerinin Fermi enerjisine yakınlığıdır, bu da Fermi enerjisine yakın durumlarda önemli d hibritleşmesi ve küçük f hibritleşmesi sağlar. Bu nedenle, Fermi seviyesi civarında ThTl₃ bileşiği için Tl 6p, Th 6d ve Th 5f orbitallerinin önemli ölçüde hibritleşmesi vardır. Bu hibritleşme, ThTl₃ bileşiğinin güçlü Th-Tl bağlarına sahip olduğu anlamına gelir ve bu nedenle bu bileşiğin diğer incelenen bileşiklerden daha yüksek elastik modüle sahip olması beklenir. ThTl₃ bileşiği için, SOC'un bariz bir etkisi, -3.7 eV'den Fermi enerjisine kadar olan enerji aralığında gözlemlenebilir. Özellikle, SOC'suz hesaplama için -1.45 eV'deki pik, SOC'un dâhil edildiği hesaplama için -1.92 ve -1.38 eV enerjili iki pike ayrılır. ThTl₃ bileşiği için $N(E_F)$ değeri 2.357 Durum/eV olup, Th ve Tl atomunun yüzde katkısı sırasıyla yaklaşık %51 ve %49'dur. Özellikle, Tl 6p, Th 6d ve Th 5f durumları $N(E_F)$ değerine sırasıyla %38, %30 ve %21 oranında katkıda bulunurlar. Bu katkılar, Tl 6p ve Th 6d durumlarına ek olarak, Th 5f durumlarının da ThTl₃ bileşiği için süperiletkenlik durumunun oluşumunda önemli bir rol oynamasının beklendiğini göstermektedir. Son olarak, SOC dâhil edilmediğinde $N(E_F)$ değeri, SOC ile elde edilen ilgili değerden %8 farklı olan 0.189 Durum/eV'dir. Bu sonuç, SOC'un varlığının Fermi seviyesi civarındaki elektronik bantlarda, orta derecede etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.4. ThTl_3 bileşiği için SOC'lu ve SOC'suz a) elektronik yapı grafiği b) Toplam ve kısmi elektronik DOS grafiği.

La_3Tl bileşiği için SOC'lu ve SOC'suz elde edilen elektronik bant yapılarının bir karşılaştırması Şekil 5.5 (a)'da mevcuttur. Bu süperiletken için, Γ noktasında Fermi seviyesinin 830 meV üzerinde bir spin-orbit yarılmaları açıkça görülmektedir. Buna ek olarak, X noktasındaki maksimum yarılmamın Fermi seviyesinin 417 meV altında olduğu bulunmuştur. Şekil 5.5 (b), SOC'lu (üst panel) ve SOC'suz (alt panel) hesaplamalardan La_3Tl bileşiğinin kısmi ve toplam DOS'unun bir çizimidir. Valans DOS, birbirinden 2.8 eV'lik oldukça büyük bir boşlukla ayrılmış iki belirgin alandan oluşur: düşük alan -7.2 ile -5.2 eV arasında, üst alan ise -2.9 eV'den Fermi seviyesine kadar uzanır. Alt alanda La 6p ve La 5d durumlarından biraz daha küçük katkılarla Tl 6s durumları ile karakterize edilen yalnızca tek bir pik özelliği vardır. La d durumlarının çoğu, valans DOS'un üst alanında görünür ve La f ve Tl p durumlarıyla hafifçe hibritleşir. Sonuç olarak, LaTl_3 bileşiğinden farklı olarak, La_3Tl bileşiği için $N(E_F)$ değerine en büyük katkı %93 oranında La d durumlarından gelir. Aslında bu süperiletken için, $N(E_F)$ 'ye La d durumlarının katkısı, Tl p durumlarınınkinden 13 kat daha fazladır. Bu sonuç, LaTl_3 bileşiğinin birim hücresindeki La ve Tl atomları arasındaki geometrik değişimin, LaTl_3 bileşiği için gözlemlenen p karakterinin aksine, La_3Tl bileşiğinde Fermi seviyesindeki DOS'u esas olarak d karakterinin oluşturduğuna işaret etmektedir. Moleküler yapıdaki bu değişiklik, $N(E_F)$ değerini LaTl_3 bileşiği için 2.337 Durum/eV'den La_3Tl bileşiği için 4.883 Durum/eV'ye 2.1 kat değiştirmektedir.



Şekil 5.5. La_3Tl bileşiği için SOC'lu ve SOC'suz a) elektronik yapı grafiği b) Toplam ve kısmi elektronik DOS grafiği.

$N(E_F)$ değeriindeki büyük artış, La_3Tl bileşiğinin LaTl_3 bileşiğinden daha büyük T_c değerine (La_3Tl bileşiği için $T_c = 8.86$ K), Heiniger ve ark. (1973), sahip olmasının önemli bir nedeni olmalıdır, çünkü Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu, McMillan Hopfield ifadesine göre, McMillan (1968), elektron-fonon çiftlenim parametresi (λ) ile pozitif korelasyona sahip fiziksel bir niceliktir. Bu ifadenin formülü aşağıdaki gibidir:

$$\lambda = \frac{N(E_F)\langle I^2 \rangle}{M\langle \omega^2 \rangle} \quad (5.1)$$

Burada $\langle I^2 \rangle$, $\langle \omega^2 \rangle$, ve M sırasıyla elektorn-fonon matris elemanının ortalama karesini, fonon frekansının ortalama karesini ve ilgili kütleyi temsil eder. SOC'un ihmal edilmesiyle La_3Tl bileşiği için $N(E_F)$ değerinin 4.946 Durum/eV olduğunu ve bunun SOC ile elde edilen değerden sadece yaklaşık %1 oranında farklı olduğunu bulunmuştur.

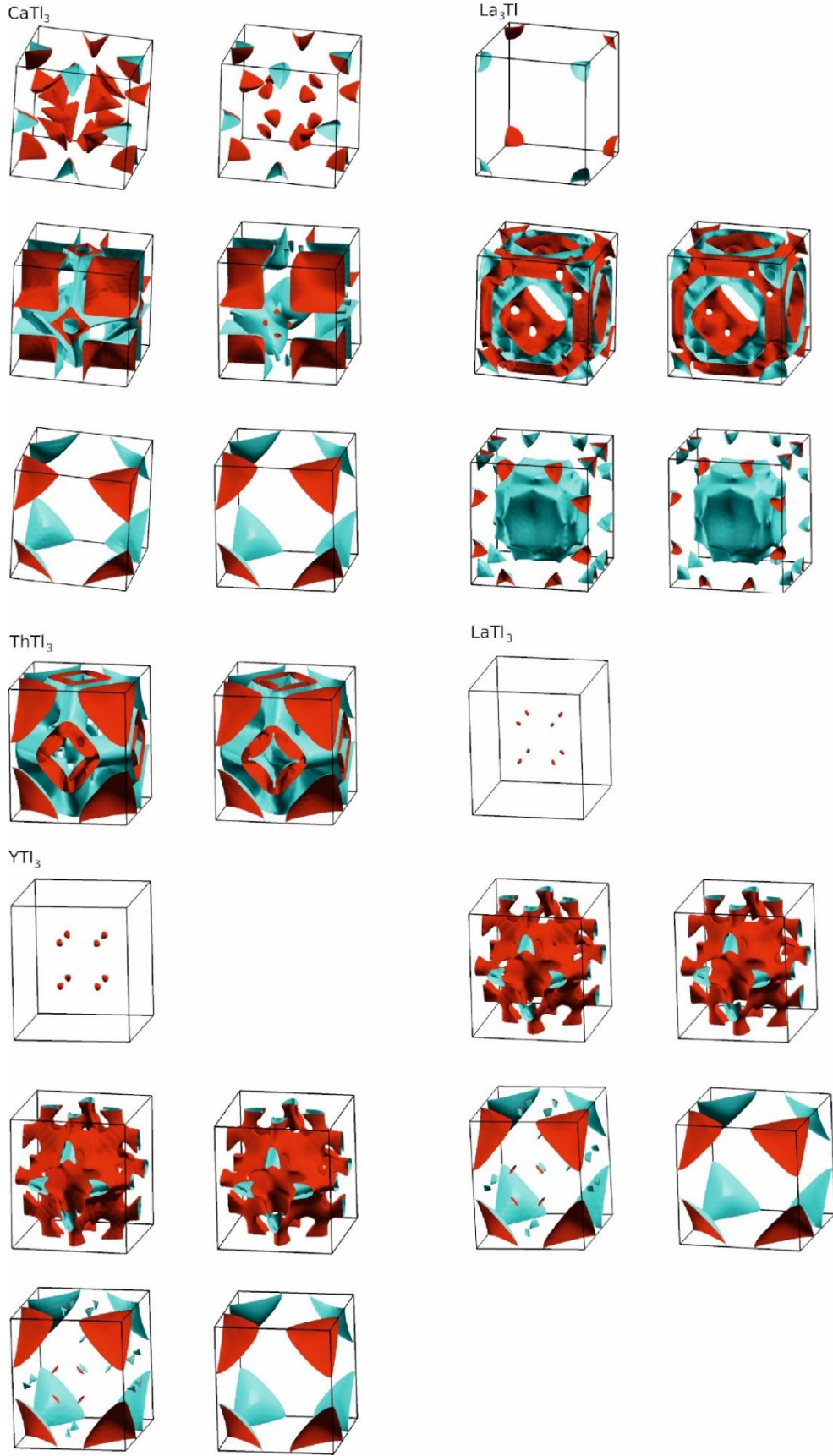
Şekil 5.6, incelenen bileşiklerin SOC'lu ve SOC'suz Fermi yüzey (Fermi surface-FS) tabakalarını göstermektedir. Şekilleri elde etmek için XCrySDen programı, Kokalj (1999), kullanılmıştır. Bu şekilde, bu FS'lerden yalnızca bir tanesi sunulmaktadır. Sol sütunlar SOC'suz hesaplamaları gösterirken, sağdakiler SOC'lu hesaplamaları göstermektedir. SOC etkisi bileşikler arasında farklılık gösterir. Bunlardan bazısında, CaTl_3 bileşiğinde olduğu gibi, SOC etkisi ihmal edilebilir. Bu bileşikte, üç tane FS katmanı oluşur. İlk bant, M yüksek-simetri noktaları civarında kapalı bir yüzey oluşturur. Bu yüzey SOC hesaplamalarıyla sınırlıdır. İkinci FS'de iç içe geçme, X yüksek-simetri noktası civarında farklı şekilde oluşur.

SOC dikkate alındığında, iç içe geçmenin X yüksek-simetri noktası civarında azaldığı görülür. Bu iki farklılık E_F (Fermi seviyesi)'deki DOS'ta bir azalmaya sebep olabilir. Bu bileşiğin üçüncü FS'sinde SOC olan ve SOC olmayan FS katmanları arasında belirgin bir farklılık yoktur. ThTl_3 bileşiği için, kompleks bir FS katmanından oluşan yalnızca bir bant vardır. Bu FS, hem R hem de Γ yüksek-simetri noktalarını kapsar ve Γ - R yönü boyunca bir iç içe geçme yapar.

YTl_3 bileşiği için, SOC dikkate alınmadığında, oluşan üç tane FS katmanı vardır. Diğer yandan, SOC dikkate alındığında, oluşan iki tane FS katmanı vardır. Kompleks olanın ayrıca Γ - R yönü boyunca elektron saçılmasını arttırabilecek bir iç içe geçme durumu

vardır. LaTl_3 ve La_3Tl bileşikleri karşılaştırılırsa, SOC dikkate alınmadığında, her ikisinin de üç tane FS katmanına sahip oldukları görülür, SOC hesaba katıldığında iki tane FS katmanına sahip oldukları görülür. La_3Tl bileşiğinin son FS katmanı, Γ yüksek-simetri noktasının çevresini saran bir kübik katman oluşturur. Bu iç içe geçme, Γ -R yönü boyunca elektron saçılmasını ve elektron-fonon etkileşimini artırabilir.





Şekil 5.6. ATl₃ bileşikleri için SOC'lu ve SOC'suz Fermi yüzey tabakaları.

5.2. Elastik ve Mekanik Özellikler

Bölüm 4.2.'de kapsamlı bir şekilde anlatılan metod kullanılarak elastik sabitler hesaplanmıştır. Kübik sistemin incelenen bileşikler için üç bağımsız ikinci dereceden elastik sabitleri C_{11} , C_{12} ve C_{44} 'ü thermo_pw programına, Corso (2016), dayalı olan zor-zorlanma yöntemiyle (stress-strain method) hesaplanmıştır. Tablo 5.2'de, Y_{Tl_3} ve La_{Tl_3} bileşikleri için mevcut teorik sonuçlarla birlikte, hesaplanmış olan değerler listelenmiştir (Abraham ve ark. (2014); An ve Yang (2021); Cao ve ark. (2018); Ram ve ark. (2013); Wan ve ark. (2021). SOC'un dâhil edilmesi, incelenen tüm bileşiklerin ikinci dereceden elastik sabitleri üzerinde çok az bir etkiye sahiptir. Özellikle, Th_{Tl_3} bileşiğinin C_{12} değeri, %7 civarında sertleşir. İncelenen tüm bileşikler için deneysel veri rapor edilmemiştir, ancak bu çalışmada hesaplanan Y_{Tl_3} ve La_{Tl_3} bileşiklerinin elastik sabit değerleri, daha önce bildirilen LDA değerleriyle iyi bir şekilde karşılaştırılmaktadır (Ram ve ark., 2013; Wan ve ark., 2021). Diğer yandan, Y_{Tl_3} ve La_{Tl_3} bileşiklerinin elastik sabitleri için LDA sonuçlarımızın ve önceki GGA sonuçlarımızın, Abraham ve ark. (2014); An ve Yang (2021); Cao ve ark. (2018); Wan ve ark. (2021), birbirinden %45'e kadar farklı olması oldukça şaşırtıcıdır.

Genel olarak, kübik kristallerin mekanik kararlılığı için aşağıdaki kriterlere uyulması gerekir: $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} > |C_{12}|$, $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ (Born ve Huang, 1956; Wu ve ark., 2007). İncelenen tüm bileşikler, mekanik kararlılık standartlarını iyi bir şekilde karşılamaktadır. Bu nedenle, bu bileşikler mekanik olarak, kübik $AuCu_3$ -tipi kristal yapılarında kararlıdır. Tablo 5.2'den, incelenen tüm bileşikler için C_{11} değerinin C_{44} değerinden daha büyük olduğu görülebilir; bu bileşiklerin tek yönlü basınca karşı dirençle karşılaştırıldığında saf kayma deformasyonuna karşı zayıf bir direnç gösterdiğinin sinyalini verir. C_{44} , kristalin sertliğini (dayanıklılığını) tanımlayan ve kesme kapasitesini gösteren önemli bir fiziksel parametredir. Tablo 5.2'den görüldüğü gibi, Th_{Tl_3} bileşiğinin C_{44} değeri, incelenen diğer bileşiklerin C_{44} değerinden önemli ölçüde daha büyüktür; bu durum, bu bileşiğin, burada incelenen diğer bileşiklerden daha yüksek sertlik ve daha büyük kesme kapasitesi sergilemesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 5.2. ATl_3 ($A = Ca, Y, La$ ve Th) ve La_3Tl bileşikleri için SOC'lu ve SOC'suz ikinci derece elastik sabitler (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) ve Cauchy basıncı ($C_p = C_{12}-C_{44}$) parametrelerinin gösterimi.

Süperiletken	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_p (GPa)
$CaTl_3$	65.11 (62.59)	36.27 (35.79)	21.11 (21.72)	14.55 (14.07)
YTl_3	88.66 (85.51)	54.77 (52.58)	28.59 (28.04)	26.18 (24.54)
LDA + SOC (Ram ve ark., 2013)	93.0	53.6	30.4	23.2
GGA (Cao ve ark., 2018)	64.0	38.3	19.9	18.4
$LaTl_3$	89.99 (86.84)	47.75 (46.28)	32.41 (30.93)	15.34 (15.35)
LDA + SOC (Ram ve ark., 2013)	90.6	42.4	31.6	10.8
LDA (Wan ve ark., 2021)	86.94	46.3	22.0	24.3
GGA (Abraham ve ark., 2014)	67.32	37.80	24.48	13.32
GGA (An ve Yang, 2021)	64.48	35.93	23.91	12.02
GGA (Wan ve ark., 2021)	78.76	41.1	20.38	20.72
La_3Tl	70.38 (69.18)	39.48 (38.95)	27.98 (27.59)	11.50 (11.36)
$ThTl_3$	111.62(108.97)	62.85 (58.93)	41.33 (39.48)	21.52 (19.45)

Dipnot: SOC'suz sonuçlar parantez içinde gösterilmiştir.

Cauchy basıncı ($C_P = C_{12}-C_{44}$) bilgisinden bir katının kırılğan veya sünek olup olmadığı tahmin edilebilir (Pettifor, 1992). Sünek bir bileşik pozitif bir değere sahip olmalıdır, aksi halde kırılğandır. SOC'lu ve SOC'suz hesaplanan pozitif Cauchy basınç değerlerimize göre (bkz. Tab.5.2), incelenen tüm bileşikler sünek bileşikler sınıfına aittir ve metalik karakterli bağlar içerirler.

Polikristalin malzemelerin bulk modülü B 'yi, kesme modülü G 'yi ve Young modülü E 'yi dikkate almak faydalıdır, çünkü çoğu malzeme gerçek uygulamalarda polikristalin yapıya sahiptir. Bunlar, Voigt-Reuss-Hill (VHR) yaklaşımları yardımıyla tek kristal elastik sabitlerinden hesaplanabilir (Hill, 1952; Reuss, 1929; Voigt, 1928). Voigt (V) ve Reuss (R) yöntemleri, bulk modülünün sırasıyla üst ve alt sınırlarını gösterir ve bunların ortalaması Hill (H) yaklaşımını temsil eder.

İncelenen tüm bileşikler için bulk modülü (B_H), kayma modülü (G_H), Young modülü (E), bulk modülünün kayma modülüne oranı (B_H/G_H) ve Poisson oranı (σ)'nın hesaplanan değerleri YTi_3 ve $LaTi_3$ bileşikleri için daha önceki teorik sonuçlarla birlikte, An ve Yang (2021); Cao ve ark. (2018); Ram ve ark. (2013), Tablo 5.3'te mevcuttur. Tablo 5.3'ten görülebileceği gibi, SOC'un varlığı, $ThTi_3$ bileşiğinin B_H değeri için %5.0'lık bir maksimum farkla incelenen tüm bileşiklerin elastik modülü üzerinde çok az bir etkiye sahiptir.

Tablo 5.3. ATl_3 ($A = Ca, Y, La$ ve Th) ve La_3Tl için izotropik bulk modülü B_H , kayma modülü G_H , Young modülü E (hepsi GPa cinsinden), B_H/G_H oranı ve Poisson oranı (σ) parametrelerinin gösterimi.

Süperiletken	B_H	G_H	E	B_H/G_H	σ
$CaTl_3$	45.88 (44.69)	18.12 (17.87)	48.03 (47.29)	2.532 (2.500)	0.325 (0.324)
YTl_3	66.06 (63.55)	23.18 (22.65)	62.25 (60.73)	2.849 (2.806)	0.343 (0.341)
LDA + SOC (Ram ve ark., 2013)	66.00	25.60	68.00	2.578	0.330
GGA (Cao ve ark., 2018)	46.80	16.70	44.80	2.778	0.340
$LaTl_3$	61.83 (59.76)	27.29 (26.13)	71.38 (68.41)	2.265 (2.189)	0.308 (0.309)
LDA + SOC (Ram ve ark., 2013)	62.00	27.4	71.50	2.220	0.300
GGA (Abraham ve ark., 2014)	47.49	20.04	52.71	2.370	0.315
GGA (An ve Yang, 2021)	45.45	19.44	51.04	2.335	0.313
La_3Tl	49.78 (49.02)	22.05	57.62 (56.66)	2.258 (2.262)	0.307 (0.307)
$ThTl_3$	79.11 (75.61)	33.45 (32.88)	87.94 (86.15)	2.365 (2.299)	0.315 (0.310)

Dipnot: SOC'suz sonuçlar parantez içinde gösterilmiştir.

Elastik modülü değerleri atomlar arasındaki bağ kuvvetini temsil eder. ThTl_3 bileşiğinin elastik modülü en büyüktür. Bundan dolayı, ThTl_3 bileşiğinin atomları arasındaki kimyasal bağın bağlanma kuvveti en güçlüsüdür. İncelenen bileşikler için, kayma modülü tarafından belirlenen deformasyon direnci şu sırayı takip eder: $\text{ThTl}_3 > \text{LaTl}_3 > \text{YTl}_3 > \text{La}_3\text{Tl} > \text{CaTl}_3$. İncelenen bileşiklerin Young modülü ile belirlenen sertliği de $\text{ThTl}_3 > \text{LaTl}_3 > \text{YTl}_3 > \text{La}_3\text{Tl} > \text{CaTl}_3$ şeklindedir. Bulk modülünün kayma modülüne oranının daha büyük olması ($B_H/G_H > 1.75$), Reuss (1929), Tablo 5.3'ten de görülebileceği gibi önemli bir süneklik olduğu anlamına gelir. YTl_3 bileşiğinin B_H/G_H oranı, incelenen diğer bileşiklerden daha büyüktür ve bu, diğerlerine kıyasla daha iyi bir sünekliğe sahip olduğunu işaret eder. Benzer bir gözlem, incelenen bileşikler için Cauchy basınç değerlerinin karşılaştırılması ile yapılmıştır (bkz. Tablo 5.2). Üstelik Poisson oranının daha yüksek değeri ($\sigma > 0.26$), Hill (1952), malzemenin sünekliğinin daha iyi olduğunu da işaret eder. En büyük Poisson oranı değeri nedeniyle, YTl_3 bileşiği en iyi sünekliğe sahiptir ve bu da B_H/G_H oranı ile tahmin edilen sonuçla tutarlıdır. Ayrıca, Poisson oranı, atomik bağ kuvvetini de tanımlayabilir, bu oran 0.25-0.5 aralığına düştüğünde malzemenin atomik bağ kuvveti merkezi kuvvettir. Tüm incelenen bileşiklerde atom bağ kuvveti, bu bileşiklerin yüksek Poisson oranı değerlerine göre merkezidir (bkz. Tablo 5.3).

İncelenen tüm bileşikler için hesaplanan ses hızı değerleri (V_T , V_L ve V_M) ve Θ_D , daha önceki teorik sonuçlarla birlikte, Abraham ve ark. (2014); Cao ve ark. (2018); Ram ve ark. (2013), Tablo 5.4'te mevcuttur. İncelenen tüm bileşiklerin V_T , V_L ve V_M ve Θ_D değerleri için, elastik modülüne önemli derecede bağlı olduklarından dolayı zayıf bir spin-orbit etkisi de gözlemlenmiştir. Debye sıcaklığı ne kadar büyük olursa, bağ kuvveti o kadar güçlü olur ve örgü termal iletkenliği de o kadar yüksek olur (Srivasta, 1990). Bununla tutarlı olarak, ThTl_3 bileşiğinin burada incelenen diğer süperiletkenlerden hem daha güçlü kimyasal bağ gücüne sahip olduğu bulunmuş hem de en yüksek termal iletkenliğe sahip olması gerektiği tahmin edilmiştir.

Tablo 5.4. İncelenen tüm süperiletkenlerin hesaplanan enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama elastik dalga hızları (V_M) ve Debye sıcaklığı (Θ_D) parametrelerinin gösterimi.

Süperiletken	V_T [ms^{-1}]	V_L [ms^{-1}]	V_M [ms^{-1}]	Θ_D [K]
CaTl ₃	1305 (1302)	2566 (2550)	1459 (1453)	148 (147)
YTl ₃	1393 (1384)	2848 (2816)	1558 (1548)	160 (158)
LDA + SOC (Ram ve ark., 2013)	1470	2920	1648	169
GGA (Cao ve ark., 2018)	1251	2545	1405	139
LaTl ₃	1592 (1494)	2882 (2842)	1693 (1665)	169 (166)
LDA + SOC (Ram ve ark., 2013)	1530	2890	1710	171
GGA (Abraham ve ark., 2014)	1652	3150	1846	99
La ₃ Tl	1590 (1580)	3013 (2995)	1767 (1755)	170 (169)
ThTl ₃	1565 (1562)	3011 (2976)	1744 (1740)	176 (175)

Dipnot: SOC'suz sonuçlar parantez içinde gösterilmiştir.

5.3. Fononlar ve Elektron-Fonon Etkileşimi

İncelenen tüm bileşiklerin alan merkezi optik fonon modları, $O_h(m\bar{3}m)$ indirgenemez nokta grubu ile sınıflandırılabilir:

$$\Gamma(O_h) = 2T_{1u} + T_{2u} \quad (5.2)$$

Bunların her biri üçlü dejenere olmak üzere; iki T_{1u} modu kızılötesi etkinken, T_{2u} modu optik olarak sessizdir. İncelenen tüm bileşikler için titreşimsel fonon modlarının özvektörlerine katkıda bulunan bölge merkezi fonon modlarının ve baskın atomların

frekansları (γ) ve elektron-fonon çiftlenim parametreleri (λ), karşılaştırma için ilgili SOC'suz sonuçlarla birlikte Tablo 5.5'te özetlenmiştir. SOC'un dâhil edilmesi, incelenen tüm bileşiklerin bölge merkezi fonon frekanslarında az miktarda değişikliğe yok açar, ancak bu çiftlenimin varlığı, elektron-fonon çiftlenim parametrelerinde güçlü bir şekilde etkilidir.



Tablo 5.5. İncelenen tüm bileşikler için bölge merkezi optik fonon frekansları (ν), elektron-fonon çiftlenim parametreleri (λ) ve titreşen atomların gösterimi.

CaTl ₃			
Mod	T _{2u}	T _{1u}	T _{1u}
ν	1.662 (1.589)	1.918 (1.964)	4.273 (4.212)
λ	0.083 (0.024)	0.063 (0.026)	0.037 (0.023)
Titreşen atomlar	Tl	Ca + Tl	Ca + Tl
YTl ₃			
Mod	T _{2u}	T _{1u}	T _{1u}
ν	1.825 (1.878)	2.136 (2.183)	3.979 (4.023)
λ	0.078 (0.019)	0.055 (0.009)	0.034 (0.005)
Titreşen atomlar	Tl	Y + Tl	Y + Tl
LaTl ₃			
Mod	T _{2u}	T _{1u}	T _{1u}
ν	1.831 (1.883)	1.731 (1.785)	3.576 (3.579)
λ	0.104 (0.012)	0.088 (0.009)	0.039 (0.004)
Titreşen atomlar	Tl	La + Tl	La + Tl
ThTl ₃			
Mod	T _{2u}	T _{1u}	T _{1u}
ν	2.258 (2.225)	1.751 (1.812)	3.541 (3.487)
λ	0.014 (0.003)	0.104 (0.013)	0.019 (0.004)
Titreşen atomlar	Tl	Th + Tl	Th + Tl

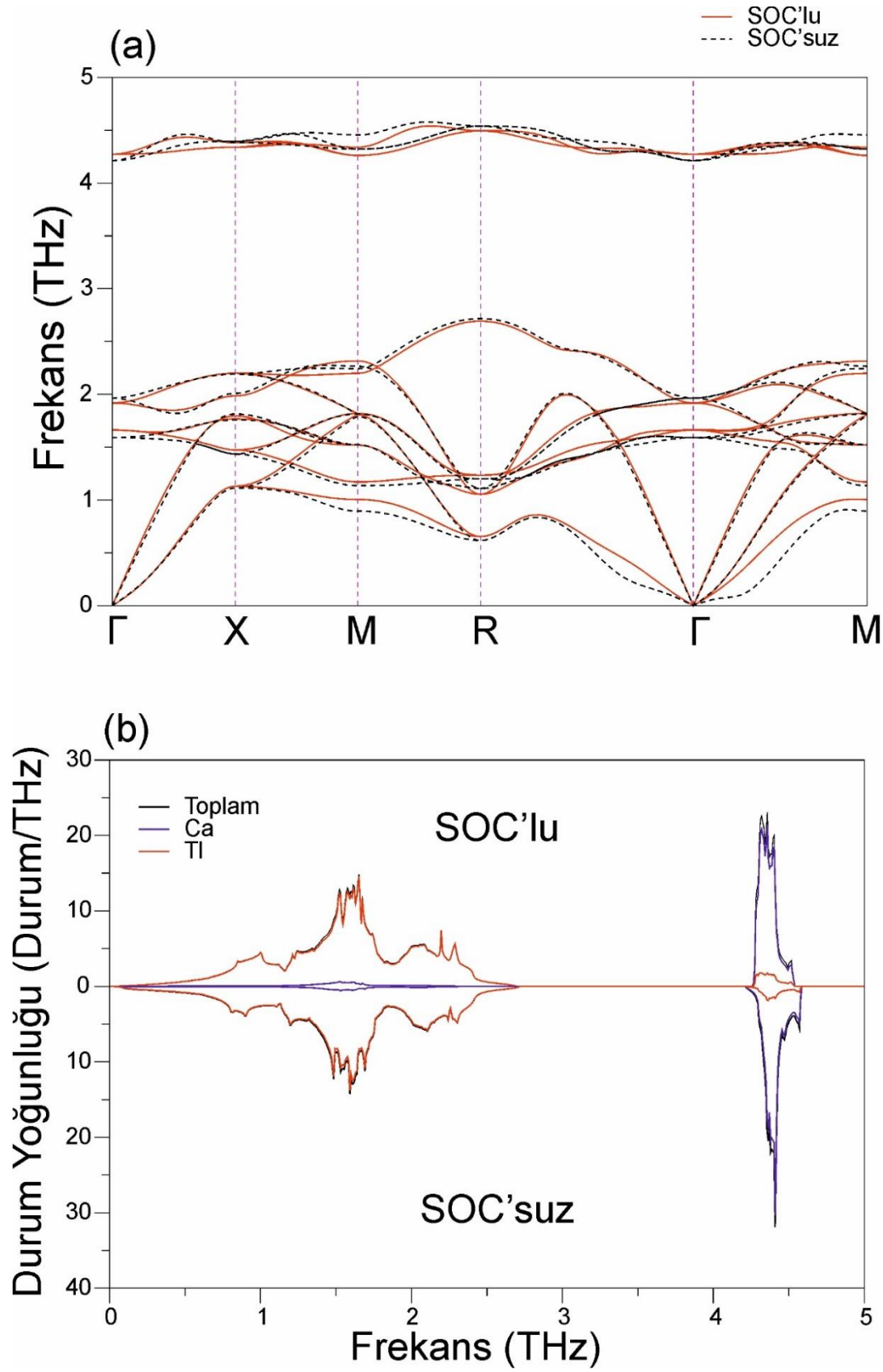
Tablo 5.5. (Devamı) İncelenen tüm bileşikler için bölge merkezi optik fonon frekansları (ν), elektron-fonon çiftlenim parametreleri (λ) ve titreşen atomların gösterimi.

La ₃ Tl			
Mod	T _{2u}	T _{1u}	T _{1u}
ν	0.801 (0.864)	2.080 (2.024)	3.034 (3.017)
λ	1.063 (0.884)	0.034 (0.036)	0.023 (0.019)
Titreşen atomlar	La	La + Tl	La + Tl

Dipnot: SOC'suz sonuçlar parantez içinde gösterilmiştir. Koyu renkli gösterilen atomlar baskın titreşime sahiptir.

McMillan-Hopfield ifadesine, McMillan (1968), göre (bkz. denklem 5.1), λ değeri temelde iki fiziksel niceliğe bağlıdır: fonon frekansları ve elektron-fonon çiftlenim matrisi elemanları Tablo 5.5'ten elde edilebileceği gibi, λ 'daki değişiklik ile ilişkili değildir. Sonuç olarak, bu bileşikler için, SOC'un neden olduğu artışın kaynağı, elektron-fonon çiftlenim matrisi elemanlarındaki bir artışta yatmalıdır. Aralarındaki büyük T_c farkı nedeniyle LaTl₃ ve La₃Tl bileşiklerinin bölge merkez fonon modlarını karşılaştırmak ilginç olacaktır. LaTl₃ bileşiğinde La ve Tl atomlarının yer değiştirmesi, LaTl₃ bileşiği için gözlemlendiği gibi T_{2u} fonon modunu esas olarak La karakterinden çok Tl karakteri yapar. Ayrıca bu yer değiştirme, bu fonon modunun frekansını 1.831 THz'den 0.801 THz'e 2.2 kat yumuşatır. Bununla birlikte, bu yumuşama, 0.104'ten 1.063'e kadar olan λ 'nın değerinin neredeyse 10 kat artmasıyla ilişkili değildir. Sonuç olarak, bu büyük artışın arkasındaki sebep hem fonon frekansının yumuşaması hem de elektron-fonon çiftlenim matrisi elemanlarının artması olmalıdır. Son olarak, LaTl₃ bileşiği için bölge merkez fonon frekanslarının T_{1u}=1.68 THz, T_{2u}=1,84 THz ve T_{1u}=3.59 THz, Wan ve ark. (2021), teorik sonuçlarıyla çok iyi karşılaştırıldığına dikkat çekiyoruz.

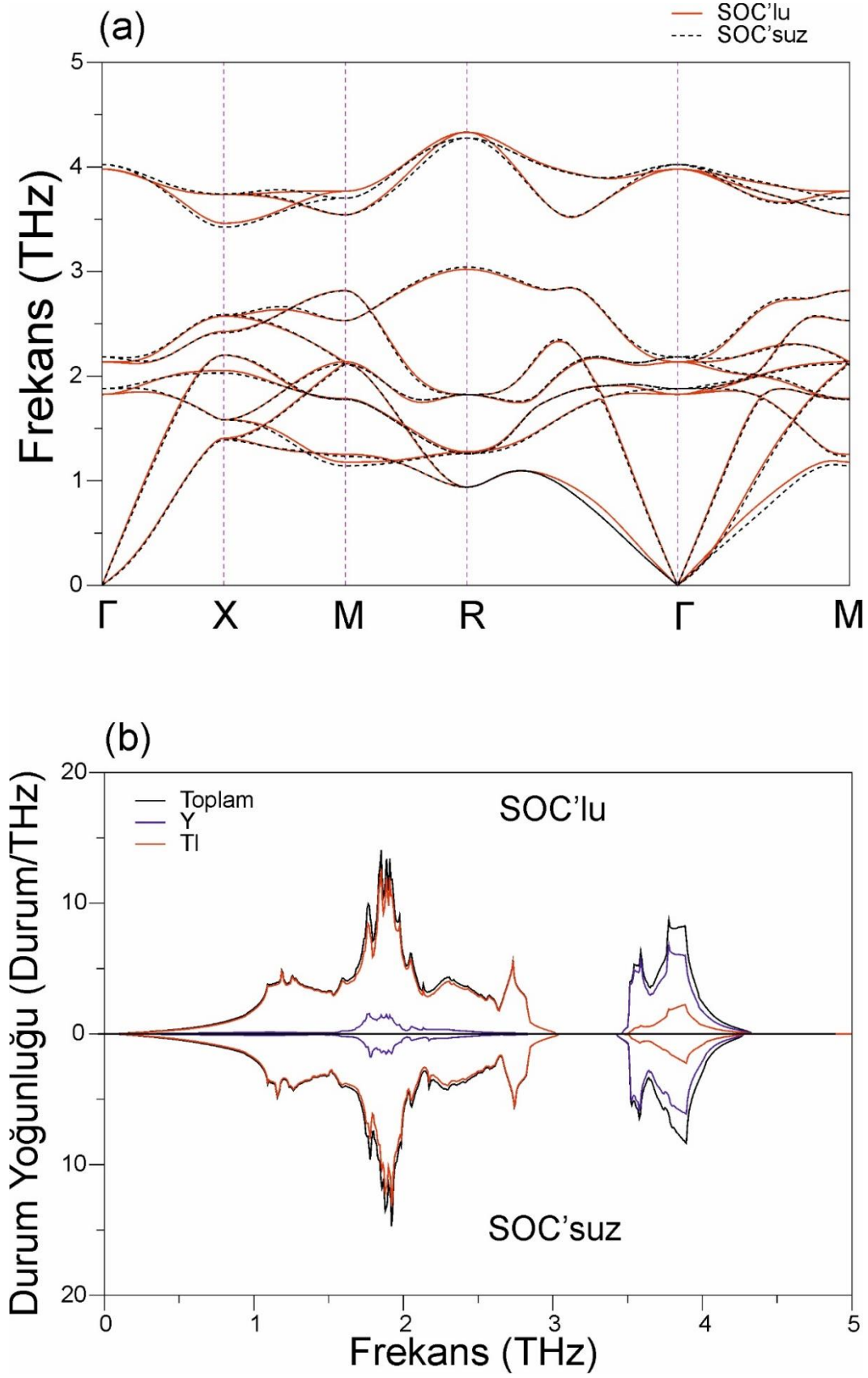
CaTl₃ bileşiğinin fonon spektrumu ile toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu için SOC'lu ve SOC'suz sonuçlar, Şekil 5.7'de gösterilmektedir.



Şekil 5.7. CaTl_3 bileşiğinin SOC'lu ve SOC'suz a) hesaplanmış fonon dağılım eğrileri
b) Toplam ve kısmi fonon DOS grafiği.

İlk olarak CaTl_3 bileşiğinde, kübik AuCu_3 -tipi kristal yapıdaki dinamik kararlılığının sinyalini veren sanal fonon modlarının gözlenmediğini belirtiyoruz. İkincisi, bu fonon spektrumu, 1.57 THz'lik bir fonon bant aralığı ile iki ayrı bölgeye ayrılmıştır: düşük frekans bandı (LFB) (0.00 – 2.69 THz) ve yüksek frekans bandı (HFB) (4.26 – 4.54 THz). Üçüncüsü, fonon spektrumu ve durum fonon yoğunluğunun karşılaştırılması, LFB'nin Tl atomlarının üç akustik ve altı optik titreşimden oluştuğunu, HFB'nin ise Ca atomlarının üç optik fonon titreşiminden oluştuğunu gösterir. Bu tablo, Ca ve Tl atomları arasındaki büyük kütle farkına bağlanabilir. Genelde, SOC'un varlığı, bazı fonon modlarının frekanslarını hafifçe artırarak veya hafifçe azaltarak CaTl_3 bileşiğinin fonon spektrumu üzerinde çok az bir etki yapar. Fonon spektrumunun en çarpıcı özelliği, SOC'un varlığı ile en düşük fonon dalının sertleşmesidir. Bu fonon dalına neredeyse, p elektronları ile Fermi seviyesindeki durum yoğunluğuna da hakim olan Tl atomlarının titreşimleri hakimdir. Bu nedenle, SOC'un dahil edilmesi, Tl atomlarının büyük titreşim genlikleri nedeniyle bu dal üzerinde önemli bir etki yapar çünkü Tl 6p elektronları bir orta derece SOC sergiler (Heid ve ark., 2010). Ayrıca, SOC'un CaTl_3 bileşiğinin elektronik yapısı üzerindeki etkisi, Γ - M simetri yönü boyunca daha belirgindir. Benzer bir gözlem Γ - R yönü için de yapılmıştır.

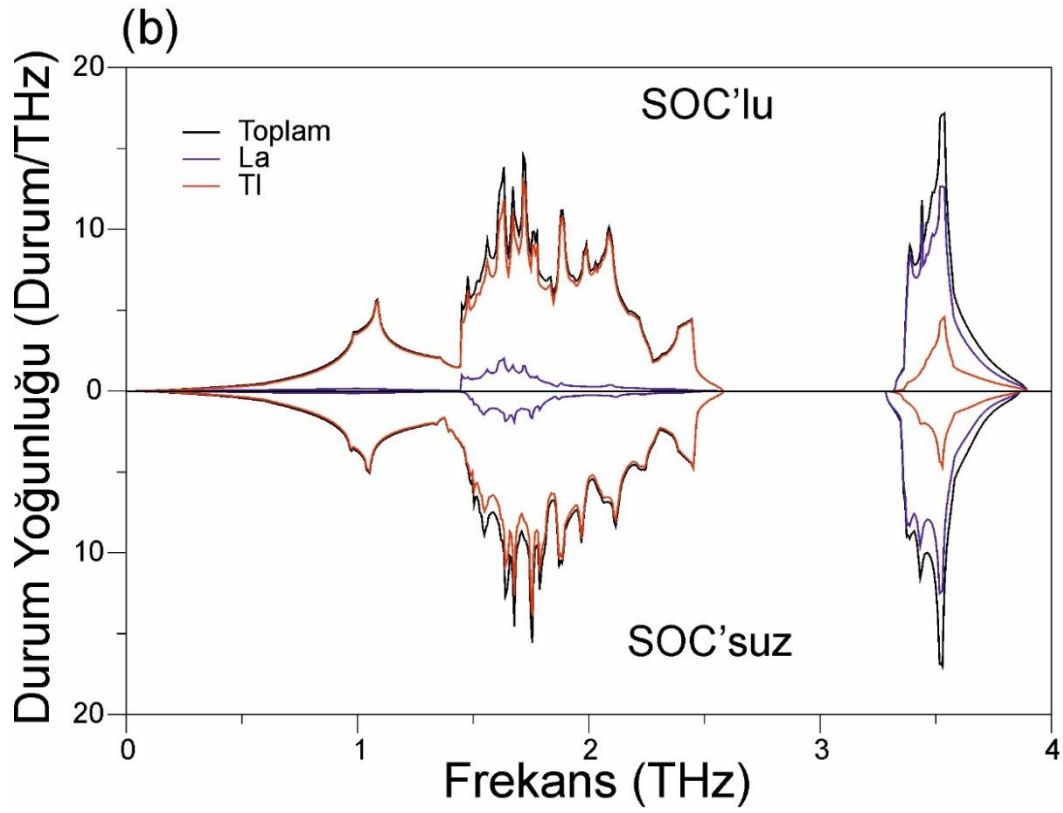
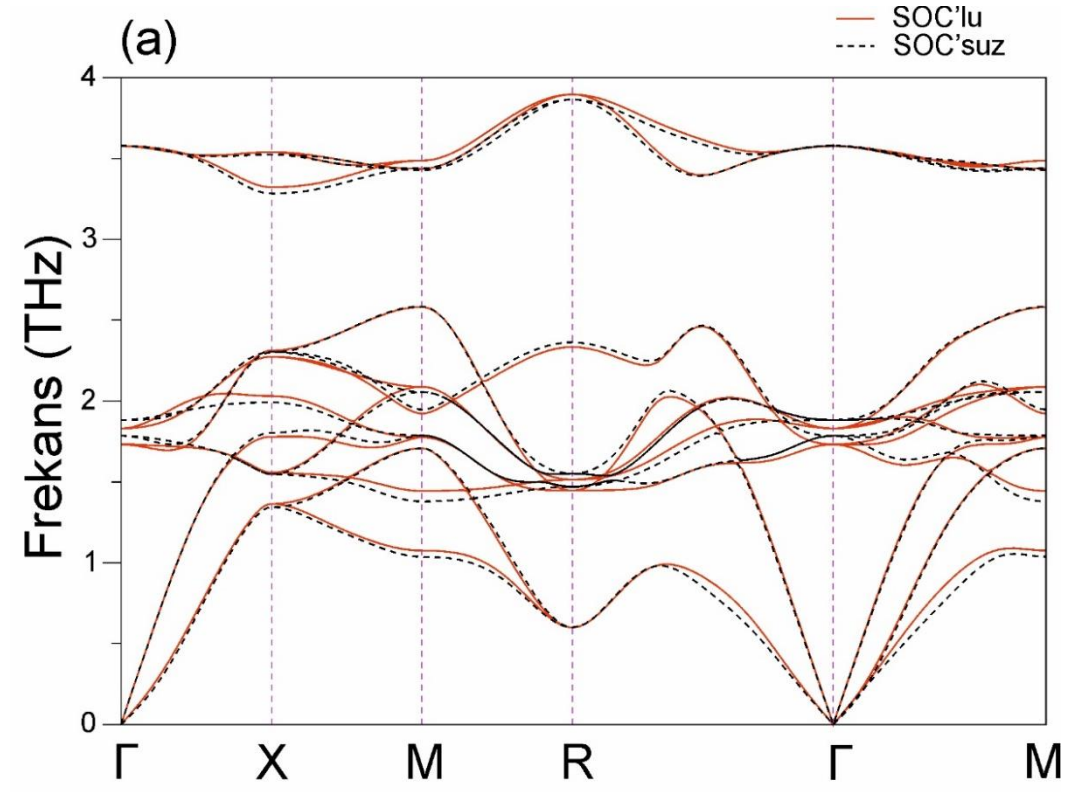
YTl_3 bileşiği için SOC'lu ve SOC'suz elde edilen fonon spektrumu ile toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğunun bir karşılaştırması Şekil 5.8'de mevcuttur. İlk bakışta, Ca'nın Y ile değiştirilmesi, SOC'un fonon özellikleri üzerindeki etkisini zayıflatır. Diğer yandan, bu çiftlenim nedeniyle en düşük fonon dalının sertleşmesi hala mevcuttur ancak CaTl_3 bileşiğine kıyasla daha az belirgindir.



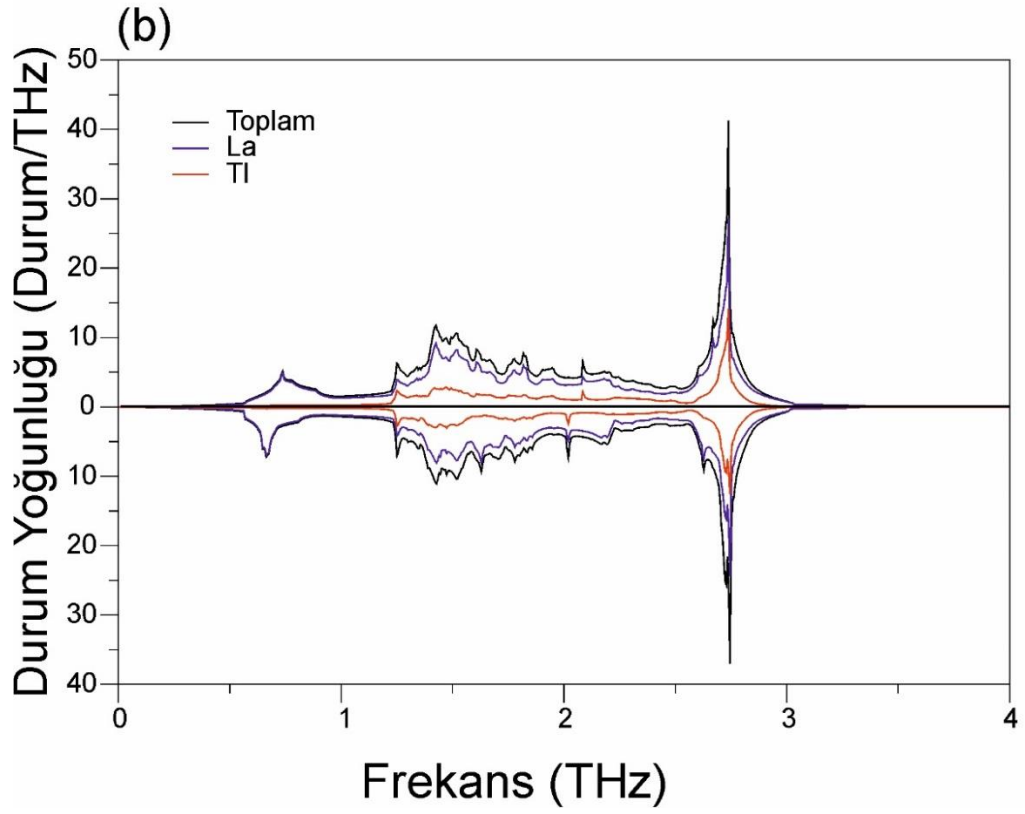
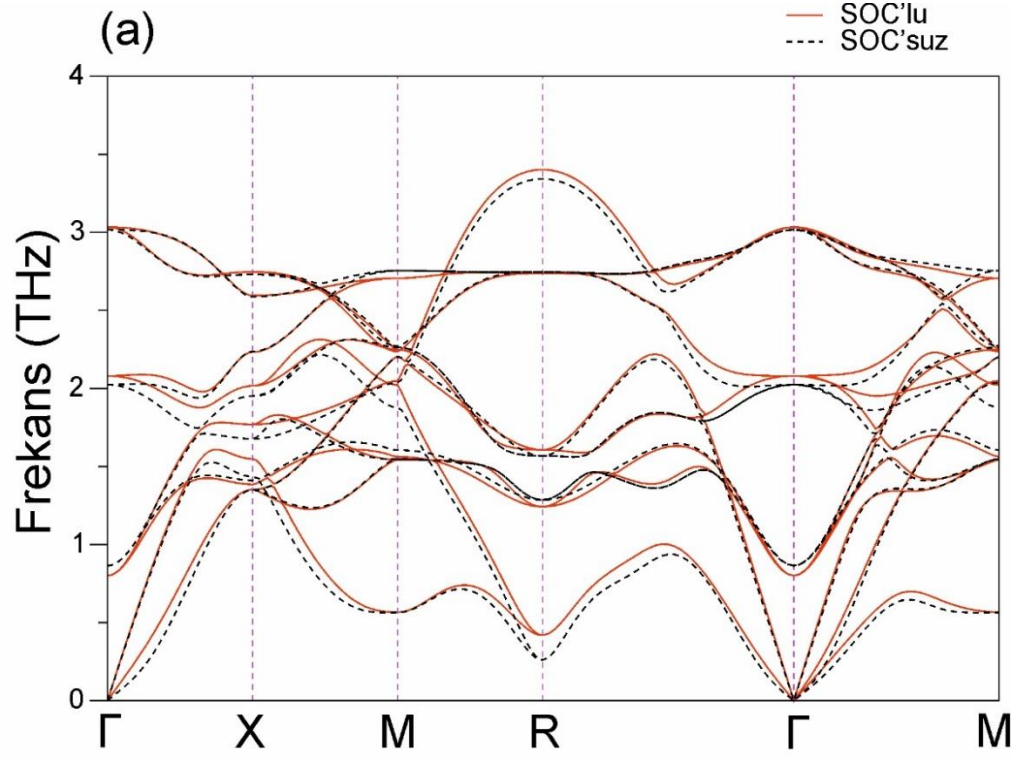
Şekil 5.8. YTi_3 bileşiğinin SOC'lu ve SOC'suz a) hesaplanmış fonon dağılım eğrileri b) Toplam ve kısmi fonon DOS grafiği.

Bu fark, Y atomunun kütlesinin Ca atomunun kütlesinden daha büyük olmasıyla ilişkilendirilebilir çünkü $Y\text{Tl}_3$ bileşiğinin en düşük akustik fonon dalı Y atomlarından gelen atomik titreşimleri de içerir. Ayrıca, SOC'un $Y\text{Tl}_3$ bileşiğinin elektronik yapısı üzerindeki etkisi $\Gamma - R$ ve $\Gamma - M$ yönleri boyunca CaTl_3 bileşiğine göre biraz daha zayıftır. $Y\text{Tl}_3$ bileşiğinin kararlı fonon modları ayrıca, Y atomunun C atomundan daha büyük kütleli olması nedeniyle CaTl_3 bileşiğinden çok daha küçük olan 0.43 THz'lik bir fonon bant aralığı ile iki belirgin bölgeye ayrılmıştır.

LaTl_3 bileşiğinin fonon spektrumu ile toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu için SOC'lu ve SOC'suz sonuçları Şekil 5.9'da gösterilmektedir. SOC'un varlığı, bazı fonon modlarının frekanslarını biraz artırarak veya biraz azaltarak fonon spektrumunda küçük değişikliklere yol açar. Kısmi DOS, düşük frekans bölgesinde ağır Tl atomlarının ve yüksek frekans bölgesinde hafif La atomlarının baskın olduğunu gösterir. La_3Tl bileşiğinin fonon spektrumu ile toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğunun SOC'lu ve SOC'suz sonuçları, Şekil 5.10'da gösterilmektedir. LaTl_3 ve La_3Tl bileşikleri için fonon dispersiyon eğrilerinin karşılaştırılması, LaTl_3 bileşiğindeki La ve Tl atomik konumlarının yer değiştirmesinin, SOC'un fonon spektrumu üzerindeki etkisini çok daha belirgin hale getirdiğini ortaya koymaktadır. Ek olarak, bu yer değiştirmeden dolayı, on iki fonon dalı, durum fonon yoğunluğunda hiçbir boşluk bırakmadan tüm frekans aralığını doldurur. Her şeyden önce, hemen hemen tüm fonon dallarında bir yumuşama var. Bu nedenle, bu yumuşama, La_3Tl bileşiğindeki elektron-fonon etkileşimini LaTl_3 bileşiğinde olduğundan çok daha güçlü hale getirme potansiyeline sahiptir. Sonuç olarak, bu güçlü elektron-fonon etkileşimi, La_3Tl bileşiğinin T_c değerinin LaTl_3 bileşiğinin T_c değerinden daha yüksek olmasının ana sebebi olmalıdır.

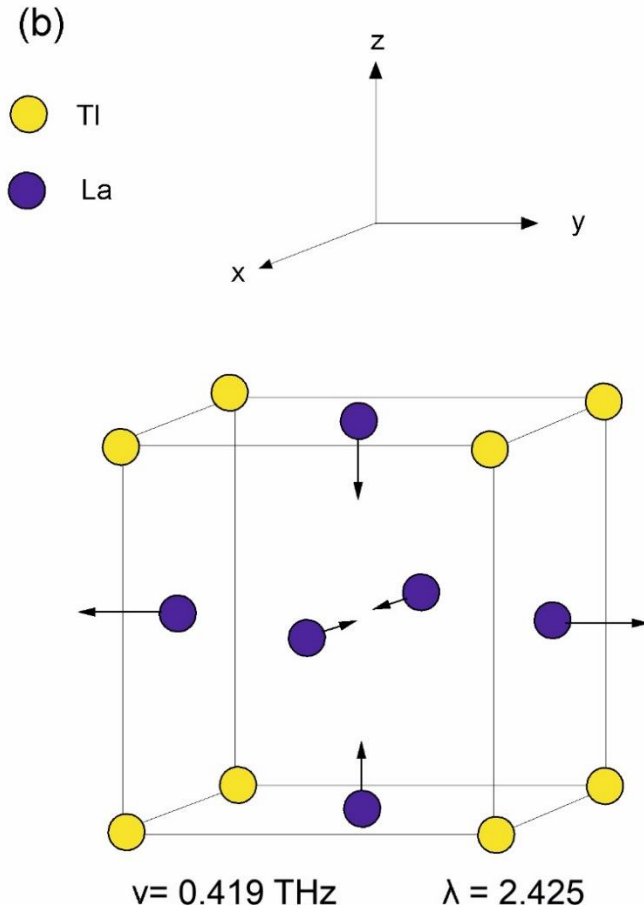
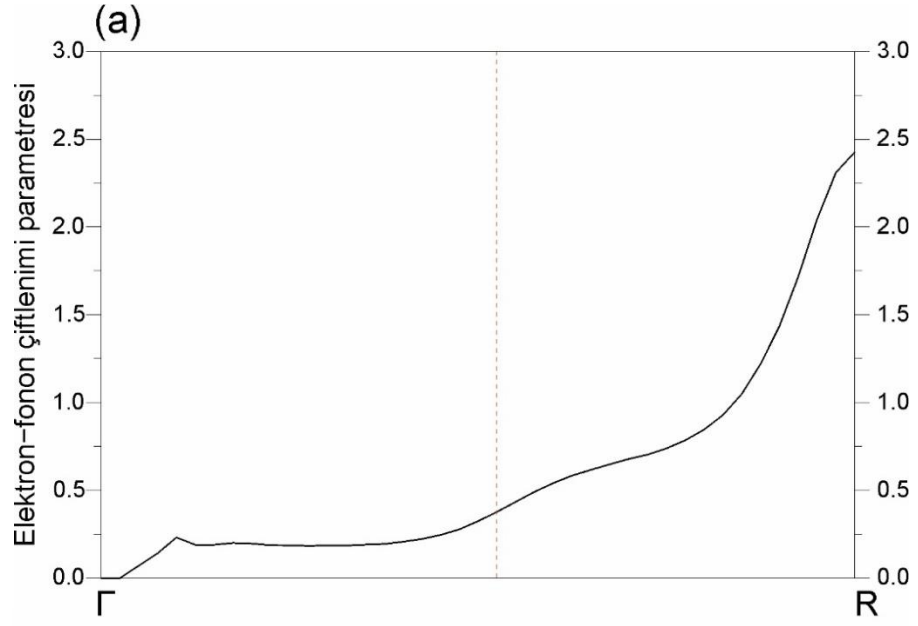


Şekil 5.9. LaTl_3 bileşiğinin SOC'lu ve SOC'suz a) hesaplanmış fonon dağılım eğrileri
b) Toplam ve kısmi fonon DOS grafiği.



Şekil 5.10. La_3Tl bileşiğinin SOC'lu ve SOC'suz a) hesaplanmış fonon dağılım eğrileri
b) Toplam ve kısmi fonon DOS grafiği.

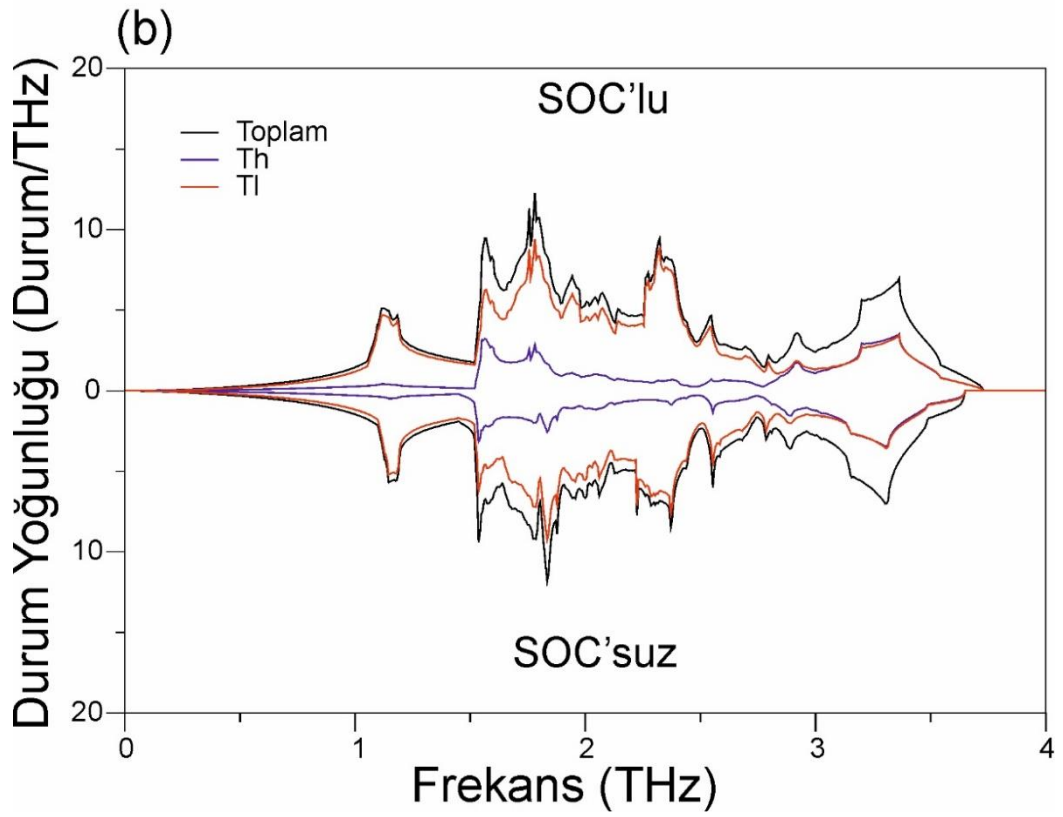
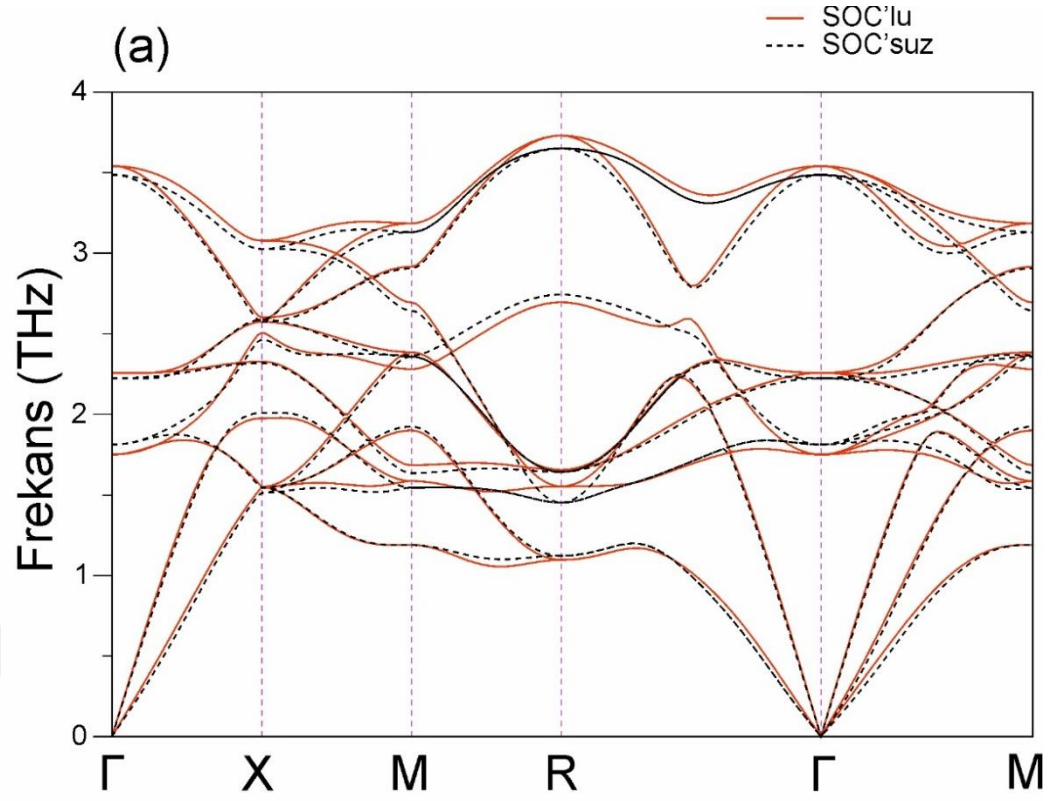
Şekil 5.11'den görülebileceği gibi, La_3Tl bileşiğinin fonon spektrumunun en ilginç yönü, $\Gamma - R$ ([111]) simetri yönü boyunca çifte dejenere enine akustik (TA) dal tarafından sergilenen anormal dağılımdır. Bu fonon dalı normal davranır ve [111] yönü boyunca $q = 2\pi/a$ (0.265, 0.265, 0.265)'ya kadar artan q dalga vektörü ile pozitif bir dağılım gösterir. Bu q noktasında, bu fonon dalının frekansı en büyük değeri olan 1.00 THz'e ulaşır. Ancak, bu q noktasından sonra, TA fonon dalı negatif bir dağılım sergilemeye başlar ve R noktasında minimum frekansı olan 0.419 THz'e ulaşır. Bu özellik literatürde fonon anomalisi olarak bilinir. Daha önceki hesaplamalarımız, Tütüncü ve Srivastava (2008); Tütüncü ve ark. (2015), fonon anomalilerinin süperiletkenlik için uygun olduğunu göstermektedir. Gözlenen fonon anomalisi ile elektron-fonon etkileşimi arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak için, Şekil 5.11 (a)'da $\Gamma - R$ yönü boyunca TA dalı için elektron-fonon çiftlenim parametresinin dağılımını gösteriyoruz. Güçlü bir fonon anomalisi nedeniyle, TA dalının elektron fonon çiftlenim parametresi, $q = 2\pi/a$ (0.265, 0.265, 0.265)'nın ötesinde R noktasına kadar artan q dalga vektörü ile hızla artar. Sonuç olarak, TA dalının elektron-fonon çiftlenim parametresi 2.425'lik bir pik değerine ulaşır. Bu sonuç, TA dalı için gözlemlenen güçlü bir fonon anomalisinin elektron-fonon çiftlenim parametresini büyüttüğünü doğrulamaktadır. Şimdi, TA modunun atomik yer değiştirme modelini R noktasında incelemek ilginç olacaktır. Şekil 5.11 (b), bu fonon modunun R noktasındaki özvektör gösterimlerini sunar. Bu şekilden de görülebileceği gibi, bu fonon modu d durumları ile Fermi seviyesine yakın elektronik durumlara da hakim olan La atomlarının titreşimlerinin mutlak hakimiyeti altındadır. Sonuç olarak, [100] yönü boyunca La atomlarının büyük titreşim genliklerinin, komşu La atomları arasındaki üst üste gelen d orbitallerinde büyük değişikliklere yol açtığını ve böylece TA fonon modunun d elektronları ile güçlü bir şekilde çiftlenimine neden olduğunu düşünüyoruz.



Şekil 5.11. La_3Tl bileşiğinin a) TA fonon modu için elektron-fonon çiftlenim parametresinin (λ) Γ -R simetri yönü boyunca dağılımı. b) R noktasında TA fonon modunun özvektör temsilleri.

Son olarak, TA dalının [111] yönü boyunca anomali göstermesinin yüzey merkezli kübik (fcc) La, Tütüncü (2008), için de gözlemlendiği ve La_3Tl bileşiğinin de La bakımından zengin bir bileşik olduğunu belirtmekte fayda var.

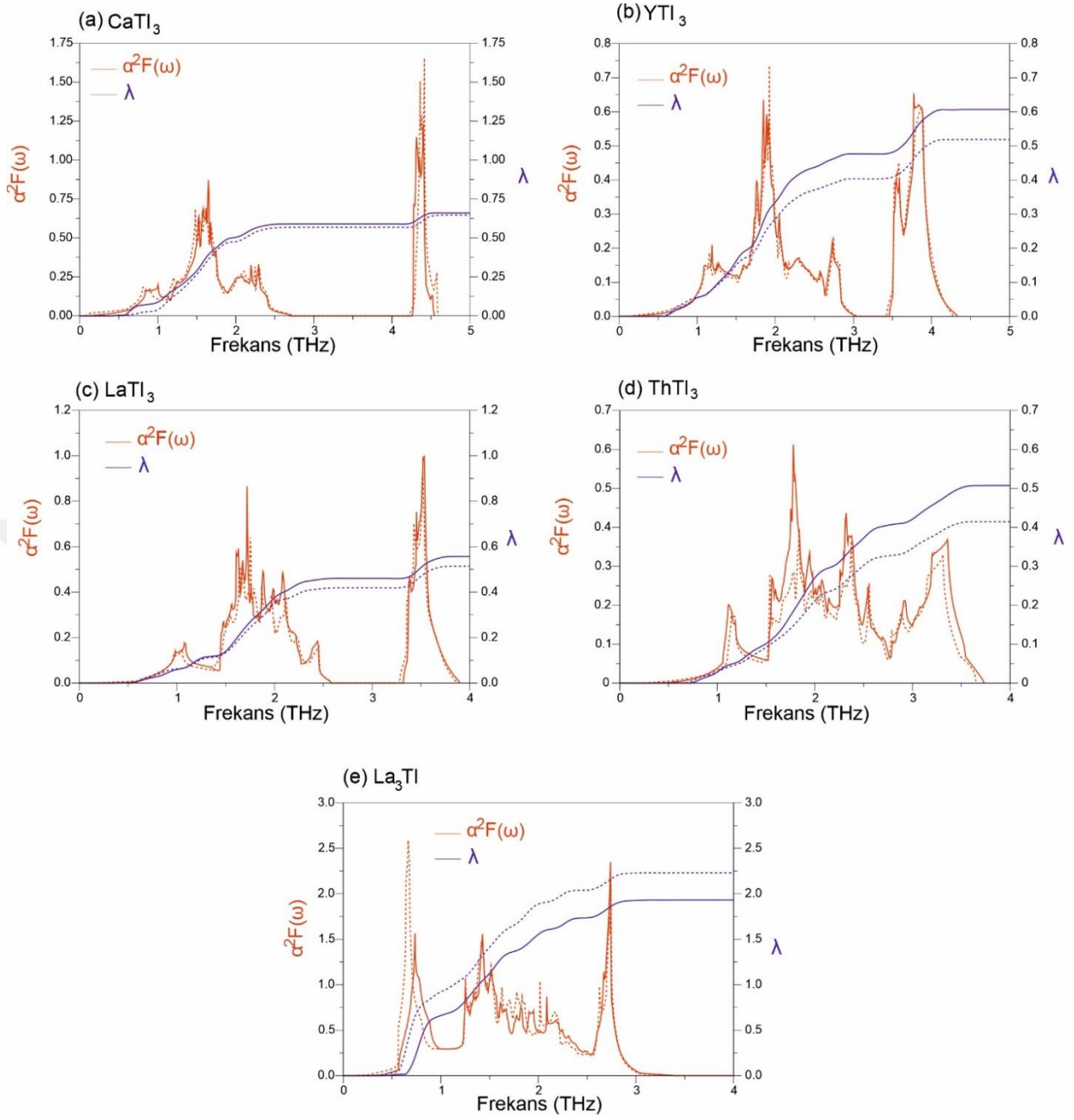
ThTl_3 bileşiği için SOC'lu ve SOC'suz elde edilen fonon spektrumu ile toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğunun karşılaştırılması Şekil 5.12'de yapılmıştır. SOC'un ThTl_3 bileşiğinin fonon spektrumu üzerindeki etkisi, LaTl_3 bileşiğine benzerdir. Bu bileşiğin toplam fonon spektrumu, CaTl_3 , YTl_3 ve LaTl_3 bileşiklerinden (4.54 THz, 4.33 THz ve 3.90 THz) daha küçük olup yaklaşık 3.73 THz'lik bir frekans aralığına sahiptir. Bu, muhtemelen Th atomunun diğer A atomlarına kıyasla daha ağır kütleli olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer ATl_3 bileşiklerinden farklı olarak, Tl ile ilgili fonon yoğunlukları oldukça dağınıktır ve tüm fonon frekansları aralığında örgü titreşimlerine katılır. Özellikle 1.52 THz'nin altında Tl atomlarının fonon modlarına katkısı en güçlüdür ve bu frekansın üzerinde önemli bir Th-Tl hibritleşmesi gözlenir.



Şekil 5.12. ThTl_3 bileşiğinin SOC'lu ve SOC'suz a) hesaplanmış fonon dağılım eğrileri. b) Toplam ve kısmi fonon DOS grafiği.

Mevcut hesaplamaların başlıca amaçlarından biri, incelenen bileşiklerde süperiletken durum oluşumunu daha iyi anlamak için elektron-fonon etkileşiminin gücünü incelemektir. Eliashberg spektral fonksiyonu ($\alpha^2F(\omega)$) için SOC'lu ve SOC'suz sonuçlar ve ortalama elektron-fonon çiftlenim parametresi λ 'nın frekansa bağlılığı Şekil 5.13'dadır. SOC'un fonon dispersiyon(dağılım) eğrileri ve Fermi'ye yakın bant yapısı üzerindeki hafif etkisinden beklendiği gibi, bu çiftlenimin dâhil edilmesi CaTl₃ bileşiği için $\alpha^2F(\omega)$ üzerinde hafif bir etki yapar. Bu nedenle, SOC'un dâhil edilmesi bu süperiletkenin λ değerini yaklaşık %2 oranında 0.646'dan 0.661'e yükseltir.





Şekil 5.13. İncelenen tüm bileşikler için SOC'lu ve SOC'suz Eliashberg spektral fonksiyonu $\alpha^2F(\omega)$ ve ortalama elektron-fonon çiftlenim parametresi λ 'nın frekansa bağlılığı grafiği.

Bu spektral fonksiyonun fonon DOS'u ile karşılaştırılması, düşük frekanslı fonon dallarının λ 'ya yaklaşık %90 oranında baskın katkı sağladığını, üç yüksek frekanslı fonon bandının ise bu parametreye kabaca %10'unu sunduğunu ortaya koymaktadır. Her iki katkı da anlamlıdır. İlk olarak, düşük frekanslı fonon modları, p durumları ile Fermi enerjisi civarında elektronik bantlara hakim olan Tl atomlarının titreşimlerinden

kaynaklanmaktadır. İkincisi, üç yüksek frekanslı fonon dalı, $N(E_F)$ değerine ihmal edilebilir bir katkı yapan Ca atomlarının titreşimlerinden kaynaklanır. YTi_3 bileşiği için de benzer bir resim çizilebilir, ancak bu bileşik için üç yüksek frekanslı fonon dalının %22'lik λ 'ya katkısı $CaTi_3$ bileşiğinde olduğundan çok daha büyüktür. Bu önemli artışı beklerdik çünkü $CaTi_3$ bileşiğinde Ca'nın Y ile yer değiştirmesi A atomunun $N(E_F)$ değerine katkısını on kattan fazla artırır.

SOC'un dâhil edilmesi, $CaTi_3$ ve YTi_3 bileşiklerine kıyasla $LaTi_3$ ve $ThTi_3$ bileşiklerinin Eliashberg spektral fonksiyonunda biraz daha fazla değişikliğe neden olur. Bu çiftlenim, λ değerini %8 (0.514'ten 0.557'ye) ve %11 (0.414'ten 0.459'a) artırır. $LaTi_3$ bileşiği için dokuz düşük frekanslı fonon dalı ve üç yüksek frekanslı fonon dalı sorasıyla λ değerine %80 ve %20 katkıda bulunur. Bu sonuçlar, daha düşük frekanslı fononların daha yüksek enerjili fononlara göre, Fermi'ye yakın elektronların saçılma sürecinde daha fazla rol oynadığını göstermektedir. $ThTi_3$ bileşiği için, λ sürekli olarak artan titreşim frekansı ile artar, bu da neredeyse tüm fonon dallarının elektron-fonon etkileşimine katkıda bulunduğunu düşündürür. Bu süperiletken için, 1.52 THz'nin altındaki Ti ile ilgili fonon modları, λ değerine neredeyse %23 katkı sunar ve dolayısıyla λ 'nın %77'sinden Th ve Ti atomlarının birleştirilmiş titreşimlerinden dolayı fonon modları sunar. Th ve Ti atomlarının birleştirilmiş titreşimlerinden gelen bu büyük katkı, $ThTi_3$ bileşiği için Th elektronik durumlarının Fermi seviyesindeki Ti elektronik durumlarıyla yüksek derecede hibritleşmesi gözlemlendiğinden, mantıklıdır. Dolayısıyla, $ThTi_3$ bileşiği için $CaTi_3$, YTi_3 ve $LaTi_3$ bileşiklerinden farklı olarak A atomunun hareketi de normal durumdan süperiletken duruma geçişte önemli bir rol oynar.

$LaTi_3$ bileşiğinde, Eliashberg spektral fonksiyonu üzerindeki SOC etkisi tam tersidir. Hem daha yüksek frekanslara geçiş hem de $\alpha^2F(\omega)$ 'teki piklerin ağırlığının azalması, λ 'nın 2.231'den 1.932'ye düşmesine neden olur. Bu nedenle, λ 'nın SOC kaynaklı indirgenmesinin kaynağı, hem fonon spektrumunun sertleşmesinde hem de elektron-fonon çiftlenim matris elemanlarındaki bir azalmada yatmaktadır. Fermi enerjisinde La d durumlarının önemli varlığından beklendiği gibi, La_3Ti bileşiği için 2.57 THz'nin altındaki La ile ilgili fonon modları λ 'nın %96'sını oluşturur. Bu büyük katkı, bu bileşik için La ile ilgili titreşimlerin, elektronları, Fermi enerjisinde güçlü bir şekilde

çiftlediği anlamına gelir. Diğer bir deyişle, incelenen diğer bileşiklerden farklı olarak, Tl atomlarının hareketi, bu bileşiğin süperiletkenlik özelliklerinin belirlenmesinde nispeten önemsiz bir rol oynamaktadır. LaTl_3 ve La_3Tl bileşikleri için Eliashberg spektral fonksiyonunun bir karşılaştırması, LaTl_3 bileşiğindeki La ve Tl atomlarının yer değiştirmesinin, spektral fonksiyonun baskın pik noktalarında bir artışa ve dolayısıyla elektron-fonon çiftlenim parametresinde 0.557'den 1.932'ye bir artışa yol açtığını ortaya koymaktadır. Bu büyük artış kesinlikle La_3Tl bileşiğinin T_c değerini LaTl_3 bileşiğinin T_c değerinden çok daha yükseltme potansiyeline sahiptir. Sonuç olarak, bu büyük elektron-fonon çiftlenim parametresi, La_3Tl bileşiğinin güçlü bir şekilde bağlanmış bir süperiletken olmasına rağmen, burada incelenen diğer AuCu_3 bileşiklerinin zayıf bir şekilde bağlanmış süperiletkenler olduğunu ortaya koymaktadır.

İncelenen tüm bileşiklerde süperiletkenlikle ilgili fiziksel faktörler için SOC'lu ve SOC'suz sonuçlar (Fermi seviyesindeki elektronik DOS, $N(E_F)$), logaritmik olarak ortalama fonon frekansı ω_{ln} , ortalama elektron-fonon çiftlenim parametresi λ ve süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı T_c , mevcut deneysel veriler, Bardeen ve ark. (1957), ve daha önceki teorik sonuçlar, Cao ve ark. (2018), ile birlikte Tablo 5.6'da özetlenmiştir. İlk bakışta, YTl_3 bileşiği için sonuçlarımız, ilgili GGA sonuçlarıyla, Cao ve ark. (2018), iyi bir şekilde karşılaştırılır. Bu gözlem, farklı değiş tokuş-korelasyon yaklaşımının, bu bileşiklerdeki süperiletkenlik ile ilgili fiziksel nicelikler üzerindeki etkisinin büyük olmadığını göstermektedir. SOC'un dâhil edilmesi, ATl_3 bileşiklerinde elektron-fonon etkileşimini biraz veya orta derecede daha güçlü hale getirir. Ancak, λ 'nın 2.231'den 1.932'ye %13 oranında küçüldüğü La_3Tl bileşiğinde SOC etkisi tam tersidir. La_3Tl bileşiğindeki bu SOC azaltılmış süperiletkenlik, yalnızca SOC'un neden olduğu fonon sertleşmesinden değil (bkz. Şekil 5.11), aynı zamanda elektron-fonon çiftlenim matris elemanlarının SOC ile ilişkili olarak azalmasından kaynaklanmaktadır. Tablo 5.6'dan görülebileceği gibi, SOC'suz hesaplama LaTl_3 ve ThTl_3 bileşikleri için T_c 'yi önemli ölçüde hafife alır. Bu çiftlenim varlığında, LaTl_3 ve ThTl_3 bileşiklerinin hesaplanan T_c değerlerinin deneysel değerleri olan 1.63 K ve 0.87 K'e çok yakın hale gelmesi ilginçtir (Bardeen ve ark., 1957). Bu gözlem, SOC'un hesaplamalara dâhil edilmesinin, bu bileşiklerin T_c değerlerinin deneyle iyi bir uyum içinde elde edilmesi için zorunlu olduğunu göstermektedir.

Ayrıca, bu çiftlenim, CaTl_3 , YTi_3 ve La_3Ti bileşiklerinin T_c değerleri için deneyle uyumu geliştirir, ancak LaTi_3 ve ThTi_3 bileşiklerine kıyasla biraz daha azdır. Sonuç olarak, hesaplanan ve deneysel T_c değerleri arasındaki iyi uyum, LDA+SOC hesaplamalarımızın güvenilirliğini doğrulamaktadır.



Tablo 5.6. İncelenen tüm süperiletkenlerdeki süperiletkenliğe ilişkin bazı fiziksel niceliklerin gösterimi.

Süperiletken	$N(E_F)$	ω_{ln} [K]	λ	T_c [K]
CaTl ₃	1.805 (2.018)	75.772 (81.378)	0.661 (0.646)	2.276 (2.302)
Deneysel (Havinga ve ark., 1970)				2.04 ± 0.21
YTl ₃	1.906 (1.846)	93.248 (92.425)	0.528 (0.519)	1.401 (1.297)
Deneysel (Havinga ve ark., 1970)				1.52 ± 0.10
GGA (Ram ve ark., 2013)	2.425	87.4	0.567	1.67
LaTl ₃	2.336 (2.116)	85.446 (85.037)	0.557 (0.514)	1.542 (1.151)
Deneysel (Havinga ve ark., 1970)				1.63 ± 0.04
La ₃ Tl	4.883 (4.946)	63.286 (56.919)	1.932 (2.231)	8.884 (8.783)
Deneysel (Havinga ve ark., 1970)				8.86
ThTl ₃	2.357 (2.189)	93.748 (93.745)	0.459 (0.414)	0.793 (0.479)
Deneysel (Havinga ve ark., 1970)				0.87 ± 0.03

Dipnot: SOC'suz sonuçlar parantez içinde gösterilmiştir.

LaTl₃ ve La₃Tl bileşikleri arasında T_c için karşılaştırmalı bir çalışma yapmak yol göstericidir. BCS tipi süperiletkenler için T_c 'yi üç fiziksel faktörün belirlediği iyi bilinmektedir: Fermi enerjisi $N(E_F)$ 'deki elektronik DOS, logaritmik ortalama fonon frekansı ω_{ln} ve elektron-fonon çiftleniminin gücü. Elektronik yapısına göre La₃Tl bileşiğinin $N(E_F)$ değeri LaTl₃ bileşiğinin $N(E_F)$ değerinin neredeyse iki katıdır. Fonon yapısıyla ilgili olarak, LaTl₃ bileşiğindeki La ve Tl atomik konumlarının değiş tokuşu neredeyse tüm fonon modlarını daha yumuşak hale getirir (Şekil 5.10 ile Şekil 5.11'i karşılaştırın). McMillan-Hopfield ifadesine, McMillan (1968), göre (bkz. denklem 5.1), Fermi enerjisindeki hem yumuşak fonon modları hem de yüksek elektronik DOS, La₃Tl'deki elektron-fonon etkileşimini LaTl₃ bileşiğinde olduğundan çok daha güçlü hale getirme potansiyeline sahiptir. Yumuşak fonon kipleri, La₃Tl bileşiği için daha küçük bir ω_{ln} değerine yol açsa da (bkz. Tablo 5.6), λ 'ya büyük katkı sağlarlar. Sonuç olarak, La₃Tl ve LaTl₃ bileşikleri arasındaki çok yüksek bir T_c farkı λ ve $N(E_F)$ değerlerindeki farklılıklarla açıklanabilir.

6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ATl_3 ($A = Ca, Y, La$ ve Th) ve La_3Tl bileşiklerindeki spin-orbit çiftleniminin (SOC) rolünü yapısal, elektronik, elastik, mekanik, fonon ve elektron-fonon etkileşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesini kullanarak analiz ettik. SOC'un varlığı, örgü parametresinde marjinal bir azalmaya ve dolayısıyla bulk modülünün %5'ten daha az olmak üzere hafif bir şekilde sertleşmesine yol açar.

SOC'un etkisi, SOC'suz bir skaler relativistik hesaplamada var olan yüksek simetri noktalarındaki bazı dejenerasyonları kaldırmaktır. $CaTl_3$ için, Fermi enerjisindeki sonlu durum yoğunluğuna ($N(E_F)$) neredeyse tamamen Tl elektronik durumları katkıda bulunur. YTl_3 ve $LaTl_3$ bileşikleri için, $N(E_F)$ 'ye en büyük katkı yine Tl 6p durumlarından gelir, ancak A atomunun katkısı göz ardı edilemez. Fermi seviyesi civarında $ThTl_3$ bileşiği için güçlü Tl 6p, Th 6d ve Th 5f orbital hibritleşmesi vardır. Ancak Th atomunun $N(E_F)$ 'ye katkısı, Tl atomlarınınkinden biraz daha yüksek olur. Sonuç olarak, $ThTl_3$ bileşiği için diğer ATl_3 bileşiklerinden farklı olarak A atomunun titreşim durumlarının da normal durumdan süperiletken duruma geçişte önemli bir rol oynaması beklenmektedir. Son olarak, $N(E_F)$, $LaTl_3$ bileşiği için p kabuğunun baskınlığı altındayken, La_3Tl için d kabuğunun etkisi altındadır. Ayrıca, La_3Tl bileşiği için $N(E_F)$, $LaTl_3$ bileşiği için olanın iki katından daha fazladır. Bu, La_3Tl bileşiğinin $LaTl_3$ bileşiğinden çok daha yüksek bir süperiletkenlik geçiş sıcaklığına sahip olmasının önemli bir nedenidir.

İncelenen tüm bileşiklerin hesaplanan elastik sabitleri, kübik sistemler için mekanik kararlılık standartlarını iyi karşılar ve bu nedenle, kübik $AuCu_3$ -tipi kristal yapılarında mekanik kararlılıklarını ortaya çıkarır. Burada incelenen tüm bileşikler için, SOC'un varlığının, elastik sabitler ve elastik modül değerleri üzerinde yalnızca az bir etkisi vardır. Elastik değerlendirmelere dayanarak, incelenen tüm bileşikler süneklik sergiler. Özellikle, en büyük Poisson oranı değeri nedeniyle YTl_3 , Cauchy basınç değeri ile tahmin edilen sonuçla tutarlı olarak en iyi sünekliğe sahipken, $ThTl_3$

bileşiminin en büyük Debye sıcaklığından dolayı maksimum termal iletkenliğe sahip olduğu tahmin edilmektedir.

SOC'un dâhil edilmesi, bölge merkezli fonon frekanslarında sadece küçük miktarda değişiklik üretirken, bu çiftlenim, incelenen tüm bileşikler için elektron-fonon çiftlenim parametrelerini güçlü bir şekilde etkiler. Bu sonuç, frekanstaki değişikliklerin elektron-fonon parametresini her zaman etkilemediğini göstermektedir. Bu, λ 'nın SOC kaynaklı artışının sebebinin, elektron-fonon çiftlenim matris elemanlarındaki bir artışta olması gerektiği anlamına gelir. LaTl_3 ve La_3Tl bileşikleri için fonon dispersiyon eğrilerinin bir karşılaştırması, LaTl_3 bileşiğindeki La ve Tl atomlarının değıştokuşunun SOC'un fonon spektrumu üzerindeki etkisini çok daha belirgin hale getirdiğini gösterir. Bu, neredeyse tüm fonon dallarının yumuşamasına neden olur. Bu yumuşama sebebiyle, La_3Tl bileşiğindeki elektron-fonon etkileşimi LaTl_3 bileşiğinde olduğundan çok daha güçlü hale gelir. Bu, La_3Tl bileşiminin T_c değerinin LaTl_3 bileşiminin T_c değerinden daha yüksek olmasının arkasındaki diğer bir nedendir.

SOC'un dâhil edilmesi, CaTl_3 ve YTi_3 bileşiklerine kıyasla LaTl_3 ve ThTi_3 bileşiklerinin Eliashberg spektral fonksiyonlarında biraz daha fazla değışikliğe yol açar: bu çiftlenim, λ değerlerini %8 (0.514'ten 0.557'ye) ve %11 (0.414'ten 0.459'a) artırır. ThTi_3 bileşiğı için, Th ve Tl atomlarının çiftleşmiş titreşimlerinden kaynaklanan fonon modları, λ 'nın değerine en büyük katkıyı yapar. Bu nedenle ThTi_3 için CaTl_3 , YTi_3 ve LaTl_3 bileşiklerinden farklı olarak A atomunun titreşimleri de normal durumdan süperiletken hale geçişte önemli rol oynar. La_3Tl bileşiğinde ise, Eliashberg spektral fonksiyonu üzerindeki SOC etkisi tam tersidir. Hem daha yüksek frekanslara kayma hem de Eliashberg piklerinde gözlemlenen azalma elektron-fonon parametresinde de bir azalmaya neden olur. Elektron-fonon parametresinin SOC kaynaklı indirgenmesinin kaynağı hem fonon spektrumunun sertleşmesinde hem de elektron-fonon çiftlenim matris elemanlarındaki bir azalmada yatmaktadır.

SOC'suz yapılan hesaplama, LaTl_3 ve ThTi_3 bileşikleri için T_c 'yi önemli ölçüde düşük tahmin eder. Bu çiftlenim varlığında, LaTl_3 ve ThTi_3 bileşiklerinin hesaplanan T_c değerleri, deneysel değerleri olan 1.63 K ve 0.87 K'ye çok yakın hale gelir. Bu çiftlenim aynı zamanda CaTl_3 , YTi_3 ve La_3Tl bileşiklerinin T_c değerleri için deneyle

uyumu geliştirir, ancak LaTl_3 ve ThTl_3 bileşiklerine kıyasla biraz daha azdır. Bu gözlemler, teori ve deney arasında iyi bir uyum sağlamak için, ağır elementler içeren bileşikler için SOC'un sayısal hesaplamalara dâhil edilmesinin zorunlu olabileceğine işaret etmektedir.



KAYNAKLAR

- Abraham, J. A., Pagare, G., Chouhan, S. S. and Sanyal, S. P. (2014). High pressure structural, elastic, mechanical and thermal behavior of LaX_3 (X = In, Sn, Tl and Pb) compounds: A FP-LAPW study. *Computational Materials Science*, 81, 423-432. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.08.052>
- An, L. and Yang, J. W. (2021). High pressure lattice dynamics and stress-strain responses of LaIn_3 and LaTl_3 . *Solid State Communications*, 332, 114319. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114319>
- Anderson, O. L. (1963). A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(7), 909-917. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90067-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90067-2)
- Aydoğan, ř. (2014). *Katıhal Fiziđi (2. Baskı)*. Nobel Yayınları.
- Bağcı, S., Yazar, H., ve Uzunok, H. Y. (2023). The Influence of Spin-Orbit Interaction on the Electron-Phonon Coupling in Tl-Rich Cubic AuCu_3 -Type Superconductors: Comparison with La_3Tl , Sadık Bağcı, Halime Yazar, Hüseyin Yasin Uzunok, *Annalen der Physik*, 535(9), 2300162. <https://doi.org/10.1002/andp.202300162>
- Bağcı, S. (2008). *III-N Tipi Yarıilekenler ile Berilyum Kalkojenlerin Yapısal Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi* [Doktora Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- Bardeen, J., Cooper, L. N. ve Schrieffer, J.R. (1957). Microscopic theory of superconductivity. *Physical Review*, 106, 162-164. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.106.162>
- Barret, S. D. (2007). MRES216 Physical Techniques for the Study of Biological Systems, Lecture 1 The Crystal Structure of Solids. Lecture 1 The Crystal Structure of Solids. *The University of Liverpool*. <https://www.liverpool.ac.uk/~sdb/MRES216/MRES216-L1.pdf>
- Bittar, E. M., Adriano, C., Giles, C., Rettori, C., Fisk, Z., Pagliuso, G. (2011). Electron spin resonance study of the $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ superconducting system. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(45). <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/45/455701>
- Born, M. ve Huang, K. (1956). *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon, Oxford. <https://doi.org/10.1107/S0365110X56002370>
- Bransden, B. ve Joachain, C. (2003). *Physics of Atoms And Molecules*. Pearson Education.

- Burset, P., Lu, B., Tamura, S. ve Tanaka, Y. (2017). Current fluctuations in unconventional superconductor junctions with impurity scattering. *Physical Review B*, 95, 224502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.224502>
- Canepa, F., Costa, G. A., Olcese, G. L. (1983). Thermodynamics and magnetic properties of LaPb_3 and CePb_3 . *Solid State Communications*, 45(725), 725-728. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90242-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90242-9)
- Cao, J. J., Gou, X. F. and Wan, T. G. (2018). Electron-phonon interaction and superconductivity in representative AuCu_3 -type intermetallic compounds. *Computational Materials Science*, 150, 491-499. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.04.038>
- Careers Today (2023). BCC, FCC and Primitive Cubic Unit Cell. <https://www.careerstoday.in/chemistry/bcc-fcc-and-primitive-cubic-unit-cell>
- Castro, A., Olicón, O., Escamilla, R. ve Morales, F. (2017). Critical temperature and upper critical field of $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ ($x= 0.0, 0.1, 0.2$) superconductors. *Solid State Communications*, 255, 11-14. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2017.03.002>
- Corso, D. ve Conte, A. M. (2005). Spin-orbit coupling with ultrasoft pseudopotentials: Application to Au and Pt. *Physical Review B*, 71, 115106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.115106>
- Corso, A.D. (2016). Elastic constants of beryllium: a first-principles investigation. *Journal of Physics*, 28(7), 075401. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/7/075401>
- Danzenbacher, S., Kucherenko, Y., Heber, M., Vyalikh, D. V., Molodtsov, S. L., Servedio, V. D. P., Laubschat, C. (2005). Wave-vector dependent intensity variations of the Kondo peak in photoemission from CePd_3 . *Physical Review B*, 72(033104). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.033104>
- Delong, L. E., Maple, M. B., Tovar, M. (1978). Superconducting and normal state properties of dilute alloys of LaSn_3 containing Ce impurities. *Solid State Communications*, 26(469-475). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)91291-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)91291-7)
- Erkişi, A. (2015). *Bazı ABO_3 Tipi Perovskite Yapıdaki Oksit Kristallerin Yapısal, Mekanik, Elektronik ve Manyetik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile İncelenmesi* [Doktora Tezi]. Kırıkkale Üniversitesi.
- Fermi, E. (1927). Statistical method to determine some properties of atoms. *Rendiconti Lincei*, 6, 5. <https://ipparco.roma1.infn.it/pagine/deposito/2011/TF.pdf>
- Garde, C. S., Ray, J., Chandra, G. (1993). Resistivity and thermopower studies on La_3X (X Al, Sn, In, Ru, Ir, Co, Ni, Ge, Ga) systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 198, 165-172. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90160-O](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90160-O)
- George Mason University (1999). Pre-defined k-point sets for Crystalline calculations: simple cubic lattices. <http://esd.cos.gmu.edu/tb/kpts/sc/index.html>

- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O. , Buongiorno Nardelli, M., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Colonna, N., Carnimeo, I., Dal Corso, A. de Gironcoli, S., Delugas, P., DiStasio Jr., R. A., Ferretti, A., Floris, A., Fratesi, G., Fugallo, G., Gebauer, R., Gerstman U., Giustino, F., Gorni, T., Jia, J., Kawamura, M., Ko, H.-Y., Kokalj, A., Küçükbenli, E., Lazzeri, M., Marsili, M. Marzari, N., Mauri, F., Nguyen, N. L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza, A., Paulatto L., Poncé, S., Rocca, D., Sabatini, R., Santra, B., Schlipf M., Seitsonen, A. P., Smogunov, A., Timrov I., Thonhauser, T., Umari, P., Vast, N., Wu, X., ve Baroni, S. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics*, 29, 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8f79>
- Grant, T., Cigarroa, O., Rosa, P., Machado, A. ve Fisk, Z. (2017). Tuning of superconductivity by Ni substitution into noncentrosymmetric $\text{ThCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_2$. *Physical Review B*, 96, 014507. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.014507>
- Grimvall, G. (1986). *Thermophysical Properties of Materials*. North-Holland.
- Gross, E.K. ve Dreizler, R.M. (2013). *Density functional theory*. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-14090-7>
- Hastings, J. M., Corliss, L. M., Kunnmann, W., Thomas, R., Begum, R. J., Bak, P. (1980). Observation of an unusual magnetic phase transition in NdSn_3 . *Physical Review B*, 22(1327). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.1327>
- Havinga, E. E., Damsma, H., Van Maaren, M. H. (1970). Oscillatory dependence of superconductive critical temperature on number of valency electrons in Cu_3Au -type alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 31(12), 2653-2662. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(70\)90261-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(70)90261-1)
- Heid, R., Bohnen, K.-P., Yu, I., Sklyadneva ve Chulkov, E. V. (2010). Effect of spin-orbit coupling on the electron-phonon interaction of the superconductors Pb and Tl. *Physical Review B*, 81, 174527. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.174527>
- Heiniger, F., Bucher, E., Maita, J. P., Descouts P. (1973). Superconducting and Other Electronic Properties of La_3In , La_3Tl , and Some Related Phases. *Physical Review B*, 8(3194). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.3194>
- Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proceedings of the Physical Society Section A*, 65(5), 349. <http://dx.doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>
- Hiroi, Z., Yamaura, J.-i., Kobayashi, T.C., Matsubayashi, Y. ve Hirai, D. (2017). Pyrochlore oxide superconductor $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ revisited. *Journal of the Physical Society of Japan*, 87, 024702. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.024702>
- Hohenberg, P. ve Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136, 864-871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>

- Huang, S., Chu, W., Fradin, F. Y., Welsh, L. B. (1975). Anomalous T_c -behavior of LaSn_3 under pressure. *Solid State Communications*, 16(4), 409-412. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90099-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90099-X)
- Ikeda, K., Gschneidner, A. A. (1982). Quenching of spin fluctuations by high magnetic fields in the heat capacity of CeSn_3 . *Physical Review B*, 25(4623). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.4623>
- Ikegaya, S. ve Asano, Y. (2017). Stability of flat zero-energy states at the dirty surface of a nodal superconductor. *Physical Review B*, 95, 214503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.214503>
- Johnson, S. D., Young, J. R., Zieve, R. J., Cooley, J. C. (2012). Superconductivity in single-crystal YIn_3 . *Solid State Communications*, 152(6), 513-515. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.12.040>
- Johnson, S. (Ed.). (2005). *Introduction to Solid State Physics (8. Baskı)*. J. Wiley and Sons.
- Kanai, K., Tezuka, Y., Terashima, T., Muro, Y., Ishikawa, M., Uozumi, T., Kotani, A., Schmerber, G., Kappler, J. P., Parlebas, J. C., Shin, S. (1999). Resonance effect on inverse-photoemission spectroscopy of CeRh_3 , CePd_3 , and CeSn_3 . *Physical Review B*, 60(5244) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.5244>
- Kawashima, K., Maruyama, M., Fukuma, M., Akimitsui, J. (2010). Superconducting state in YSn_3 with a AuCu_3 -type structure. *Physical Review B*, 82(094517). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.094517>
- Khan, M.A., Graf, D., DiTusa, J. ve Young, D.(2017). Quantum Oscillation in noncentrosymmetric superconductor BiPd . *Cornell University, arXiv*, arXiv:1707.04570. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1707.04570>
- Kinjo, T., Kajino, S., Nishio, T., Kawashima, K., Yanagi, Y., Hase, I., Yanagisawa, T., Ishida, S., Kito, H., Takeshita, N. (2016). Superconductivity in LaBi_3 with AuCu_3 -type structure. *Superconductor Science and Technology*, 29(3). <https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/3/03LT02>
- Kittel, C. (2014). *Katı Hal Fiziğine Giriş (8. Baskı)*. (G. Önengüt, ve D. Önengüt, Çev.). Palme Yayınları. (2005).
- Kletowski, Z., Fabrowski, R., Slawinski, P., Henkie, Z. (1997). Resistance of some REMe_3 compounds, $\text{RE}=\text{La}$ and Lu , $\text{Me}=\text{Sn}$, Pb , In , and Ga . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 166, 361-364. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00671-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00671-3)
- Kohn, W. ve Sham, L.J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140, A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Kokalj, A. (1999). XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17(3-4), 176-179. [https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00028-5)

- Küchler, R., Gegenwart, P., Custers, J., Stockert, O., Caroca-Canales, N. (2006). Quantum Criticality in the Cubic Heavy-Fermion System $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$. *Physical Review Letters*, 96(256403). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.256403>
- Lethuillier, P. (1975). Crystal-field effects on the superconducting transition temperature of LaSn_3 : Pr, LaPb_3 : Pr, and LaTl_3 : Pr. *Physical Review B*, 12(4836), 4836-4838. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.4836>
- Luo, X., Shao, D. F., Pei, Q. L., Song, J. Y., Hu, L., Han, Y. Y., Zhu, X. B., Song, W. H., Lu, W. J., Sun, Y. P. (2015). Superconductivity in CaSn_3 single crystals with a AuCu_3 -type structure. *Journal of Materials Chemistry C*, 43, 11432-11438. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1512.02514>
- Mehl, J. M., Finkenstadt, D., Dane, C., Gus, L. W., Hart, W. ve Curtarolo, C. (2015). Supplementary material for “Finding the stable structures of N_{1-x}W_x with an *ab initio* high-throughput approach. *Physical Review B*, 91, 184110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.184110>
- McMillan, W. L. (1968). Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Physical Review*, 167, 331. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.167.331>
- Monkhorst, H. J. ve Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13, 5188. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- Murani, A. P., (1983). Magnetic spectral response in the intermetallic compound CeSn_3 . *Physical Review B*, 28(2308), 2308-2311. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.2308>
- Murani, A. P., Taylor, A. D., Osborn, R., Bowden, Z. A. (1993). Evolution of the spin-orbit excitation with increasing Kondo energy in $\text{CeIn}_{3x}\text{Sn}_x$. *Physical Review B*, 48, 10606-10609(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.10606>
- Murnaghan, F. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30, 244-247. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>
- Parab, P., Singh, D., Muthurajan, H., Singh, R.P., Raychaudhuri, P. ve Bose, S. (2017). Multiband Superconductivity in the time reversal symmetry broken superconductor Re_6Zr . *Cornell University, arXiv*, arXiv:1704.06166. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1704.06166>
- Parlebas, J. C., Kotai, A. (2004). Electron correlation and surface/bulk effects in various spectra of Ce compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 136(1-2), 3-14. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.02.128>
- Parr, R.G. ve Yang, W. (1995). Density-functional theory of the electronic structure of molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, 46, 701-728. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.46.100195.003413>

- Perdew, J. ve Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23, 5048. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
- Pettifor, D.G. (1992). Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics, *Materials Science and Technology*, 8(4), 345. <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.345>
- Rahaman, M.Z. ve Rahman, M.A. (2017). ThCr₂Si₂-type Ru-based superconductors LaRu₂M₂ (M= P and As): An ab-initio investigation. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 2827-2834. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1609.08856>
- Ram, S., Kanchana, V., Svane, A., Dugdale, S. B. ve Christensen, N. E. (2013). Fermi surface properties of AB₃ (A = Y, La; B = Pb, In, Tl) intermetallic compounds under pressure. *Journal of Physics*, 25(15), 155501. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/15/155501>
- Ramakrishnan, S., Joshi, B. ve Thamizhavel, A. (2017). α -BiPd: a clean noncentrosymmetric superconductor. *Philosophical Magazine*, 97, 3460-3476. <https://doi.org/10.1080/14786435.2017.1292061>
- Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E. ve Joannopoulos, J. D. (1990). Optimized pseudopotentials. *Physical Review B*, 41, 1227. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.1227>
- Reuss, A. (1929). Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 9, 49-58. <http://dx.doi.org/10.1002/zamm.19290090104>
- Rhee, J. Y., Harmon, B. N., Lynch, D. W. (1994). Optical properties and electronic structures of CeSn₃ and LaSn₃. *Physical Review B*, 50, 5693-5694. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.5693>
- Sahakyan, M. ve Tran, V. (2017). Effect of asymmetric spin-orbit coupling on the electronic structure properties of noncentrosymmetric superconductor. *Philosophical Magazine*, 97, 957-966. <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2017.1285074>
- Science Vision (2020). Crystal Lattice. <https://sciencevision.in/crystal-lattice/>
- Shafiq, M., Yazdani-Kachoei, M., Jalali-Asadabadi, S., Ahmad, I. (2017). Electric field gradient analysis of RIn₃ and RSn₃ compounds (R = La, Ce, Pr and Nd). *Intermetallics*, 91, 95-99. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.08.014>
- Sharma, R., Ahmed, G., Sharma, Y. (2017). Intermediate coupled superconductivity in yttrium intermetallics. *Physica C*, 540, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2017.07.002>
- Shenoy, G. K., Dunlap, B. D., Kalvius, G. M., Toxen, A. M., Gambino, R. J. (1970). Magnetic and Structural Properties of Some Rare-Earth-Sn₃ Compounds. *Journal of Applied Physics*, 41, 1317-1318. <https://doi.org/10.1063/1.1658919>

- Shimozawa, M., Goh, S. K., Shibauchi, T., Matsuda, Y. (2016). From Kondo lattices to Kondo superlattices. *Reports on Progress in Physics*, 79(7), 074503. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/7/074503>
- Singh, S., Kumar, R. (2019). Superconductivity in YIn₃ under positive pressure. *Physica C*, 564, 6-10. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2019.05.003>
- Singh, D., Sajilesh, K., Marik, S., Hillier, A. ve Singh, R. (2017). Superconducting properties of the noncentrosymmetric superconductor TaOs. *Superconductor Science and Technology*, 30(12), 125003. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa8f8e>
- Srivastava, G.P. (1990). *The Physics of Phonons*. Adam Hilger, Bristol. <https://doi.org/10.1201/9780203736241>
- Suzuki, H., Kitazawa, H., Naka, T., Tang, J., Kido, G. (1998). Studies of pressure effects on the heavy fermion compound of CePb₃. *Solid State Communications*, 9(447), 447-452. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00259-2](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00259-2)
- Svanidze, E., Morosan, E. Type-I superconductivity in ScGa₃ and LuGa₃ single crystals. *Physical Review B*, 85, 174514. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.174514>
- Thomas, L.H. (1927). The calculation of atomic fields. *Cambridge University Press, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 542-548. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>
- Tkachov, G. (2017). Giant spin splitting and 0– π Josephson transitions from the Edelstein effect in quantum spin Hall insulators. *Physical Review B*, 95, 245407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.245407>
- Toxen, A. M., Gambino, R. J., Welsh, L. B. (1973). Microscopic and Macroscopic Electronic Properties of the AuCu₃ -Type Alloys: The LaSn₃-LaIn₃ Pseudobinary Alloy System. *Physical Review B*, 8, 90-97. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.90>
- Tran, V. ve Sahakyan, M. (2017). Specific heat, Electrical resistivity and Electronic band structure properties of noncentrosymmetric Th₇Fe₃ superconductor. *Scientific Reports*, 7, 157. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15410-9>
- Tsang, T. W. E., Gschneidner, K. A., McMasters, O. D., Stierman, R. J., Dhar, S. K. (1984). Anisotropic spin fluctuations in cubic CeSn₃. *Physical Review B*, 29, 4185(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.4185>
- Tütüncü, H. M. ve Srivastava, G. P. (2008). *Ab initio* investigations of the phonon anomaly and superconductivity in fcc La. *Journal of Applied Physics*, 104(6), 063916. <https://doi.org/10.1063/1.2981192>
- Tütüncü, H. M., Uzunok, H. Y., Karaca, E., Srivastava, G. P., Özer, S. ve Uğur, S. (2015). *Ab initio* investigation of BCS-type superconductivity in LuNi₂B₂C-type superconductors, *Physical Review B*, 92, 054510. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.054510>

- Umehara, I., Nagai, N., Onuki, Y. (1991). High Field Magnetoresistance and de Haas-van Alphen Effect in LaIn_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 60, 591-594.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.60.591>
- University of Cambridge, Cambridge Centre for Gallium Nitride (2023). Common Cubic Structures.
<https://www.gan.msm.cam.ac.uk/resources/crystalmodels/cubic>
- Uzunok, H. Y. (2019). *Spin-Orbit Etkileşiminin Süperiletkenliğe Etkisinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi* [Doktora Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- Voigt, W. (1928). *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig, Taubner.
- Ziman, J.M. (1972). *Principles of the Theory of Solids (2. Baskı)*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139644075>
- Walker, I. R., Grosche, F. M., Freye, D. M., Lonzarich, G. G. (1997). The normal and superconducting states of CeIn_3 near the border of antiferromagnetic order. *Physica C*, 282–287, Part 1, 303-306.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(97\)00267-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(97)00267-0)
- Wan, Y. L., Hao, O. D., Hu, C. E., Cheng, Y. and Ji, G. F. (2021). First-principles study of structural, electronic, elastic, vibrational and thermodynamics properties of LaX_3 (X=Sn, Tl, Pb and Bi) compounds under pressure. *Solid State Communications*, 336, 114431.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114431>
- Welsh, L. B., Toxen, A. M., Gambino, R. J. (1971). Magnetic Properties of LaSn_3 . *Physical Review B*, 4, 2921-2931.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.2921>
- Welsh, L. B., Wiley, C. L., Fradin, F. Y. (1975). Gd and Ce impurities in the LaX_3 compounds (X = In, Sn , Pb): A nuclear-magnetic-resonance study. *Physical Review B*, 11, 4156-4167.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.4156>
- Wennerdal, N. ve Eschrig, M. (2017). Theory of surface spectroscopy for noncentrosymmetric superconductors. *Physical Review B*, 95, 024513.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.024513>
- Wilson, M., Hallas, A., Cai, Y., Guo, S., Gong, Z., Sankar, R., Chou, F., Uemura, Y. ve Luke, G. (2017). μ SR study of the noncentrosymmetric superconductor PbTaSe_2 . *Physical Review B*, 95, 224506.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.224506>
- Wu, Z.-j., Zhao, E.-j. , Xiang, H.-p. , Hao, X.-f. , Liu, X.-j. ve Meng, J. (2007). Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles. *Physical Review B*, 76, 054115.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.054115>
- Xu, C., Sankar, R., Zhou, W., Li, B., Han, Z., Qian, B., Dai, J., Cui, H., Bangura, A. ve Chou, F. (2017). Topological phase transition under pressure in the topological nodal-line superconductor PbTaSe_2 . *Physical Review B*, 96, 064528. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.064528>

Yu, Y., Xu, Y., Xing, Y., Zhang, J., Ying, T., Hong, X., Wang, M., Zhang, X., Jia, S. ve Wang, J. (2017). Fully gapped superconducting state in Au_2Pb : A natural candidate for topological superconductor. *Europhysics Letters*, 116, 67002. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/116/67002>



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Halime YARAR

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik

MESLEKİ DENEYİM:

- 2017 yılında Milli Eğitim Bakanlığı'nda öğretmen olarak çalıştı.
- 2018-2019 yılları arasında Milli Eğitim Bakanlığı'nda öğretmen olarak çalıştı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Bağcı, S., Yazar, H. ve Uzunok, H. Y. 2023. The Influence of Spin-Orbit Interaction on the Electron-Phonon Coupling in Tl-Rich Cubic AuCu₃-Type Superconductors: Comparison with La₃Tl, *Annalen der Physik*, 535(9), 2300162.

DİĞER ESERLER:

- Yazar, H., Bağcı, S., Uzunok, H. Y. ve Karaca, E. (2023, 4, Eylül). The Investigation of Spin-Orbit Effect on the Superconductivity Properties of ThSn₃. *Turkish Physical Society 39th International Physics Congress*, Bodrum/Turkey.
- Yazar, H., Karaca, E. Uzunok, H. Y. ve Bağcı, S. (2023, 4, Eylül). The Structural, Elastic and Electronic Properties of ThX₃ (X:In, Sn, Sb and Pb). *Turkish Physical Society 39th International Physics Congress*, Bodrum/Turkey.