

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÜÇLÜ EŞATOMİK MoRuP, WRuP, HfIrSi, TiIrSi VE ZrIrSi
SÜPERİLETKENLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Israa AL-CHALABI

Fizik Anabilim Dalı

KASIM 2023

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÜÇLÜ EŞATOMİK MoRuP, WRuP, HfIrSi, TiIrSi VE ZrIrSi
SÜPERİLETKENLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Israa AL-CHALABI

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sadık BAĞCI

KASIM 2023

Israa AL-CHALABI tarafından hazırlanan “Üçlü Eşatomik MoRuP, WRuP, HfIrSi, TiIrSi Ve ZrIrSi Süperiletkenlerinin Fiziksel Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi” adlı tez çalışması 06.11.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Sadık BAĞCI (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Halil ARSLAN Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Güldem ÜRER ÖZBİLEN Sakarya Uygulamalı Bilimler 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 “Üçlü Eşatomik MoRuP, WRuP, HfIrSi, TiIrSi Ve ZrIrSi Süperiletkenlerinin Fiziksel Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi” 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.

(06/11/ 2023)

Israa AL-CHALABI





Eşime ve çocuklarıma



TEŞEKKÜR

PhD yolculuğumun başarıyla tamamlanmasına katkıda bulunan herkese en derin şükranlarımı sunmak istiyorum. Doktora yaptığım süre boyunca desteğini ve bilgisini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ'ye teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, değerli danışmanım Doç. Dr. Sadık BAĞCI'ya içten teşekkürlerimi sunarım. Rehberliği, uzmanlığı ve sabrı, bu tezin şekillenmesinde kritik bir rol oynadı. Tez çalışmam boyunca her türlü yardımda bulunan Doç. Dr. Hüseyin Yasin UZUNOK'a ve Doç. Dr. Ertuğrul KARACA'ya ve tez izlemelerinde katkısını esirgemeyen Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a teşekkür ederim. Çalışmalarımın süresi içerisinde bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ve ilgi ve desteğini gördüğüm Doç. Dr. Atheer ATIROĞLU'na teşekkürlerimi sunarım. Sevgili anne ve babam Ali ÇELEBİ ve Büşre Al ZEİDİ'ye, koşulsuz sevgileri, kararlı teşvikleri ve yaptıkları fedakarlıklar ile, beni bugünkü kişi haline getirdikleri için çok teşekkür ederim. Yönlendirmeniz ve yeteneklerime olan inancınız, sürekli ilham kaynağı oldu. Akademik hedeflerim boyunca bana hep destek olan kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim. Sevgili eşim ve yoldaşım Kenan AL-JAF'ın, sürekli sevgisi, desteği ve inancı, bu süreçteki azmimin arkasındaki güç olmuştur. Araştırmalarımın uzun saatleri boyunca anlayışı ve yaptığı sayısız fedakarlık, bu yolculuk boyunca bana güç verdi. Değerli ilk göz ağrım, oğlum AYLAN, masum gülümsemen ve sınırsız neşen, aile ve akademik hayat arasındaki dengenin önemini hatırlattı. Varlığın, hayatıma büyük mutluluk kattı ve başarıya ulaşmam için motivasyon kaynağı oldu. Aynı zamanda tez çalışmalarım sonunda dünyaya gözlerini açan kızım NİLAY'a, bu tezi ithaf ediyorum. Yardımseverliği ile bana destek olan Dooa AHMED'a sonsuz teşekkür ediyorum. Ayrıca, meslektaşlarım Fatih KURTULUŞ ve Talha ZAFER'e de, destekleri için teşekkür ederim. Son olarak, bu araştırmayı mümkün kılan ve bana Türkiye'de eğitim görme fırsatı veren Türkiye Bursları'na teşekkür ederim.

Israa AL-CHALABI



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. MM'X Bileşiklerinin Özellikleri	2
1.2. Literatür Araştırması	3
1.3. Hipotez	6
2. TEORİ	9
2.1. Süperiletkenliğe Genel Bakış	9
2.1.1. BCS teorisi mekanizması	12
2.1.2. Süperiletkenlik parametrelerinin hesaplanması	13
2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	16
2.2.1. DFT'nin Avantajları ve Dezavantajları	17
2.2.2. Çok cisim problemi	17
2.2.3. Born-Oppenheimer yaklaşımı	18
2.2.4. Hartree ve hartree fock yaklaşımı	19
2.2.5. Thomas-Fermi yaklaşımı	20
2.2.6. Hohenberg-Kohn teoremleri	21
2.2.7. Kohn-Sham teoremi	22
2.3. Değiş-tokuş-korelasyon Fonksiyonelleri	25
2.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	26
2.3.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)	26
2.3.3. Sözde-potansiyel (pseudopotansiyel) metodu	27
2.4. Katılarda Bant Yapısı	29
2.5. Örgü Sabitleri ve Hacim Modülünün Belirlenmesi	31
2.6. Elastik ve Mekanik Hesaplamalar	32
2.7. Thermo-pw kodu ve Elastik Sabitlerin Hesaplanması	35
2.8. Ab initio Örgü Dinamiği Teorisi	41
2.9. Quantum-Espresso Yazılımı	42
3. MoRuP ve WRuP MALZEMELERİ İÇİN HESAPLAMA VE SONUÇLAR	43
3.1. Hesaplama Yöntemi	43
3.2. MoRuP Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri	44
3.2.1. MoRuP malzemesinin yapısal özellikleri	44
3.2.2. MoRuP malzemesinin elektronik özellikleri	48
3.2.3. MoRuP malzemesinin elastik ve mekanik özellikleri	50
3.2.4. MoRuP malzemesinin titreşim ve süperiletkenlik özellikleri	53

3.3. WRuP Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri	57
3.3.1. WRuP malzemesinin yapısal özellikleri	57
3.3.2. WRuP malzemesinin elektronik özellikleri.....	59
3.3.3. WRuP malzemesinin elastik ve mekanik özellikleri.....	60
3.3.4. WRuP malzemesinin titreşim ve süperiletkenlik özellikleri	63
3.4. Sonuç	66
4. TrIrSi (Tr = Ti, Hf ve Zr) MALZEMELERİ İÇİN HESAPLAMA VE SONUÇLAR	698
4.1. Giriş	698
4.2. Hesaplama Yöntemi	69
4.3. HfIrSi Malzemesinin Hesaplama Sonuçları	710
4.3.1. HfIrSi malzemesinin yapısal özellikleri	710
4.3.2. HfIrSi malzemesinin elektronik özellikleri	72
4.3.3. HfIrSi malzemesinin elastik ve mekanik özellikleri	74
4.3.4. HfIrSi malzemesinin titreşim ve süperiletkenlik özellikleri	76
4.4. ZrIrSi Malzemesinin Hesaplama Sonuçları.....	80
4.4.1. ZrIrSi malzemesinin yapısal özellikleri	80
4.4.2. ZrIrSi malzemesinin elektronik özellikleri	81
4.4.3. ZrIrSi malzemesinin elastik ve mekanik özellikleri.....	83
4.4.4. ZrIrSi malzemesinin titreşim ve süperiletkenlik özellikleri	85
4.5. TiIrSi Malzemesinin Hesaplama sonuçları	88
4.5.1. TiIrSi malzemesinin yapısal özellikleri.....	88
4.5.2. TiIrSi malzemesinin elektronik özellikleri.....	90
4.5.3. TiIrSi malzemesinin elastik ve mekanik özellikleri.....	91
4.5.4. TiIrSi malzemesinin titreşim ve süperiletkenlik özellikleri	94
4.6. Sonuç	97
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	99
KAYNAKLAR.....	101
EKLER.....	109
ÖZGEÇMİŞ	111

KISALTMALAR

$\text{\AA}$	: Angström
λ	: Elektron-Fonon Etkileşme Parametresi
BCS	: Bardeen-Cooper-Schrieffer
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
eV	: Elektron-Volt
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
GS	: Geleneksel Süperiletkenlik
GOS	: Geleneksel Olmayan Süperiletkenlik
$\hbar$	: İndirgenmiş Planck Sabiti ($1,054571726 \times 10^{-34}$ j.s)
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
BO	: Born-Oppenheimer
N(E_F)	: Fermi Seviyesi Elektronik Durum Yoğunluğu
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
$\vec{q}$	: Dalga Vektörü
Ry	: Rydberg
Θ_D	: Debye Sıcaklığı
T_c	: Süperiletkenliğe Geçiş Sıcaklığı (Kritik Sıcaklık)
THz	: TeraHertz
DFPT	: Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi
μ^*	: Coulomb İtme Potansiyeli
KS	: Kohn-Sham
k_B	: Boltzmann sabiti
TF	: Thomas-Fermi
$\psi_0(\mathbf{r})$	: Dalga Fonksiyonu



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. MoRuP bileşiği için hesaplanan örgü parametreleri ve iç parametreler hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi (B') değerlerinin önceki deneysel değerlerle kıyaslanması.....	48
Tablo 3.2. Ortorombik MoRuP bileşiği için hesaplanmış elastik sabitler.....	52
Tablo 3.3. MoRuP malzemesi için hesaplanmış izotropik bulk modülü BVRH, Shear modülü GVRH, Young modülü E, B_H/G_H oranı ve Poissons oranı σ 'nın hesaplanan değerleri.....	53
Tablo 3.4. MoRuP için enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama (V_M) elastik dalga hızları ve Debye sıcaklığının (Θ_D) hesaplanan değerleri.	53
Tablo 3.5. MoRuP bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	56
Tablo 3.6. WRuP malzemesi için hesaplanan örgü parametreleri, iç parametreler, hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi (B') değerlerinin daha önceki verilerle kıyaslanması.	58
Tablo 3.7. Ortorombik WRuP bileşiği için hesaplanmış elastik sabitler	61
Tablo 3.8. WRuP malzemesi için hesaplanmış elastik modüller.	61
Tablo 3.9. WRuP için enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama (V_M) elastik dalga hızları ve Debye sıcaklığın (Θ_D) hesaplanan değerleri.	63
Tablo 3.10. WRuP bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	67
Tablo 4.1. HfIrSi malzemesi için hesaplanan örgü parametreleri, iç parametreler, hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi (B') değerlerinin daha önceki verilerle kıyaslanması.	72
Tablo 4.2. Ortorombik HfIrSi bileşiği için hesaplanmış elastik sabitler.....	75
Tablo 4.3. HfIrSi malzemesi için hesaplanmış elastik modüller.....	77
Tablo 4.4. HfIrSi için enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama (V_M) elastik dalga hızları ve Debye sıcaklığın (Θ_D) hesaplanan değerleri.	77
Tablo 4.5. HfIrSi bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	79
Tablo 4.6. ZrIrSi malzemesi için hesaplanan örgü parametreleri, iç parametreler, hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi (B') değerlerinin daha önceki verilerle kıyaslanması.	81
Tablo 4.7. Ortorombik ZrIrSi bileşiği için hesaplanmış elastik sabitler.	83
Tablo 4.8. ZrIrSi malzemesi için hesaplanmış elastik modüller.	84
Tablo 4.9. ZrIrSi için enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama (V_M) elastik dalga hızları ve Debye sıcaklığın (Θ_D) hesaplanan değerleri.	86
Tablo 4.10. ZrIrSi bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	89
Tablo 4.11. TiIrSi malzemesi için hesaplanan örgü parametreleri, iç parametreler, hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi (B') değerlerinin daha önceki verilerle kıyaslanması.	90

Tablo 4.12. Ortorombik TiIrSi bileşiği için hesaplanmış elastik sabitler.....	92
Tablo 4.13. TiIrSi malzemesi için hesaplanmış elastik modüller.....	93
Tablo 4.14. TiIrSi için enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama (V_M) elastik dalga hızları ve Debye sıcaklığın (Θ_D) hesaplanan değerleri.....	95
Tablo 4.15. TiIrSi bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	98



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Süperiletkenlerin teknolojik uygulama alanlarının şematik gösterimi.	12
Şekil 2.2. İki elektron arasında örgü bozulmasından ortaya çıkan çekici etkileşme. 13	
Şekil 2.3. Toplam enerjiyi kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış şeması.	25
Şekil 2.4. Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom. Taralı bölge kor bölgesini göstermektedir.	29
Şekil 2.5. İletkenliklerine göre farklı bant yapısı. a-) Yalıtkan, b-) Yarı iletken c-) İletken.	31
Şekil 3.1 (a) MoRuP malzemesi için kristal yapının gösterimi. ve (b) Mo, Ru ve P atomlarının koordinasyon sayıları.	45
Şekil 3.2. Ortorombik yapı için indirgenmiş Brillouin bölgesinin gösterimi	46
Şekil 3.3. MoRuP için elektronik bant yapı grafiği.	50
Şekil 3.4. MoRuP bileşiği için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu grafiği.	50
Şekil 3.5. Ortorombik Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca MoRuP bileşiği için hesaplanmış fonon dispersiyon eğrileri.	55
Şekil 3.6. MoRuP bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu.	55
Şekil 3.7. MoRuP bileşiği için hesaplanmış Eliashberg spektral fonksiyonunun ($\alpha^2F(\omega)$) (kırmızı çizgiler) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin (λ) (mavi çizgiler) frekansa göre değişim grafiği.	57
Şekil 3.8. WRuP malzemesi için kristal yapının gösterimi.	58
Şekil 3.9. WRuP için elektronik bant yapı grafiği.	59
Şekil 3.10. WRuP bileşiği için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu grafiği.	59
Şekil 3.11. Ortorombik Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca WRuP bileşiği için hesaplanmış fonon dispersiyon eğrileri.	64
Şekil 3.12. WRuP bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu.	64
Şekil 3.13. WRuP bileşiği için hesaplanmış Eliashberg spektral fonksiyonunun ($\alpha^2F(\omega)$) (kırmızı çizgiler) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin (λ) (mavi çizgiler) frekansa göre değişim grafiği.	66
Şekil 4.1. HfIrSi malzemesi için kristal yapının gösterimi.	71
Şekil 4.2. HfIrSi için elektronik bant yapısı grafiği.	74
Şekil 4.3. HfIrSi için elektronik durum yoğunluğu grafiği.	74
Şekil 4.4. Ortorombik Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca HfIrSi bileşiği için hesaplanmış fonon spektrumları.	77
Şekil 4.5. HfIrSi bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu grafikleri.	78

Şekil 4.6. HfIrSi bileşiği için hesaplanmış Eliashberg spektral fonksiyonunun ($\alpha^2F(\omega)$) (kırmızı çizgiler) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin (λ) (mavi çizgiler) frekansa göre değişim grafiği.	79
Şekil 4.7. ZrIrSi için elektronik bant yapısı grafiği.	82
Şekil 4.8. Ortorombik ZrIrSi bileşiği için toplam ve kısmi elektron durum yoğunluğu grafikleri.	82
Şekil 4.9. Ortorombik Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca ZrIrSi bileşiği için hesaplanmış fonon spektrumları.	86
Şekil 4.10. ZrIrSi bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu grafikleri.	86
Şekil 4.11. ZrIrSi bileşiği için hesaplanmış Eliashberg spektral fonksiyonunun ($\alpha^2F(\omega)$) (kırmızı çizgiler) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin (λ) (mavi çizgiler) frekansa göre değişim grafiği.	88
Şekil 4.12. TiIrSi için elektronik bant yapı grafiği.	91
Şekil 4.13. Ortorombik TiIrSi bileşiği için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu.	91
Şekil 4.14. Ortorombik Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca TiIrSi bileşiği için hesaplanmış fonon spektrumları.	95
Şekil 4.15. TiIrSi bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu.	95
Şekil 4.16. TiIrSi bileşikleri için hesaplanmış Eliashberg spektral fonksiyonunun ($\alpha^2F(\omega)$) (kırmızı çizgiler) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin (λ) (mavi çizgiler) frekansa göre değişim grafiği.	97

ÜÇLÜ EŞATOMİK MoRuP, WRuP, HfIrSi, TiIrSi VE ZrIrSi SÜPERİLETKENLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

ÖZET

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), fizik, kimya ve malzeme biliminde yaygın olarak kullanılan çok yönlü ve popüler bir yöntemdir. Malzemelerin elektronik yapısını hesaplamak için kullanılır ve özellikle yeni sentezlenen veya sentezlenmesi muhtemel olan sistemlerin fiziksel özelliklerini araştırmada önemli bir rol oynar. Deneysel çalışmalarda, ortam şartları, maliyet ve zaman gibi kısıtlamalar malzemelerin özelliklerini belirlemeyi zorlaştırır. YFT, bu zorlukların üstesinden gelmek için etkili bir çözüm sunar. Henüz sentezlenmemiş veya sentezlenebilecek malzemelerin fiziksel özelliklerini, deneysel çalışmalara gerek kalmadan tahmin etmeye olanak tanır. Bu sayede, daha az maliyet ve daha kısa sürede çeşitli fiziksel özellikleri belirlemek mümkün hale gelir. Bu tez çalışmasında, MoRuP, WRuP, HfIrSi, ZrIrSi ve TiIrSi bileşiklerinin ortorombik TiNiSi-tipi yapılarında yapısal, elektronik, elastik, mekanik, fonon ve elektron-fonon etkileşim özelliklerini incelemek için yoğunluk fonksiyonel teorisi ile genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı ve düzlem dalgası psödopotansiyel yöntemi kullanılmıştır. Elektronik yapı ve elektron durum yoğunluğu sonuçlarının derinlemesine incelenmesi, çoğunluğu Fermi seviyesine yakın olan elektronik durumların geçiş metallerinin d orbitallerinden kaynaklandığını göstermektedir. Bu gözlem, bu bileşiklerin metalik özelliklerini doğrulamaktadır. Aynı zamanda, ab initio elektronik yapı hesaplamaları, deneysel ve teorik bulguları destekleyen BCS süperiletkenliğini gösterir.

HfIrSi, ZrIrSi ve TiIrSi gibi izo-yapılı düzenlemelere sahip malzemelerin temel elektronik yapılarının benzer olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle, ZrIrSi ve izo-yapılı malzemelerdeki süperiletkenlik özelliklerinin geleneksel BCS mantığı çerçevesinde iyi anlaşılabilirliği düşünülmektedir. Bununla birlikte, bu malzemelerin elektronik yapıları birbirine benzer olsa da, fonon yapıları farklıdır. Bu çalışmada, bu ilginç malzemelerin elastik modülleri ilk kez hesaplanmış ve tüm ortorombik bileşiklerin mekanik olarak kararlı ve esnek oldukları görülmüştür. Elastik sabitlerin ve modüllerin incelenmesi, bu malzemelerin mekanik dayanıklılığını ve performansını anlamamıza değerli bir katkı sağlar.

Tüm bileşiklerin fonon dağılım spektrumu sadece pozitif frekansları içerir, bu da onların basit ortorombik TiNiSi-tipi kristal yapısında dinamik olarak kararlı olduklarını gösterir. Ortorombik MoRuP ve WRuP'nin süperiletkenliği, Mo 4d ve W 5d elektronlarının Mo-W bağlantılı örgü titreşimleriyle etkileşimine dayanmaktadır. MoRuP için elektron-fonon etkileşim parametresi 0.98 ve WRuP için ise 0.68 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, bu ortorombik bileşiklerin güçlü geleneksel BCS-tipi süperiletkenlere ait olduğunu göstermektedir. Ayrıca, elektron-fonon etkileşimi hesaplamaları sonucunda HfIrSi için ortalama λ değeri 0.59, ZrIrSi için 0.53 ve TiIrSi için 0.49 olarak bulunmuştur. Bu da tüm bileşiklerin, fononlardan kaynaklanan süperiletkenlik sergilediğini göstermektedir. Bu sonuçlar, tüm bu malzemelerin

geleneksel BCS-tipi süperiletkenlere ait olduğunu işaret etmektedir. Son olarak, MoRuP için süperiletken geçiş sıcaklığı değeri 16.5 K, WRuP için 5.68 K, HfIrSi için 2.7 K, ZrIrSi için 2K ve TiIrSi için 1.63 K olarak hesaplanmıştır ve bunlar deneysel olarak belirlenen sırasıyla 15.5 K, 5.5 K, 3.5 K, 2.04 K ve 1.4 K değerleriyle iyi bir uyum içindedir. Bu değerler, bu malzemelerin potansiyel uygulamalarını ve süperiletkenlik özelliklerini anlamak açısından önemlidir. Ayrıca, bu çalışma deneysel çalışan bilim insanlarına öngörü sağlayacak ve mühendisler için yol gösterici olarak değerli bir katkı sunacaktır. Bu malzemelerin çeşitli alanlardaki kullanımı ve tasarımı açısından da önemli bilgiler sağlamaktadır.



THEORETICAL INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF TERNARY ATOMIC SUPERCONDUCTORS MoRuP, WRuP, HfIrSi, TiIrSi, AND ZrIrSi"

SUMMARY

Density Functional Theory (DFT) is a versatile and widely used method in physics, chemistry, and materials science. It is employed to calculate the electronic structure of materials and plays a significant role in investigating the physical properties of newly synthesized or potentially synthesizable systems. Experimental studies often face constraints such as ambient conditions, cost, and time, making it challenging to determine the properties of materials. DFT provides an effective solution to overcome these challenges. It allows predicting the physical properties of materials that have not yet been synthesized or could be synthesized, without the need for experimental investigations. This enables the determination of various physical properties in a cost-effective and shorter time frame. In this thesis, I utilized the density functional theory's generalized gradient approximation and the plane-wave pseudopotential method to investigate the structural, electronic, elastic, mechanical, phonon, and electron-phonon interaction properties of (MoRuP, WRuP, HfIrSi, ZrIrSi, and TiIrSi) compounds in their orthorhombic TiNiSi-type structures. An in-depth examination of the electronic structure and electron density of states provides a critical evaluation, indicating that the majority of electronic states near the Fermi level originate from the d-states of transition metals.

This observation confirms the metallic characteristics exhibited by these compounds. In the first part of this work, the structural, electronic, elastic, mechanical, phonon and electron-phonon interaction properties of orthorhombic MoRuP and WRuP have been analysed by using the generalised gradient approximation of the density functional theory and the plane-wave pseudopotential method. An examination of elastic constants and elastic moduli indicates that the orthorhombic MoRuP and WRuP are mechanically stable and ductile. A critical assessment of electronic structure and electronic density of states implies that the electronic states in the vicinity of the Fermi level are mostly composed of the 4d states of the molybdenum and wolfram atoms in MoRuP and WRuP. A comparison of Eliashberg spectral function with electronic and phonon density of states reveals that the mechanism behind the superconductivity for the orthorhombic MoRuP and WRuP are the coupling of Mo 4d electrons with Mo-related lattice vibrations and W 5d electrons with W-related lattice vibrations. The integration of Eliashberg spectral function gives the electron-phonon coupling parameter of MoRuP to be 0.98 and WRuP to be 0.68, implying that the orthorhombic MoRuP and WRuP belongs to the conventional BCS type superconductors with strong coupling. Finally, the value of superconducting transition temperature for MoRuP amounts to 16.5 K and for WRuP amounts to 5.68 K, harmonising with the experimental value of 15.5 K and 5.5 K. In the second part of this work, we conducted ab initio electronic structure calculations, revealing BCS superconductivity, which aligns with both experimental and theoretical findings.

The fundamental electronic structures of materials with iso-structural arrangements, such as HfIrSi, ZrIrSi, and TiIrSi, were found to be identical. This observation leads us to conclude that understanding superconductivity in ZrIrSi and similar iso-structural materials can be effectively achieved within the traditional BCS framework. Despite the similarity in their electronic structures, it's worth noting that these materials exhibit differences in their phonon structures. This study also marked the first-time computation of elastic moduli for these intriguing compounds, confirming their mechanical stability and ductility. The investigation into elastic constants and moduli yields valuable insights into the mechanical resilience and overall performance of these materials. The phonon dispersion spectrum of all compounds exhibits only positive frequencies at any wave vector, signifying their dynamical stability within the simple orthorhombic TiNiSi-type crystal structure. Upon analyzing the Eliashberg spectral function alongside the electronic and phonon density of states, we uncovered that the superconductivity mechanism in orthorhombic HfIrSi, ZrIrSi, and TiIrSi arises from the interaction between Hf 5d, Zr 4d, and Ti 3d electrons with the Ir atoms. Furthermore, the calculations of electron-phonon interaction yielded an average λ value of 0.59 for HfIrSi, 0.53 for ZrIrSi, and 0.49 for TiIrSi. These findings suggest that all compounds exhibit superconductivity through phonon-mediated interactions with weak coupling, placing them within the category of conventional BCS-type superconductors. Finally, we determined the superconducting transition temperature values as follows: 2.7 K for HfIrSi, 2 K for ZrIrSi, and 1.63 K for TiIrSi. These calculated values closely align with experimentally determined values of 3.5 K, 2.04 K, and 1.4 K, respectively. These transition temperature values play a crucial role in comprehending the potential practical applications and superconducting properties of these materials. This study employs Density Functional Theory (DFT) to comprehensively investigate a set of compounds, namely MoRuP, WRuP, HfIrSi, ZrIrSi, and TiIrSi. The research not only serves as a theoretical exploration but also has practical implications. The first noteworthy finding is the confirmation of metallic characteristics in these compounds. This knowledge is essential as it underpins various electronic and structural properties that influence their utility in practical applications. One of the central discoveries is the presence of BCS superconductivity in these materials.

This phenomenon has far-reaching implications for their potential applications, especially in the field of advanced electronics and energy transmission. The fact that this theoretical prediction aligns with experimental observations underscores the reliability of the findings. The study also delves into the mechanical aspects of these compounds. By calculating elastic moduli and investigating elastic constants, it demonstrates that these materials exhibit mechanical stability and ductility. This information is invaluable for engineers and material scientists who aim to incorporate these substances into various designs. Further insight comes from the analysis of phonon dispersion spectra, which unequivocally indicates dynamical stability in these compounds. This feature is crucial, as it ensures that the materials retain their structural integrity under various conditions, bolstering their suitability for real-world applications. Moreover, the investigation explores the electron-phonon coupling parameters. This analysis reveals strong coupling for MoRuP and WRuP, while HfIrSi, ZrIrSi, and TiIrSi exhibit weak coupling. These insights into the strength of electron-phonon interactions provide valuable information for understanding the underlying mechanisms of superconductivity in these materials. The study concludes by determining superconducting transition temperatures. These calculated values closely align with experimental measurements, reinforcing the study's credibility and

applicability. Knowledge of transition temperatures is of utmost importance as it dictates the conditions under which superconductivity can be effectively harnessed for practical purposes. In summary, this study represents a comprehensive exploration of the superconductivity and mechanical properties of MoRuP, WRuP, HfIrSi, ZrIrSi, and TiIrSi. Its findings contribute significantly to our understanding of these materials and their potential applications in a variety of domains.



1. GİRİŞ

Katılar, akıma karşı gösterdikleri özdirenç ve enerji bantlarının göstermiş olduğu tepkilere göre iletken, yarı iletken ve yalıtkan olmak üzere üç kısma ayrılmaktadır. Günümüzde kullandığımız tüm iletkenlerin bir direnci vardır. İletkenlerin, üzerinden geçen enerjiye direnç uygulaması, enerjinin kalitesini düşürmektedir. Ancak bazı metaller ve onların bazı bileşikleri yeteri kadar düşük sıcaklıklara soğutulduğu zaman akıma karşı direnç göstermezler. Bu durumda imdadımıza süperiletkenler yetişmektedir. Yani süperiletkenler, üzerlerinden geçen enerjiye sıfır (0) direnç uygulayan maddeler olarak tanımlanabilir. Elektrik akımına karşı direnci olmayan malzemeler olan süperiletkenler, bilimsel keşfin son büyük cephelerinden biridir. Hollandalı fizikçi Heike Kamerling Onnes 1911 yılında metalik cıvayı sıvı helyum ortamında 4.2 K civarına kadar soğutmuş ve bu sıcaklık yakınlarında cıvanın akıma karşı direnç göstermediğini gözlemlemiştir [1]. Yani cıva bu sıcaklıkta süperiletken duruma geçmiştir. Bu keşiften sonar bilim insanları çalışmalarını bu alanda yoğunlaştırmışlardır. Onnes çok düşük sıcaklıklarda yani mutlak sıfır sıcaklığının sadece birkaç derece üzerindeki sıcaklıklarda çalışmaya öncülük etmiştir. Kendinden önceki herkesten çok daha düşük sıcaklıklara ulaşmayı başarmış ve böylece bilim için yeni bir alan açmıştır. Kamerlingh Onnes tarafından keşfedilmiş olan bu süperiletkenlik olayı sadece bilimsel açıdan değil teknolojik açıdan da çok önemlidir. Çünkü direnci olmayan elektrik kabloları ile akım kayıpsız olarak istenilen her yere taşınabilir. Ayrıca süperiletkenler ısı yaymadığı için daha küçük hacme sahip hızlı çalışabilen devreler yapılabilir. Bu olay telefon, bilgisayar, televizyon gibi teknolojik cihazların geliştirilmesinde önemli bir rol oynayabilir. Örneğin dünyanın en hızlı süper bilgisayarlarından birisi (Tanhe-2) Çin’li bilimadamları tarafından süperiletken malzeme kullanılarak üretilmiştir [1].

Süperiletkenler kritik sıcaklığın altına soğutulduklarında manyetik alanı dışarı atarlar ve manyetik alanın içlerine girmesine izin vermezler. Süperiletkenlerdeki bu fenomene Meissner etkisi denir bu da süperiletkenlerin gösterilmesi en kolay ve aynı zamanda en göz kamaştırıcı özelliklerinden birisidir [2]. Bu olay 1933 yılında Alman fizikçiler Walther Meissner ve Robert Ochsenfeld tarafından keşfedilmiştir.

Meissner etkisinden faydalanılarak tasarlanan Maglev trenleri Japonya'da gerçekleştirilen deneme sürüşünde 603 km/h hıza ulaşmıştır. Ayrıca süperiletkenlerin önemli özelliklerinden faydalanılarak günlük hayatta kullanılan birçok cihaz tasarlanmıştır. Bu cihazlara manyetik rezonans görüntüleme (MRI) mıknatısları, nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, süperiletken kuantum girişim cihazı (SQUID) manyetometresi gibi kimyasal analitik cihazlar, motorlar, gemi iticileri ve soğutucu mıknatıslar örnek olarak verilebilir. Bu keşiflerden sonra süperiletkenliğin mekanizması ve yeni süperiletken malzeme bulmak için yapılan çalışmalar hızlanmıştır. Bu çalışmaların sonucunda yüzlerce süperiletkenlik gösteren malzeme keşfedilmiştir.

1957'de BCS teorisi, fizikte süperiletkenliğin ilk kuantum mekaniksel teorisi olarak, süperiletken malzemelerin davranışını açıklamak için Amerikalı fizikçiler John Bardeen, Leon N. Cooper ve John R. Schrieffer [3] (soyadlarının baş harfleri BCS olarak adlandırılır) tarafından ortaya konulmuştur. Bu teoriye göre süperiletkenlik "Cooper Çifti" adı verilmiş olan Fermi seviyesi civarında çiftlenmiş serbest elektronlar tarafından oluşturulmaktadır. Elektron çiftlerinden oluşan bir akımın düşük sıcaklıklarda bazı malzemelerde direnç göstermeden akması olguyu açıklar. Teoriye göre tek bir negatif yüklü elektron süperiletkendeki atomların örgüsünü hafifçe bozduğunda ve ona doğru küçük bir pozitif yük fazlası çektiğinde, ikinci bir elektron da bu pozitif yük fazlalığı tarafından çekilir. Böylece iki elektron birlikte hareket ediyormuş gibi davranır. Elektronları bir Cooper çifti olarak bağlayan bu zayıf dolaylı çekimdir ve sanal bir fonon alışverişi ile bağlı elektronların olduğu öngörüsünde bulunulmuştur. BCS teorisine göre süperiletkenlik olayı elektron-fonon etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır. BCS teorisi, 30-40K sıcaklığının altında süperiletken olan malzemeler için geçerlidir. BCS teorisi ile açıklanabilen süperiletkenlik durumlarına Geleneksel Süperiletkenlik (GS) buna karşılık, açıklanamayan durumlara ise Geleneksel Olmayan Süperiletkenlik (GOS) adı verilmektedir.

1.1. MM'X Bileşiklerinin Özellikleri

Eş atomlu ara-metal MM'X (M= elektron-fakir geçiş metali, M'= elektron-zengin geçiş metali, X= P, As, Si veya Ge) bileşikleri sahip oldukları ilginç yapısal [4-10] ve manyetik [11-18] özellikleri nedeniyle günümüze kadar pek çok bilimsel çalışmaya

konu olmuşlardır. Bu bileşikler daha çok ilginç yapısal, manyetik özellikleri nedeniyle araştırılmaktadır. Bileşiklerin yapısı, geçiş metalinin büyüklüğüne ve elektron sayısına bağlı olarak ortorombik TiNiSi-tipi [4] veya hekzagonal ZrNiAl-tipi olabilmektedir [5]. Ortorombik fazdaki katmanlar [5], M, M' ve X atomlarından oluşurken hekzagonal fazdaki katmanlar [16] ya M ve X ya da M' ve X atomlarından oluşur. Her iki faz da süperiletkenlik özellikleri gösterir ve bu nedenle bileşiklerin kullanımı büyük önem taşır. MM'X bileşiklerinin hekzagonal ZrNiAl tipi [16–21] ve ortorombik TiNiSi tipi [19, 20–25] yapısal ve manyetik özellikleri [16–21] son 50 yılda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu bileşiklerin ilginç özellikleri ve özellikle süperiletkenlik özellikleri potansiyel birçok uygulama alanına sahiptirler. Çeşitli hekzagonal ve ortorombik yapıdaki bileşikler geçiş metalinin büyüklüğüne ve elektron sayısına bağlı olarak farklı yapısal fazlara sahiptir ve süperiletkenlik özellikleri de bu yapısal farklılıklara bağlıdır. ZrRuP bileşikler, hekzagonal ve ortorombik yapılarında mevcuttur ve en önemli MM'X bileşiklerinden biridir. Yüksek basınç ve sıcaklık altında (3,5 GPa ve 1100 °C), ZrRuP ortorombik fazdan hekzagonal faza geçer. Hekzagonal yapıda, en yüksek süperiletken geçiş sıcaklığı yaklaşık 13 K'dir, ortorombik yapıda ise bu değer 4 K civarındadır [26]. Bu yapısal farklılıklar, süperiletken özelliklerinin incelenmesi açısından önemlidir ve bu nedenle ZrRuP bileşikler gibi diğer MM'X bileşiklerinin yapısal ve manyetik özellikleri daha fazla araştırılmalıdır. Bu nedenle bu tez kapsamında ortorombik TiNiSi-tipi yapıdaki MoRuP, WRuP, TiIrSi, HfIrSi ve ZrIrSi bileşikler detaylı bir şekilde incelenecektir.

1.2. Literatür Araştırması

Son zamanlarda MM'X bileşikler çok sayıda çalışmaya konu olmuştur [32,33,34,35,36,42,46,47,48,49]. Bu tür bir çalışmada Bağcı ve arkadaşları h-ZrRuP ve o-ZrRuP'nin yapısal, elektronik, mekanik, titreşimsel ve elektron-fonon etkileşim özelliklerini genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı GGA ile yoğunluk fonksiyonel teorisini DFT kullanarak araştırmışlardır [27]. Bu çalışmada hekzagonal yapıdaki elektron-fonon etkileşimi ortorombik ZrRuP'dekinden önemli ölçüde daha güçlü olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada h-ZrRuP ve o-ZrRuP T_c değerleri sırasıyla 12.49 K ve 3.89 K olarak bulunmuştur. Bu değerler 12.93 K ve 3.82 K deneysel değerlerine çok yakındır [19]. Shirotani ve çalışma arkadaşları [28] MoRuP'nin TiNiSi tipi kristal yapısının yaklaşık 16 K'de süperiletkene dönüştüğünü

göstermişlerdir. Wong ve arkadaşları MoRuP'nin ve WRuP'nin kristal yapısının ortorombik Co₂P tipi olduğunu bulmuştur [29]. Bu bileşikler için wolfram atomu molibden atomu ile değiştirildiğinde T_c değeri 5'ten 15.5 K'ye yükselmektedir [29]. MoRuP'nin elektronik özellikleri ise yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı yerel yoğunluk yaklaşımıyla araştırılmıştır [30]. Bu teorik çalışmaya göre $N(E_F)$ 'nin değeri 5.520 Durum/eV'dir ve bu değer T_c değerinin yüksek olması için oldukça düşüktür. MoRuP üzerine ikinci elektronik yapı hesaplaması yine yerel yoğunluk yaklaşımı ile yapılmıştır [31]. Hase tarafından yapılan bu çalışmada durum yoğunluğu 10.08 Durum/eV'lik olarak rapor edildirmiştir. MoRuP'nin elektronik özellikleri hakkında iki teorik hesaplama [30,31] gerçekleştirilmiş olmasına rağmen fonon özellikleri ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır ve bu tez kapsamında ilk kez yapılmıştır [103]. Süperiletken özelliklerin daha iyi açıklanması örneğin süperiletken geçiş sıcaklığının doğrudan hesaplanması kesinlikle örgü dinamiği ve elektron-fonon etkileşimi üzerine hesaplamalar yapılmasına ihtiyaç duyar. Böylece, bu tez kapsamında MoRuP için yapılan çalışma ile eksiklik giderilmiştir. Ayrıca, h-ZrRuSi yapısının h-ZrRuP'dan bir değerlik elektronu daha az olduğu için bu iki bileşiğin elektronik yapısının benzer olduğu görülmüştür [36]. 1998 yılında, Shirotni ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışma sonucunda [36], MRhSi (M =Ti, Zr ve Hf) için kristal yapı ile süperiletkenlik arasındaki ilişki tartışılmıştır. Shirotni, yüksek basınç ve sıcaklıklarda (5~6 GPa) çeşitli üçlü metal bileşikler hazırlamıştır. Süperiletken geçiş sıcaklıkları MRhSi'de (M= Ti, Zr ve Hf) sırasıyla 5.1, 10.3 ve 2.3 K'dir. ZrRhSi, Co₂P tipi yapıya sahip birçok bileşik arasında en yüksek T_c'ye sahiptir. Bu sonuç ortorombik yapıya sahip MM'X bileşiklerinin çalışılmasına bir motivasyon oluşturmıştır. Bu çalışmalar, yeni bir yüksek T_c süperiletkenlerinin elde edilebilmesi için ortorombik yapıya sahip TrTr'X bileşiklerinin araştırılmasını teşvik etmiştir. Ching ve arkadaşları tarafından 2003 yılında yazılan başka bir teorik makalede, h-ZrRuP ve o-ZrRuP için benzer sonuçlar elde edilmiştir [30]. Aynı makalede, o-MoRuP ve o-ZrRuP'nin Fermi seviyesinde daha yüksek bir yoğunluk durumuna (DOS) sahip olduğu ve dolayısıyla daha yüksek T_c'ye sahip olduğu gösterilmiştir. Bu sistemlerde, Mo 4d orbitalleri elektronik durum yoğunluğunun oluşmasında önemli bir rol oynamaktadır. Ching ve arkadaşları, lineer kombinasyon yöntemini (OLCAO) kullanarak o-MoRuP ve o-ZrRuP'nin elektronik özelliklerini de hesaplamışlardır. Barz ve çalışma arkadaşları 1980 yılında [26], MRuP ve MOsP'nin (M=Ti, Zr ve Hf) hexagonal yapıları için örgü parametreleri ve

süperiletken geçiş sıcaklıklarını (T_c) incelenmiş ve ZrRuP için maksimum geçiş sıcaklığı 13 K olarak elde edilmiştir. Aynı çalışmada HfRuP'nin T_c değeri 12.7 K olarak bulunmuştur. MRuP bileşikleri için elde edilen nispeten yüksek T_c değerleri nedeniyle, bu bileşiklerin süperiletkenlik özelliklerine olan ilgi artmıştır. Üst kritik alan H_{c2} hegzagonal HfRuP için 14 K, h-ZrRuP için 16 K olarak ölçülmüştür. ZrRuP bileşiğinin yüksek süperiletkenlik sıcaklığın sebebi muhtemelen Fermi enerjisi seviyesindeki elektronik durum yoğunluğunun artmasıdır. 2011 yılında Harmening ve arkadaşları [37], ScRuSi için nükleer manyetik rezonans (NMR) teknikleri kullanarak ortorombik Co₂P tipi fazda kristalleştirdiğini bildirdilmişlerdir. 2016 yılında [38] Bin-Bin ve çalışma arkadaşları tarafından hazırlanan numuneler, toz X-ışını kırınım analizi ile ortorombik Co₂P tipi o-ScRuSi yapıda elde edilmiştir. Elektriksel direnç ölçümü, o-ScRuSi'nin 3.1 K sıcaklığının altında süperiletken olduğunu göstermiştir. 2016 yılında, N. Kase ve meslektaşları [24], yeni süperiletkenler keşfetmek için iridyum (Ir) bileşiklerine odaklanarak yeni bir süperiletken olan TiIrSi'yi ($T_c = 1.4$ K) keşfetmişlerdir. Bu çalışmada, TrIrSi (Tr = Ti, Zr ve Hf) için elektron-fonon etkileşme sabitleri sırasıyla, 0.441, 0.464 ve 0.545 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, TrIrSi bileşiklerinin T_c değerleri λ ile doğru orantılı, $N(E_F)$ ile ters orantılı olarak bulunmuştur. TrIrSi (Tr = Ti, Zr ve Hf) bileşikleri bu çalışmada II-tip süperiletkenler olarak tanımlanmıştır. Aynı çalışmada, o-HfIrSi'nin T_c değeri 3.4 K olarak bulunmuştur ve süperiletkenliğinin oluşumunda 5d orbitallerinin önemli olduğu ortaya konmuştur. 1985 yılında üçlü iridyum silisyum bileşiklerinin TrIrSi (Tr = Y, Ti, Zr ve Hf) ortorombik kristal yapıları ve atomlar arası uzaklıkları, X-ışını kırınım yöntemi kullanılarak elde edilmiştir [22]. Bu yapılarda gözlemlenen geçiş sıcaklıkları (T_c) değerleri ZrIrSi ve HfIrSi için sırasıyla, 2.04 K ve 3.50 K olarak bulunmuştur. Üçlü silisyum bileşiklerinin [31] TiNiSi tipi yapılarında süperiletkenlik oluşumu ZrNiAl tipi yapılarından daha iyidir. Silisyum yerine germanyum koyulmasında elde edilen üçlü bileşiklerin T_c değerinin yükseldiği gözlenmiştir: ZrIrSi ($T_c = 2.04$ K), ZrIrGe ($T_c = 2.75$ K) ve HfIrSi ($T_c = 3.50$ K), HfIrGe ($T_c = 4.98$ K) [40]. K. Panda ve ekibi, 2019 yılında yaptıkları çalışmada [41], o-ZrIrSi'nin T_c değerinin 1.7 K olduğunu direnç ölçümleriyle göstermişlerdir. Bu çalışmadaki Ab initio elektronik yapı hesaplamalarına göre, Fermi seviyesine yakın bantların oluşturduğu durum yoğunluğuna büyük katkı Z atomunun 4d orbitallerinden ve daha az ağırlıklı katkı ise Ir atomunun 5d orbitallerinden gelmektedir. Bu sonuçlar, geleneksel BCS teorisiyle ZrIrSi'deki süperiletkenliği ve izoyapısal malzemelerde

(TiIrSi ve HfIrSi gibi) gözlemlenen süperiletkenliği açıklamaktadır. Bazı bileşiklerde Ir'in varlığı, güçlü bir spin-yörünge çiftlenimi etkisi ile birleştiğinden 5d orbitalleri önem kazanmaktadır. 2020 yılında A. Bhattacharyya ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada [42], 5d elektronlu metallerin güçlü spin-yörünge çiftlenimi (SOC) göstermeleri nedeniyle üçlü eş atomlu yapılarda bulunan bileşiklerin süperiletkenlik özellikleri bu etki ile incelenmiştir. Bu çalışmada, süperiletkenliğin büyük atomik yarıçaplarından kaynaklanan geçiş metallerinden değil, SOC etkileşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Burada süperiletkenlik geçiş sıcaklığı 3.6 K olarak gözlenmiştir. Bu bileşiklerden bazı Ir atomu içerenlerin Tc değerleri, Li₂IrSi₃ için 4.2 K [43,44] ve IrGe için 4.7 K olarak hesaplanmıştır [45]. Bu araştırmanın teorik kısmında, Hf ve Ir atomları arasındaki güçlü hibritleşme ve kısmi durum yoğunluklarının etkisi incelenmiştir.

Sonuç olarak, literatür araştırmaları göstermiştir ki, son elli yılda MM'X tipi süperiletkenler üzerine önemli çalışmalar yapılmıştır ve bu konu güncelliğini korumaktadır. Ancak yapılan teorik çalışmaların çoğunda, elektron-fonon etkileşimleri hesaba katılmamıştır. BCS teorisine göre, süperiletkenliğe yol açan Cooper çiftleri elektron-fonon etkileşimi sonucunda oluşur. Bu sebeble, bu malzemelerde süperiletkenliğin kaynağını belirlemek için elektronik, fonon ve elektron-fonon etkileşimi hesaplamaları birlikte yapılmalıdır. Bu nedenle bu tezin temel amacı, ortorombik TiNiSi-tipi yapıdaki MoRuP, WRuP, TiIrSi, HfIrSi ve ZrIrSi bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, mekanik, fonon ve elektron-fonon etkileşimi özelliklerini hesaplamak ve süperiletkenliğe geçiş sıcaklıklarındaki farkın nedenini açıklamaktır. Böylece, süperiletkenlik özellikleri açısından bu bileşiklerin farklılıkları ve benzerlikleri belirlenebilir. Yaptığımız literatür araştırmasında, tez kapsamında incelenen materyallerin elastik ve mekanik özellikleri üzerine ne teorik ne de deneysel olarak hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu da tezin özgün değerine önemli katkı yapmaktadır. Elastik ve mekanik özellikler, malzemelerin fiziksel davranışlarını anlamak için önemlidir ve malzemelerin kullanım alanları hakkında bilgi sağlayabilir.

1.3. Hipotez

Bu çalışmada, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak [50,51], ortorombik yapıda bulunan (MoRuP, WRuP,

TiIrSi, HfIrSi ve ZrIrSi) bileşiklerin yapısal ve elektronik bant yapıları analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Ayrıca, elastik ve mekanik özellikleri de incelenmiş ve bu özelliklerin hesaplanması için gerilme-gerinim yöntemi [52] ve Voigt-Reuss-Hill (VHR) yaklaşımı [53-55] kullanılmıştır. İkinci derece elastik sabitlerin değerleri hesaplanarak bulk modülü (B), shear modülü (G), Young modülü (E) ve Poisson oranı (σ) gibi elastik modülleri hesaplanmıştır.

Bu çalışmada, MoRuP, WRuP, TiIrSi, HfIrSi ve ZrIrSi bileşiklerinin süperiletkenlik geçiş sıcaklıklarını hesaplamak için bir yoğunluk fonksiyonel teorisi yöntem kullanılmıştır. İlk adımda, her bir bileşik için yapısal ve elektronik özellikler kullanılarak fonon özellikleri hesaplanmıştır. Ardından, doğrusal tepki yaklaşımı ve Migdal-Eliashberg yaklaşımı kullanılarak elektron-fonon etkileşim matris elemanları hesaplanmıştır [56,57,59]. Bu matris elemanları kullanılarak, malzemeler için ortalama elektron-fonon etkileşme parametresi ve fonon frekansı belirlenmiştir. Tezin temel amacı, çalışılan süperiletkenlerde süperiletkenliğin kaynağını belirlemektir, yani bir süperiletken keşfetmek değil, kaynağını anlamaktır. Bu nedenle, tezde elde edilen fonon sonuçları ve elektron-fonon matris elemanları kullanılarak Fermi seviyesindeki elektronik durum yoğunluğu $N(E_F)$, Eliashberg spektral fonksiyonlu $\alpha^2F(\omega)$, elektron-fonon etkileşme parametresi λ ve fonon frekansının logaritmik ortalaması gibi süperiletkenlik parametreleri hesaplanmıştır. Bu parametreleri kullanarak Allen-Dynes modifiyeli McMillan formülü kullanılarak süperiletkenlik geçiş sıcaklığı T_c belirlenmiştir [58,68]. Sonuç olarak, çalışılan süperiletken bileşikler için elde edilen süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları (T_c), mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu yöntem, süperiletkenliğin kaynağına dair değerli bilgiler sağlamaktadır. Bu tez beş bölümden oluşmaktadır: Giriş Bölümü: Tezin genel bir tanıtımını içermektedir. Tezin ikinci bölümünde hesaplama teorik yöntemleri bölümü: Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve Quantum-Espresso simülasyon paketi gibi hesaplama teorik yöntemleri kullanılarak süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanması hakkında bilgi vermektedir. Üçüncü bölümde TiNiSi tipi yapıda yapılan hesaplamaların sonuçlarını tartışmaktadır. Dördüncü bölümde TrIrSi bileşikleri için yapılan hesaplamaların sonuçlarını tartışmaktadır. Ve son bölümde ise elde edilen sonuçlar yorumlanarak tartışılmıştır.



2. TEORİ

2.1. Süperiletkenliğe Genel Bakış

Giriş kısmında da belirttiğimiz gibi süperiletkenlik 1908 yılında Hollandalı fizikçi Heike Kamerlingh Onnes'in kaynama sıcaklığı 4.2 K olan helyumu sıvılaştırması ile başlamıştır. 1911'de, Onnes ve yardımcısı metallerin düşük sıcaklık dirençlerini incelerken süperiletkenlik olayının keşfettiler. Süperiletkenlik, fiziksel olarak normal iletkenlerden farklı olan bir madde fazıdır [1]. Bir süperiletkende, kritik sıcaklıkta, elektronlar bir termodinamik faz geçişi yapar. Bu geçiş fiziksel özelliklerde ani bir değişim eşlik eder. En önemlisi direnç sıfıra düşer. Normal bir metalde direnç, elektronlar ve kristal ortam arasındaki çarpışmalardan kaynaklanır. Süperiletkenlerde, çekici bir etkileşim olan eşleştirme mekanizması vardır. Bu mekanizma, elektronların çiftler halinde hareket etmelerine ve süperiletkenliğe yol açar. Süperiletkenliğin diğer bir önemli özelliği ise Meissner etkisidir. Bu etki, W. Hans Meissner ve Robert Ochsenfold tarafından 1933 yılında süperiletkenlerin manyetik özelliklerinin incelenmesiyle keşfedilmiştir. Meissner etkisi, kritik sıcaklığın altında süperiletkenlerin mükemmel bir diyamanyetizma sergileyerek uygulanan tüm dış manyetik alanı dışlamasına neden olur [2]. Ayrıca, bu malzemelerin, kritik H_c (kritik manyetik alan) değerlerinden daha büyük manyetik alanlarda süperiletkenlik özelliklerini kaybettikleri bulunmuştur. Meissner etkisi, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının altında meydana gelirken, bu etkinin direncin kaybolması ile bir ilgisi olmadığı ortaya çıkmıştır. Bir süperiletken içinde gözlemlenen direnç kaybı ve mükemmel diyamanyetizma fenomenleri, birbirlerinden bağımsız iki olay olarak gözlemlenmiştir. Bu durum, süperiletkenliğin nedeninin açıklanması zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır. Süperiletkenliğin asıl kaynağı ve kökeni, John Bardeen, Leon N. Cooper ve J. Robert Schrieffer tarafından 1957 yılında geliştirilen BCS teorisi ile ilk kez açıklanmıştır. Bu teori, önceki tüm teorileri içeren ve son zamanlarda açıklanan süperiletkenlik tanımı gelişmelerini de kapsamaktadır [3,60-62].

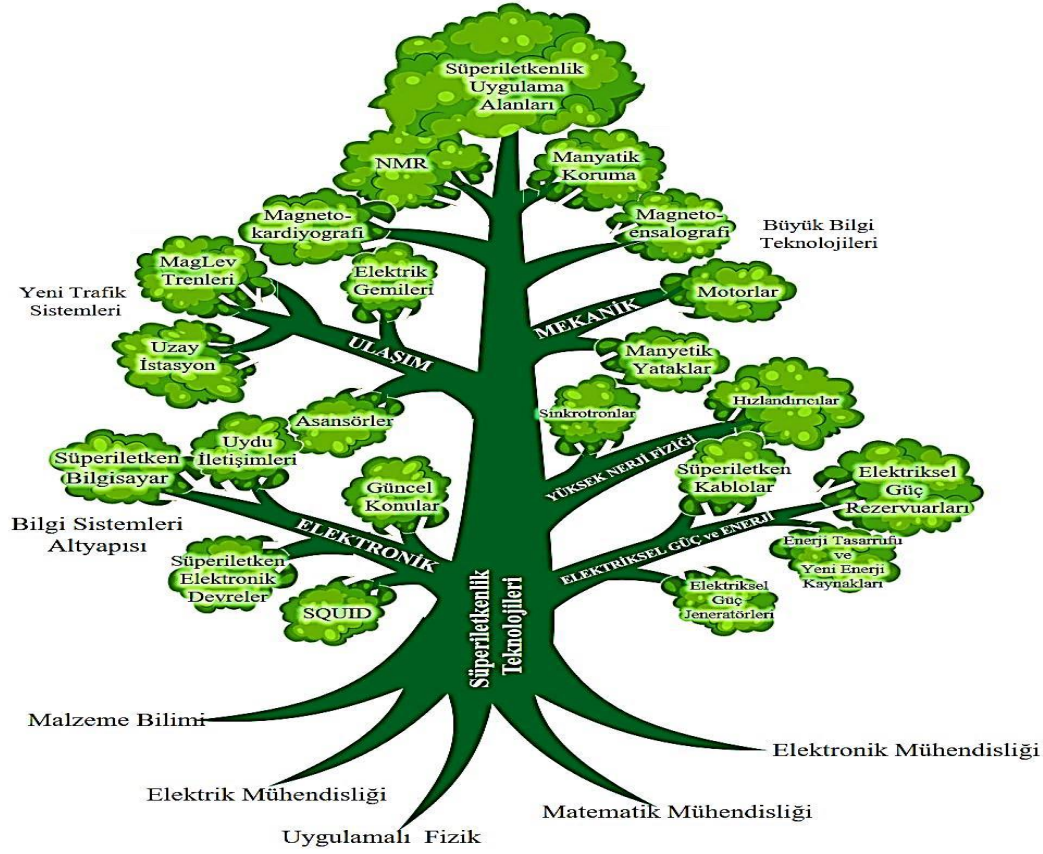
BCS teorisinin özü, bir süperiletken çiftindeki elektronların bir kristalde doğal olarak bulunan fononlar (örgü titreşimleri) nedeniyle zayıf çekici etkileşimidir. Elektronlar fermiyon olduklarından, çiftleştiklerinde kısıtlanmayan bozonlar oluştururlar. Pauli dışarlama ilkesi tarafından ve böylece hepsi tek bir kuantum durumuna yoğunlaşarak (aynı enerji durumu). Bose-Einstein yoğunlaşması adlı yoğunlaşmayı oluştururlar. Yani iki elektron arasında “Cooper Çiftleri” olarak bilinen bağlı bir halin oluşmasıdır. BCS teorisi, süperiletkenliğin ilk kuantum mekaniksel tanımı durum oluştur bireysel parçacık açısından süperiletkenliğin tam bir açıklamasına izin verirdir. Bu teorisinin ana teması, aralarında bir tür çekici etkileşme bulunan iki elektronun Cooper Çiftleri olarak bilinen bağlı durumlar oluşturmasıdır. Bu Cooper çiftleri eşit fakat zıt momentum ve spine sahip iki elektrondan oluşmaktadır. Elektronlar zıt momentum ve spine sahip oldukları zaman bağlanma enerjileri en büyük değerini almaktadır. Elektronlar arasındaki bu çekim etkileşmesi, taban durumunu (süperiletken) üst (normal) durumdan ayıran bir enerji aralığı oluşturur. Bu enerji aralığı fermi enerji düzeyine yerleşmiştir [3]. Genel olarak tüm süperiletken malzemelerin teknolojideki yoğun kullanımını kısıtlayan en önemli konu kuşkusuz ciddi bir soğutma teknolojisinin gerekliliğidir. Bu durum işletme maliyetini önemli ölçüde artırmaktadır. Ancak ilerleyen teknoloji ile birlikte bu problemin aşılabileceği öngörülmekte ve gelecekte aktif kullanımlarıyla birlikte süperiletken malzemelerin sunduğu avantajlardan daha çok faydalanılacağı düşünülmektedir. Spesifik olarak, süperiletkenin manyetik alanlarla etkileşimi, Meissner etkisi ve akı kuantizasyonu, varsayımsal dirençli serbest bir metalde bulunmayan özelliklerdir. Ayrıca bir süperiletkenin manyetik alanlara karşı özel hassasiyeti manyetik alanların süperiletkenleri incelemek için etkili bir araç olduğu anlamına gelir. Bu da bu malzemelerin gelecekte özellikle ileri teknoloji uygulamaları açısından potansiyeli olan süperiletkenler arasında olduğunu göstermektedir. Son yıllarda da bu malzemeler ile uygulamaya yönelik çalışmaların umut verici bir şekilde devam ettiği görülmektedir.

Süperiletkenler, çeşitli alanlarda muazzam uygulamalara sahiptir. Bazıları aşağıda listelenmiştir:

- 1) Tıbbi teşhis -MRI makineleri için mıknatıslar.
- 2) Bilgi işlem teknolojisi

- a) Kriyotronlar.
 - b) Hafıza cihazları.
- 3) Elektronik ve ölçüm teknolojisi
- a) Termal radyasyon bolometre alıcıları.
 - b) Süperiletken manyetik mercekleler.
- 4) Nükleer enerji ve uzay
- a) Termonükleer reaksiyonlar için mıknatıslar.
 - b) Temel parçacık hızlandırıcıları.
 - c) Kabarcık odası.
 - d) Rezonans pompaları.
 - e) Jiroskoplar.
 - f) Manyeto hidrodinamik (MHD) jeneratörler.
 - g) Astronotların radyasyondan korunması.
 - h) Parçacık Hızlandırıcı için Süper İletken Mıknatıslar
- 5) Ulaşım ve iletişim
- a) Maglev trenleri.
 - b) Manyetik kaldırıcılar.

Neticede süperiletken sistemler Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi büyük bilgi teknolojilerinden uzay teknolojilerine kadar çok geniş bir çerçevede uygulama potansiyeline sahiptirler

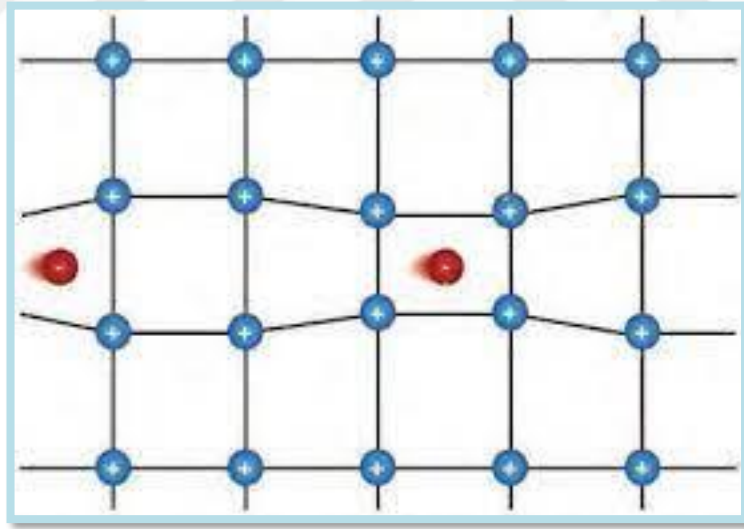


Şekil 2.1. Süperiletkenlerin teknolojik uygulama alanlarının şematik gösterimi [64].

2.1.1. BCS teorisi mekanizması

Normal bir metalin öz direncinin bir kısmı, serbest elektronlarla metal örgüdeki ısı olarak yerlerinden ayrılmış iyonlar arasındaki çarpışmalardan kaynaklanmaktadır. Metal içinde hareket etmekte olan elektronlar safsızlıklar ve diğer kusurlarla karşılaşabilirler. Metallerde elektronlar her zaman çarpışmaya uğrayacaklarından; bilim insanları, süperiletken halin bu klasik modelle açıklanamayacağını fark ettiler. Süperiletkenlik olayı, tek bir elektronu madde içinde yayılan dalga olarak göz önüne alan basit mikroskopik kuantum mekaniksel modelle de anlaşılamamaktadır. 1950’de ortaya çıkan örgü titreşimlerinin süperiletkenlikte etkin rol oynadığı ve elektron fonon etkileşmesinin süperiletkenliğe neden olabileceği düşüncesi 1957 yılında kurulan BCS teorisinin temelini oluşturmuştur [3]. Bu teorisin ana teması, aralarında bir tür çekici etkileşme bulunan iki elektronun Cooper çiftleri olarak bilinen bağlı durumlar oluşturmalarıdır. Bu Cooper çiftleri eşit fakat zıt momentum ve spine sahip iki elektrondan oluşmaktadır. Leon Cooper, örgü titreşimlerinin doğrudan bütün elektronları birleştirmekten sorumlu olduğunun farkına varmıştır. Bu titreşimler, elektronların bir takım halinde çiftlenmesini sağlamakta ve bunların kristal örgü

içerisindeki engellerle karşılaşmadan aralarından geçmesini sağlamaktadır. Elektronlar arasındaki etkileşimde elektronların benzer yüke sahip olmalarından dolayı birbirlerini itmeleri gerekmesine karşın elektronların birbirini çekmesi oldukça ilgi çekici gelebilir. BCS teorisine göre Fermi denizinde Fermi seviyesinin hemen üstünde iki adet elektron aralarında çekici bir etkileşim oluşturarak bir çift oluştururlar. Geleneksel Süperiletkenlik (GS) 'de bu çiftin oluşmasının temel nedeni elektronlar arasında değiş-tokuşu gerçekleşen bir sanal fonondur. Bu da elektron-fonon etkileşimi ile tanımlanır. Şekil 2.2.'de elektronların pozitif örgü iyonları arasındaki hareketi sırasında oluşan çekici etkileşimden bir an görülmektedir. Sonuç olarak BCS teorisine göre, elektronlar arasında Coulomb ve fonon indüklemeli etkileşimleri sonucu oluşan net etkileşim çekimsel olduğunda metaller süperiletken davranış gösterirler. Aslında bu BCS teorisinin temelini oluşturan çift oluşumdur. Normalde itici olması beklenen elektronlar arasında oluşan çekim, onları düşük sıcaklıklarda çift olarak tutmaya yetecek kadar meV düzeyinde bir çift bağlama enerjisi üretmektedir. Öyleyse süperiletkenliğin oluşumu için elektronların Cooper çiftleri oluşturmaları gerekmektedir.



Şekil 2.2. İki elektron arasında örgü bozulmasından ortaya çıkan çekici etkileşim.

2.1.2. Süperiletkenlik parametrelerinin hesaplanması

Lineer tepki teorisi veya yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (DFPT), örgü titreşimlerini hesaplamak için en popüler yöntemlerden biridir [50,51]. Bu teori, Migdal-Eliashberg teorisinin [56,57] fononların iki elektron arasındaki çekici etkileşimi sağlamadaki rolünü açıklayan bir süperiletkenlik teorisidir. Bu iki teorisinin

kombinasyonu, incelenen bileşiklerde elektron-fonon etkileşiminin hesaplanması için kullanılmıştır.

Fonon durum yoğunluğu aşağıdaki gibi yazılabilir.

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

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

Elektron-fonon matris elemanlar kullanılarak; γ_{qj} fonon çizgi genişliği hesaplanabilir;

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

Malzemenin elektron-fonon etkileşim parametresi λ_{qj} ise şekilde yazılabilir;

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

Buradaki $N(E_F)$, Fermi seviyesindeki elektronik durum yoğunluğunu ifade etmektedir. Fonon çizgi genişliği ve elektron-fonon etkileşim parametresi hesaplamalarında, fonon spektrumlarında görülen beklenmedik durumlar etkili olmaktadır. Elektron-fonon etkileşim parametresi, izotropik Eliashberg spektral fonksiyonu kullanılarak bulunmaktadır [65,66]. Spin-tekli süperiletkenlik için bağlı Eliashberg eşitlikleri;

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

ve

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

olarak verilir. Z_m kütle renormalizasyon fonksiyonunu, Δ_m çift-frekanslı spin-tekli süperiletkenlik fonksiyonunu, μ^* Coulomb itme potansiyelini ve λ ise elektron-fonon etkileşmesini ifade etmektedir[67] ;

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

$\omega_{\vec{q}j}$ fonon frekanslarını ifade etmektedir. Burdaki λ ifadesi;

Bu denklemdeki $\alpha^2 F(\omega)$ ifadesi Eliashberg spektral fonksiyonu adlandırılır ve aşağıdaki gibi yazılabilir ve aşağıdaki gibi yazılabilir.

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

eşitliğinden elde edilir [58,59]. Süperiletkenlik çalışmalarının ana fikirlerinden birisi elektron-fonon λ_{ep} etkileşiminin gücünü tayin edebilmektir, bu parametreni tayininin ardından, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı T_c , Allen-Dynes modifiyeli McMillan formülü [68] kullanarak elde edilebilir;

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

denklemleri ile hesaplanabilmektedir.

Burada μ^* Coulomb itme potansiyelidir ve değeri (0.10 ve 0.20) arasında değişmektedir. Hesaplamalarımızda μ^* değeri 0.13 olarak alınmıştır. Ayrıca ω_{ln} , logaritmik ortalama fonon frekansı anlamı taşır. Bu iki parametre aşağıdaki denklemler yardımı ile hesaplanabilir;

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

ve

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

Ortalama fonon frekansları;

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

denkleminde hesaplanır. $\langle \omega^2 \rangle$ 'nin büyüklüğü önem arz etmektedir ve bunun değerleri teorik hesaplamalar için kullanılmış olan Quantum Espresso programı ile elde edilebilir. $\langle \omega^2 \rangle$ 'nin değeri ne kadar büyük olursa, elektron-fonon etkileşiminin (λ_{ep}) gücü o kadar az olmaktadır. Bu negatif etki aşağıda verilen formülde;

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

daha net anlaşılabilir. BCS teorisine göre Cooper çiftlerinin ayrılması için gerekli olan boşluk enerjisi $2\Delta_k$, T_c 'ye aşağıdaki gibi bağlıdır;

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

Burada k_B , Boltzmann sabitidir. λ_{ep} elektron-fonon etkileşim parametresi, elektronik özgül ısı sığası γ 'nın hesaplanmasında kullanılabilmektedir. (γ), bileşikteki elektronlar arasındaki korelasyon büyüklüğünü tanımlayan bir parametre olup.

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

formülü ile hesaplanabilir.

2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (DFT) temelleri 1960'larda çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini açıklamak için yararlı bir metod olarak ortaya atılmıştır. Hohenberg-Kohn ve Kohn - Sham yaklaşım teoremleri üzerine kurulur [69,70]. Son birkaç on yılda, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) bilim dünyasında kabul gören, güvenilir ve çok kullanılan bir metod olmuştur. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durum özelliklerini tanımlamak için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. DFT yoğun madde fiziği alanında çalışılan bulk materyallerin yeni sırası. Proteinler ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. DFT ana fikri, elektronların cisim dalga fonksiyonlarını kullanmak, yerine elektronların yoğunluğunu temel nicelik olarak kullanmaktır. Elektron yoğunluğu bir fiziksel özelliktir ve elektron

sayısı arttığında, hesaplanması daha kolaydır. Daha da önemlisi, bu yöntem Hartree-Fock'un temel dezavantajının üstesinden gelmektedir. Elektronların korelasyonunun ihmal eden bir yöntem olan. DFT, hesaplamaların doğruluğunun büyük ölçüde artmasında etkili olmaktadır. Çok elektronlu bir sistemde, bütün etkileşimler göz önüne alındığında, sistemin serbestlik derecesi çok büyük olduğundan Schrödinger denkleminin çözümü karmaşık olacaktır. DFT Schrödinger denkleminin çözümü dışında, taban durum özelliklerini açıklamak için de oldukça iyi bir teorik çerçevedir.

2.2.1. DFT'nin Avantajları ve Dezavantajları

Avantajlar:

- (1) DFT, ilk prensip (first principle) veya Ab initio hesaplama çerçevesini sağlar. Yani DFT metodu incelenecek malzemelerin özelliklerini belirleyebilmek için hiçbir deneysel veriye sahip olmadan sadece başlangıç olarak atom numarası ve kristal yapı girilerek malzeme ile ilgili birçok özelliğin belirlenmesine olanak sağlamaktadır.
- (2) DFT, geometri belirlemede ve örgü, titreşimi hesaplamalarında daha verimlidir.
- (3) DFT yöntemi, dalga fonksiyonundan daha fazla elektronik yoğunluğa dayalıdır.

Dezavantajları:

- (1) Değişim-Tokuş korelasyon fonksiyonu hala bilinmiyor. Matematik yöntemi mevcut yöntemi geliştirebilir.
- (2) Daha iyi bir yaklaşım elde etmek için, deneysel verilerle DFT hesaplamalarını daha iyi uyumlu hale getirmek için bazı fonksiyonları yarı-ampirik bir şekilde ayarlamak mümkündür.
- (3) Nanomalzemeler ve biyolojik sistemler gibi büyük sistemlerde sınırlama hala hesaplamayı kolaylaştırmak için yeni yardımcı yöntemler geliştirmeyi gerektirmektedir.

2.2.2. Çok cisim problemi

Kuantum kimyanın temel ilgisi, çekirdek yüklerinden kaynaklanan elektromanyetik alan altındaki elektronların davranışlarını incelemektir. Bir sistemi tanımlamak için konum ve hızların belirlendiği klasik mekaniğin aksine, kuantum mekaniği, fiziksel

sistemleri temsil etmek için dalga fonksiyonu adı verilen karmaşık matematiksel ifadeler kullanır. Teorik olarak, kuantum mekaniğinde dalga fonksiyonları, verilen sisteme ait tüm bilgileri içerir. Bir sistemin tüm özellikleri, fizik için çok önemli olan Schrödinger denklemi ile tanımlanabilir. Fiziğin henüz tam olarak çözülmemiş temel problemlerinden birisi çok cisim problemidir. Çok elektronlu bir sistemin kuantum mekaniksel hareketlerini açıklamak için, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu çözmek zorunludur. Bu çözüm, elektron sayısı arttıkça çözülmesi gereken denklemlerin sayısının artmasından dolayı zorlaşır. Çok elektronlu bir sistemde, bütün etkileşimler göz önüne alındığında, sistemin serbestlik derecesi çok büyük olduğundan aşağıdaki şekilde yazılabilen Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zordur [71].

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

Burada $\hat{H}$ Hamiltonyen operatörü, ψ sistemin dalga fonksiyonudur ve $\hat{E}\psi$ özdeğer enerjisi sistemi temsil eden. Burada $\hat{H}$ operatörüdür

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

şeklinde yazılabilir. İlk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim elektron-elektron arası etkileşimi, üçüncü terim çekirdeğin kinetik enerjisini, dördüncü terim elektron çekirdek arasındaki potansiyel enerjiyi ve son terim çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisini temsil eder. $R=\{R_I, I=1,2,\dots,N\}$ olacak şekilde çekirdek koordinatlarını temsil ederken, $r=\{r_i, i=1,2,\dots,n\}$ elektron koordinatlarını temsil eder. Ancak ikinci terim elektron-elektron arası etkileşimin hesaplanması zordur. Bu problemi çözümleyebilmek için çeşitli yaklaşımlar yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yaklaşımlardan bir tanesi Born-Oppenheimer yaklaşımı çekirdeğin hareketlerini ve elektronların hareketlerini birbirinden ayrı ayrı inceleyen bir yaklaşımdır.

2.2.3. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Bu yaklaşım, 1920'li yıllarda Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiş olup günümüzde de kullanılmaktadır [72]. DFT'ye (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)

kıyasla, nükleer kütlelerin sonsuz olduğu varsayımına dayanmak yerine elektronik kütleyle dayanır. Bu nedenle, nükleer ve elektronik serbestlik dereceleri ayrılmış olabilir ve bu yaklaşım Born-Oppenheimer (BO) yaklaşımı olarak adlandırılır. Bu yaklaşımda, elektronlar ve çekirdekler arasında enerji alışverişi yoktur; bu nedenle adyabatik yaklaşım olarak da adlandırılır. BO yaklaşımı, elektron-fonon etkileşme teorisi için de temel sağlar. Born-Oppenheimer yaklaşımında, çekirdeklerin kütlelerinin elektronların kütlelerinden çok daha büyük olduğu düşünülür, bu nedenle elektronların hızları, yani kinetik enerjileri çekirdeğe göre çok daha büyük olur ve çekirdekler durgun kabul edilir. Bu durumda, elektronlar, çekirdeklerin oluşturduğu sabit bir potansiyel altında hareket eden yüklü parçacıklar gibi düşünülebilir. Dolayısıyla çekirdeklerin kinetik enerjisini ihmal edebiliriz. Ayrıca çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşimlerini de bir sabit olarak düşünebiliriz. Böylece Denklem 2.16'da üçüncü terim ihmal edilirken son terim sabit bir potansiyel halini alır;

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + E_{\text{sabit}} \quad (2.17)$$

Bu denklemde birimler atomik birim (a.u.) sistemine göre alınmış olup $\hbar = e = m_e = 1$ 'dir. Bu durumda taban durumu enerjisi E_o , elektron sayısı ve çekirdeğe bağlı dış potansiyelin bir fonksiyonu yani $E_o = E[n, V_{\text{dış}}]$ halini alır. Born-Oppenheimer yaklaşımı çoğu katıdaki titreşimsel kipleri hesaplamak için kullanılır. Ayrıca birçok fiziksel sistemi çözmek için ilk prensip yöntemler ve kuantum mekaniksel moleküler dinamik hesaplamalarında kullanılır. Born-Oppenheimer yaklaşımı yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen her zaman geçerli olmayabilir. Uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda fark edemez ve böylece çekirdek ile elektronun hareketleri birbirinden ayırt edilemez, bu durumda yaklaşım geçersiz olur. Çok cisim problemini çözmek için yapılan iki temel yaklaşım vardır. Bunlar Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımlarıdır.

2.2.4. Hartree ve hartree fock yaklaşımı

Hartree yaklaşımı, katı içindeki elektronların tamamıyla kuantum mekaniksel davranışını açıklamak için sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplama

yöntemini kullanır. Dinamik bir çok parçacık problemi, etkili bir tek elektron problemi ile değiştirilir ve elektron, etkili bir statik potansiyel alanında hareket etmektedir. Hartree 1928 yılında öz uyumlu alan yöntemi (self-consistent field) ile bu çözümü kesin olarak açıklayabilmeyi amaçlamıştır [73,74]. Hartree-Fock yaklaşımı, kuantum kimyada kullanılan bir yöntemdir ve çok elektronlu sistemlerin davranışını ele alır. Ayrıca, bu yaklaşımın bazı sınırlamalarını ve başarısızlıklarını ele alarak ve elektron yoğunluğunu kullanarak elektronik sistemlerin tanımlanmasını önerir. Hartree yaklaşımına dayanan bu yöntem, çekirdeklerin yüklerini sabit olarak kabul ederek, elektronlar arasındaki etkileşimleri hesaplar. Ancak, bu yaklaşım nötral homojen bir sistemde katı içindeki elektronların tutulma enerjilerini hesaba katmaz, dolayısıyla iyi sonuçlar vermez. Pauli dışarlama ilkesine göre, aynı kuantum sayılarına sahip iki fermiyon aynı noktada bulunamaz. Bu ilke, özdeş fermiyon çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder. Hartree yaklaşımı bu ilkeyi ihmal eder ve dalga fonksiyonları simetrik olarak kabul ederken, Hartree-Fock yaklaşımı, antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak daha iyi sonuçlar elde etmeye çalışır. Ancak Hartree-Fock teorisi de bazı başarısızlıklarla karşılaşır ve özellikle elektronik sistemlerde korelasyonu yeterince hesaba katmaz. Bu nedenle, elektron yoğunluğu kullanarak elektronik sistemlerin tanımlanması daha uygun olabilir. Özetle, Hartree-Fock yaklaşımı, kuantum kimyada önemli bir rol oynamaktadır, ancak bazı korelasyon etkilerini ve bağ oluşumu ve kırılmasını açıklamada başarısız kalmıştır. Bu nedenle, elektron yoğunluğu temelli yaklaşımlar daha uygun olabilir ve elektronik sistemlerin tanımlanmasında daha başarılı sonuçlar verebilir.

2.2.5. Thomas-Fermi yaklaşımı

Thomas-Fermi teorisi, elektronik yük yoğunluğunu dalga fonksiyonu yerine temel değişken olarak kullanmayı öneren ilk yöntem olduğundan, Hartree ve Hartree-Fock teorisinden yaklaşımsal bir değişikliğe işaret etmektedir. Bu nedenle, yoğunluk fonksiyonel teorisinin en eski şeklidir. 1927'de Thomas ve Fermi [75, 76] tarafından önerilen bu yaklaşımın varsayımları şunlardır:

- Elektronik hareketteki değiş tokuş ve korelasyon etkilerinin ihmal edilmesi ile elektron-elektron itmesinin Hartree terimiyle çakışmasını sağlar.
- Thomas ve Fermi, elektron sisteminin kinetik enerjisini, kinetik enerji yoğunluğunun fonksiyonu olarak tanımlar (etkileşmeyen sistem).

DFT gereğince n elektronlu bir sistemdeki elektron yoğunluğunu [77; 78];

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

olarak tanımlayabiliriz. Toplam elektron sayısı ise;

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

şeklinde yazılabilir. Bu yaklaşımı kullanarak her bir parçacığın kinetik enerjisi parçacık yoğunluğu ρ cinsinden;

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

halini alır. Bu durumda birim hacim için kinetik enerji ifadesi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

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

Thomas-Fermi (TF) yöntemi, elektronik sistemleri dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu kullanarak temsil edilen ve yoğunluk fonksiyonel teorisinin temelini oluşturan bir kuantum kimya yaklaşımıdır. TF yöntemi, elektronların davranışlarını dalga fonksiyonlarını çözmek yerine doğrudan elektron yoğunluğu fonksiyonunu hesaplayarak tahmin eder. Ancak, bu yöntemin temel eksikliği, değiş-tokuş enerjisinin hesaba katılmamış olmasıdır. Bu eksiklik, 1930 yılında Dirac tarafından düzeltilmiştir. Dirac'ın katkısıyla elektron yoğunluğu, Thomas-Fermi-Dirac denklemi ile hesaplanarak daha doğru bir şekilde elektronik sistemlerin toplam enerjisi elde edilebilmektedir. Thomas-Fermi-Dirac denklemi, elektron yoğunluğunu kullanarak elektronik sistemlerin davranışını daha kesin bir şekilde tahmin edebilen gelişmiş bir yöntemdir.

2.2.6. Hohenberg-Kohn teoremleri

1964 yılında Hohenberg ve Kohn [69] çok cisim sistemini çözmek için DFT'yi geliştirmişlerdir ve iki teorem ortaya atmışlardır. Bu teoride çok cisim problemi, $V(r)$ dış potansiyeli altında sabitlenmiş çekirdek alanında hareket eden elektronların etkileştiği bir sistem olarak tanımlanmıştır.

1. Teorem: Elektron yoğunluğu dış potansiyeli taban durum yoğunluğu $\rho_o(r)$ tarafından tanımlanır. Bu durumda sistemin bütün özellikleri taban durum yoğunluğu $\rho_o(r)$ ile tamamen belirlenir. Taban durum dalga fonksiyonu $\psi_o(r)$ bulunabileceği gibi bu durumun tersi de geçerlidir ve aynı sonuçlar elde edilir. Bu teorem, yoğunluk fonksiyonel teorisi ve taban durum yaklaşımlarında önemli bir role sahiptir.

2. Teorem: Yoğunluğa bağlı genel bir $E(\rho)$ fonksiyoneli tanımlanabilir ve terimleri yine $\rho_o(r)$ 'ye bağlı olarak yazılabilir. Yani enerji fonksiyoneli $E(\rho)$ taban durum enerjisi ve yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir. Bu durumda verilmiş taban durumu yoğunluğu için enerji ifadesi;

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

olur. T_e elektronların kinetik enerjisini, $V_{dış}$ elektronlara etkiyen çekirdekten kaynaklı dış potansiyel enerjiyi tanımlarken, V_H Hartree enerjisi olup elektronların Coulomb potansiyel enerjisini tanımlamaktadır. Bu teorem, yoğunluk fonksiyonel teorisinde önemli bir rol oynar ve elektronik sistemlerin temel özelliklerinin hesaplanmasında kullanılır. Taban durum enerjisi ve yoğunluğunun belirlenmesinde, bu yoğunluğa bağlı enerji fonksiyoneli büyük bir öneme sahiptir. (HK) teoremleri parçacık yoğunluğunu $\rho_o(r)$ temel değişken olarak koymasına rağmen hala evrensel işlevsellik nedeniyle bir sistemin herhangi bir özelliğini hesaplamak imkansızdır. Bu zorluk 1965'te Kohn ve Sham tarafından aşılmıştır [70].

2.2.7. Kohn-Sham teoremi

Kohn-Sham (KS) teoremi [70], yoğunluk fonksiyonel teorisinin temel bir parçasıdır ve elektronik yapı hesaplarını kolaylaştırır. Bu teorem, karmaşık elektronik sistemleri daha basit bir bağımsız parçacık sistemi ile değiştirerek aynı temel durum yoğunluğuna sahip olduğu varsayımına dayanır. Elektronların potansiyeli, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli ve KS denklemi zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir yapıya sahiptir. Bu teorem, DFT'nin elektronik yapı hesaplarında en popüler araç haline gelmesine ve Walter Kohn'un 1998 Nobel kimya Ödülü kazanmasına katkıda bulunmuştur. KS teoremi, kuantum kimyada ve katı hal fizikinde yaygın bir şekilde kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu kısımda Denklem 2.21'de verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun $\rho_o(r)$

olduğunu kabul edeceğiz. Bu durumda Kohn ve Hohenberg tarafından bulunmuş olan enerji ifadesi;

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

denklemleri ile verilir. Öncelikle aşağıdaki gibi tanımlanan bir $\rho(r)$ elektron yoğunluğu tanımlayabiliriz;

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

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

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

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

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

Bu durumda denklem 2.23 aşağıdaki şekle dönüşecektir;

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

Burada iki ihtimal vardır: $\rho(r)$ 'yi, V_{den} 'in bir fonksiyonu olarak kabul edip, V_{den} 'e bağlı olarak ya da V_{den} 'i, $\rho(r)$ 'nin bir fonksiyonu olarak kabul edip, $\rho(r)$ 'ye bağlı olarak minimizasyon işlemi yapılması gerekir. Bu durumda, $\rho(r)$ 'ye bağlı bir döngü olarak, $E_{el}[\rho]$ 'yu minimum hale getirecek $V_{den}(r)$ 'yi aşağıdaki gibi yazacağız:

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

V_{KS} denklemdeki Kohn-Sham potansiyeli olan etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde ifade edilmektedir [70];

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

Burada V_H , Hartree enerjisi ve Coulomb potansiyeline eşdeğerdir. Yukarıdaki eşitlikte karşılığı;

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

şeklindedir. V_{XC} ise değiş-tokuş potansiyelidir ve

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

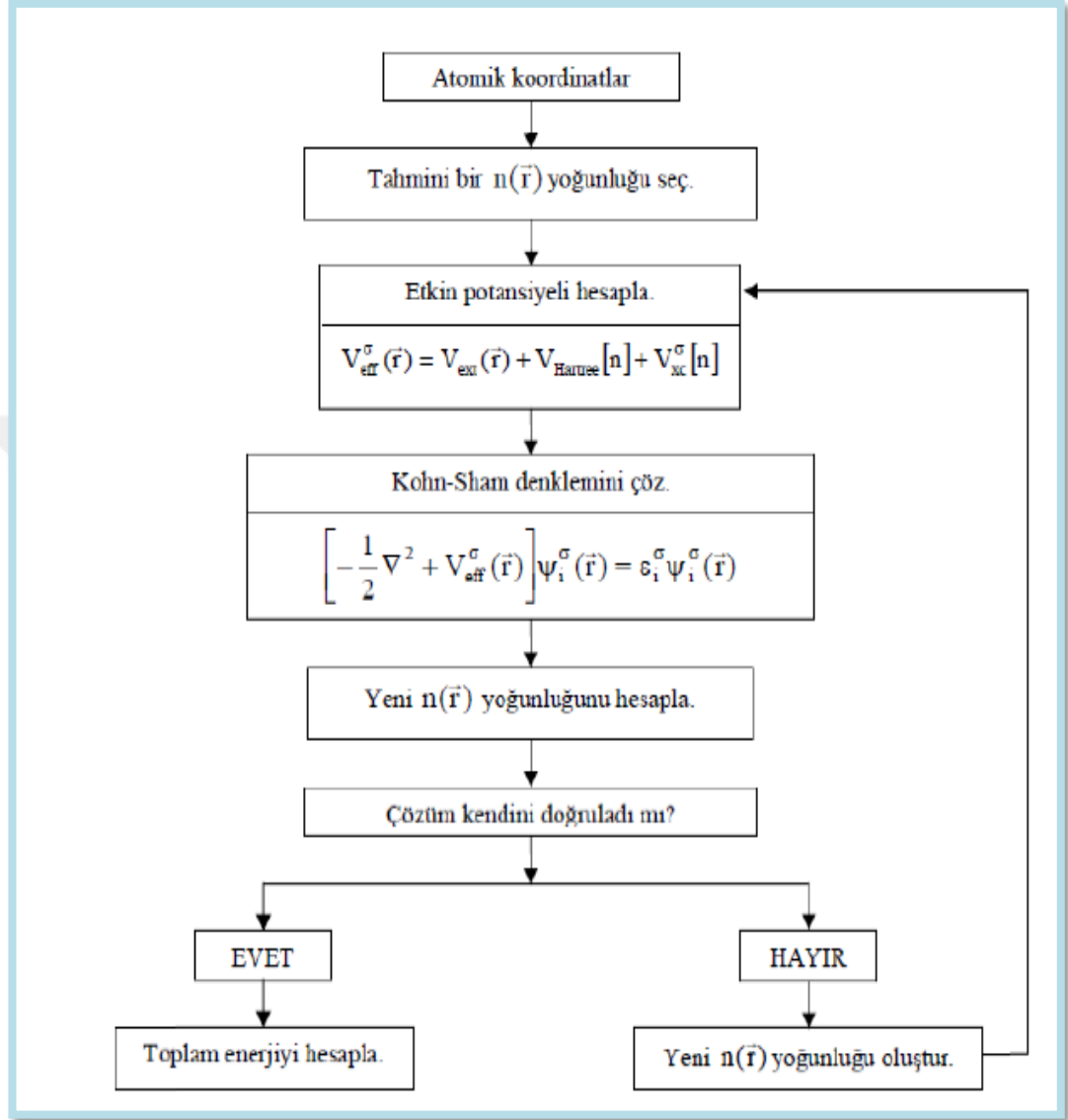
şeklinde ifade edilir. Artık Denklem 2.24 ve Denklem 2.25 sırasıyla, temel hal durumunda aşağıdaki gibi yazılabilir;

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

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

Denklem (2.32) Kohn-Sham hamiltoniyeni olarak isimlendirilir ve $\hat{H}_{KS}$ olarak bilinir. Bu denklemler, kendini doğrulayarak çözülebilirler ve bu nedenle "kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri" olarak adlandırılırlar [70]. Enerjinin en düşük değerini bulmak için verilen $\rho_o(r)$ fonksiyonu, aradığımız doğru taban durum yoğunluk fonksiyonunu temsil eder ve Kohn-Sham denklemleri, etkileşmeyen parçacıkların sistemi için ifade edilir. Ancak, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi kısmı tam olarak çözülemeyebilir. Kohn-Sham denklemleri, Schrödinger denklemleri ile değiştirilerek çözülmeye çalışılır, ancak değiş-tokuş ve korelasyon etkisi içeren kısmı tam olarak çözülemeyebilir. Bu nedenle, Hamiltonyendeki değiş-tokuş korelasyon etkisi, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation,

GGA) gibi yaklaşımlarla yaklaşık olarak hesaplanabilir. Sistemin taban durum enerjisinin bulunması için bir iterasyon yöntemi uygulanarak öz uyumlu bir şekilde çözülebilirler, bu da Şekil 2.3.'te görüldüğü gibidir.



Şekil 2.3. Toplam enerjiyi kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış şeması.

2.3. Değiş-tokuş-korelasyon Fonksiyonelleri

Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, kesin olarak hesaplanamaması nedeniyle Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) gibi yaklaşımlarla yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir. Bu yöntemler, birçok sistem türü (yalıtkanlar ve geniş bantlı metaller gibi) için doğru sonuçlar vermektedir. Ancak, bakır oksitler ve ağır fermiyon gibi yüksek oranda bağlı sistemler için uygun

değildirler. Bu nedenle, daha karmaşık ve yoğunluk fonksiyonlarına ihtiyaç duyulan bu tür sistemlerde doğru sonuçlar elde etmek zor olabilir.

2.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Hohenberg-Kohn teoremi, çok parçacıklı Schrödinger denklemini tek parçacık Schrödinger denklemlerine indirgemeyi ve etkin potansiyeli elektronik yoğunluğun bir fonksiyonu olarak ifade etmeyi başarmıştır. Ancak değiş-tokuş korelasyon enerjisi hala tam olarak çözülememiştir. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı bu enerjiyi yaklaşık olarak hesaplamak için sıklıkla kullanılır, ancak bazı sistemlerde yetersiz kalabilir. Bu nedenle, daha gelişmiş yoğunluk fonksiyonelleri de araştırılmaktadır. LDA hesaplamalarında enerji;

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

şeklinde ifade edilir [68]. $(\epsilon_{XC}^{homojen})$ ifadesi $\rho(\vec{r})$ yoğunluğunda etkileşen homojen elektron gazındaki her bir parçacık için değiş-tokuş-korelasyon enerjisini temsil etmektedir. LDA, bant hesaplamalarında yaygın olarak kullanılır ve temel durum özelliklerini (örneğin, örgü sabiti, bulk modülü vb.) başarılı bir şekilde açıklar. Moleküler hesaplamalar için ise daha az etkili olabilir. LDA, özellikle zayıf şekilde pertürbe olan elektron gazı için ideal bir yaklaşım olarak kabul edilir.

2.3.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)

Elektron yoğunluğunun homojen olmadığı durumlarda Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) kullanılır. GGA, elektron yoğunluğunun değişim hızını ve gradyanını hesaba katarak LDA'dan daha iyi sonuçlar verebilir. Bu yaklaşım, özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerji tahminlerinde daha doğru sonuçlar elde edilmesini sağlar. GGA'nın tercih edildiği durumlar arasında büyük örgü sabitleri ve düşük bağlanma enerjileri gibi sistemler bulunur. Ancak GGA'nın her zaman LDA'dan daha iyi sonuçlar vermediği unutulmamalıdır. Bu nedenle, her durum için uygun yaklaşımın seçilmesi önemlidir. Yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimini alarak, yoğunluğun değişim hızı ve gradyanı bulunur ve bu bilgiler GGA yaklaşımında değiş-tokuş enerjisinin hesaplanmasına katkı sağlar. Böylece, elektron yoğunluğunun homojen olmayan durumlarında daha doğru ve hassas sonuçlar elde edilir. GGA, elektron yoğunluğunun heterojen olduğu sistemlerde daha etkili ve

güçlü bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Böylece GGA yaklaşımı için değiş-tokuş enerjisi aşağıdaki gibi tanımlanabilir [79,80].

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

2.3.3. Sözde-potansiyel (pseudopotansiyel) metodu

Bloch teoremi, elektronik yapıların matematiksel olarak ifade edilmesi için önemli bir teoremdir. Elektronik dalga fonksiyonları, kristal yapıya sahip bir malzemede elektronların davranışını tanımlamak için kullanılan dalga fonksiyonlarıdır. Bloch teoremi, bu dalga fonksiyonlarının düzlem dalgalarının bir seti olarak ifade edilebileceğini belirtir. Bu teorem, kristal yapı içindeki periyodik düzenlemeye dayanır ve matematiksel açıdan elektronların davranışını anlamak için temel bir araçtır. Ancak, çekirdeğe yakın bölgelerdeki değerlik elektronları, çekirdeklerin pozitif yükleriyle etkileşim halinde oldukları için hızlı titreşimler yaparlar. Bu etkileşim nedeniyle tek bir düzlem dalgası ile elektron davranışını tam olarak ifade etmek zorlaşır. Bu durumda, çok sayıda düzlem dalgasının bir araya getirilmesi gereklidir. Bu, elektronik yapıların tamamen elektronlara dayalı hesaplamalarında geniş bir düzlem dalga baz setine ve uzun hesaplama sürelerine ihtiyaç duyulacağı anlamına gelir. İşte bu nedenle, daha verimli ve pratik hesaplamalar için yoğunluğa bağlı genel fonksiyonel teoriler gibi yöntemler tercih edilir. Bu tür teoriler, elektron yoğunluğunu temel alarak elektronik yapıların özelliklerini daha etkili bir şekilde hesaplamak için kullanılır ve daha kısa sürede sonuçlar elde etmeye yardımcı olur. Elektron yoğunluğu, elektronların davranışını tanımlamak için kullanılan dalga fonksiyonlarından daha az parametre içeren bir özelliktir ve bu nedenle hesaplama sürelerini azaltır. Bunun yanı sıra, sözde-potansiyel metodu daha az sayıda düzlem dalga baz seti kullanarak elektronik dalga fonksiyonlarını ifade eden bir yaklaşımdır. Bu metot, daha verimli ve pratik hesaplamalar için önemli bir alternatif sunar ve elektronik yapı hesaplamalarında başarıyla kullanılır. Sözde-potansiyel metodu, 1966 yılında Harrison tarafından yapılan çalışmalara dayanmaktadır ve elektronik yapıların hesaplanmasında önemli bir araç olarak kabul edilmektedir [81]. Bir atom, çekirdek, değerlik (valans) elektronları ve kor elektronları olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Katının enerji seviyelerinde kor elektronları çekirdeğe sıkı bir şekilde bağlanmış en alttaki kabuk seviyeleridir. Şekil 2.4.'de gösterilmiş olan bir sistem düşünelim. Ayrıca, kor elektronları kimyasal

etkileşimlerden etkilenmezler. Değerlik elektronları ise kimyasal bağların oluşmasında ve malzemelerin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynarlar ve bunlar daha yukarıdaki valans bant seviyeleridir. Çoğu katının fiziksel özellikleri kor elektronlarına değil, değerlik elektronlarına bağlıdır. Bu sonuca göre, kor elektronları kimyasal bağlanma durumunda hemen hemen etkisiz kalmaktadır. Onlar kor diziliminde yaklaşık olarak donmuş veya hareketsiz olarak alınır. Bu tip sistemlerde çekirdek elektronlarının birebir etkileşimi yerine sözde-potansiyel ifadesi kullanılarak hesaplamalar yapılır. Çekirdek ile kor elektronlarının oluşturduğu sisteme "iyon çekirdeği" adı verilir. Bu yaklaşımda, değerlik elektronları rol oynar, iyon çekirdeği ise hiçbir rol oynamaz. Ayrıca, değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile iyon çekirdeği elektronlarının dalga fonksiyonları dik olmalıdır. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirleyebilmek için;

$$H\psi = \varepsilon\psi \quad (2.36)$$

denklemini kullanılabilir. Denklem 2.36'da bulunan Schrödinger dalga fonksiyonu ψ , değerlik elektronlarından kaynaklanan etkisi az olan bir ϕ_c fonksiyonu ile iyon çekirdeklerinden gelen etki ϕ_c fonksiyonlarının toplamı şeklinde ifade edilebilir [82] ;

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c. \quad (2.37)$$

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

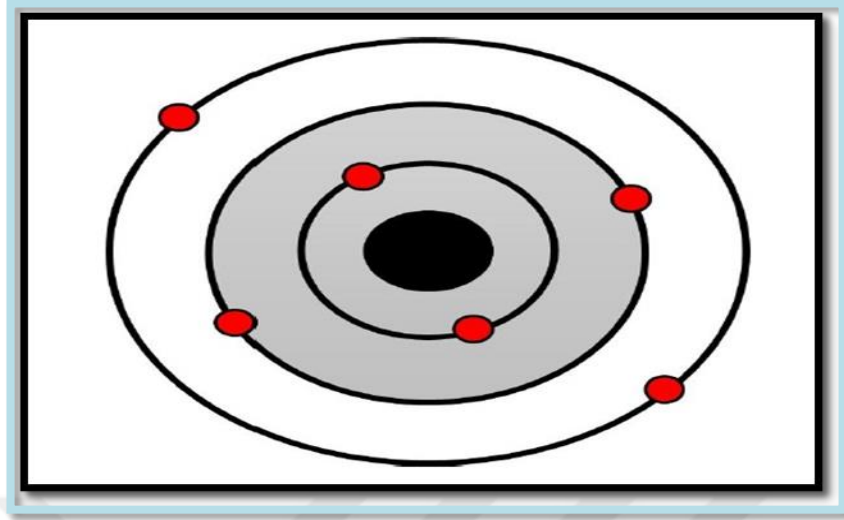
$$\langle \psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (2.38)$$

Sistemin elektronik enerji ifadesi yeniden düzenlenirse;

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c) \phi_c \langle \phi_c | \phi \rangle = \varepsilon \phi \quad (2.39)$$

şeklinde yazılabilir. E_c ifadesi, kordaki öz değerlerden biridir. Bulmuş olduğumuz son eşitlik yardımıyla aşağıdaki gibi iki denklem yazabiliriz [83];

$$(H + V_R)\phi = \varepsilon\phi, \quad (T + V_{PS})\phi = \varepsilon\phi. \quad (2.40)$$



Şekil 2.4. Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom. Taralı bölge kor bölgesini göstermektedir.

Denklem 2.40'ta bulunan V_R , itici bir potansiyel operatörüdür. V_{ps} potansiyeli ise, 1959 senesinde Phillips ve Kleinman'ın yapmış oldukları çalışmalar ve onlardan bağımsız olarak Artencik tarafından yapılan çalışmalar sonucunda elde edilmiş sözde-potansiyel operatörüdür ve denklem 2.41'de ifade edilmektedir [82];

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

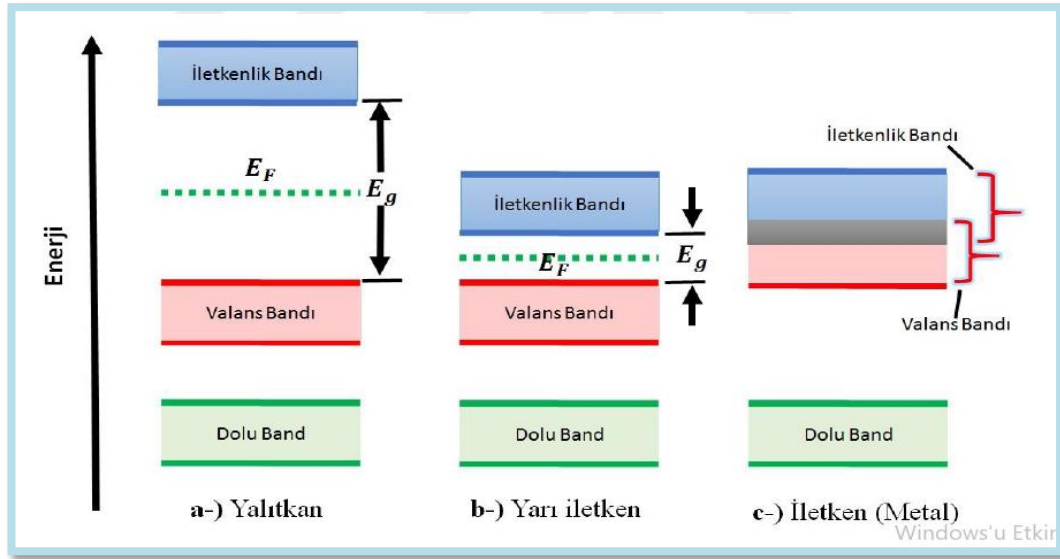
V_{ps} potansiyeline pseudopotansiyel ve ϕ 'ye de pseudo, zahiri dalga fonksiyonu denir.

2.4. Katılarda Bant Yapısı

Bir katının elektronik bant yapısı, elektronların enerji düzeylerini ve izin verilen enerji aralıklarını tanımlayan bir kavramdır. Bant yapısı, kristal yapının ve atomik düzenin etkisi altında elektronların enerjilerinin nasıl dağıldığını gösterir. Bu yapı, katının elektronik ve optik özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir ve malzemenin davranışını belirler. Bir katının teorik olarak sonsuz sayıda bantta sahip olabileceği, ancak birçoğunun çok yüksek enerjilere sahip olduğu ve önemli olmadığı belirtilmiştir [84]. Bantlar, atomik yörüngelerin özelliklerine bağlı olarak farklı genişliklere sahip olabilirler. Bu bantların özellikle belirli enerji aralıkları (yasak bölgeler) içinde elektronların bulunabileceği izin verilen enerji seviyeleri vardır. Serbest elektron modelinin, metaller, yarı metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlar

arasındaki farklılıkları açıklamadaki başarısızlığı, kristallerde bant yapısı teorisinin geliştirilmesine yol açmıştır. Kristallerdeki bant yapısı teorisi, elektronik yapıyı anlamak için periyodik kristal yapısında tek bir elektronun davranışını inceler. Ancak gerçek kristaller çok elektronlu sistemlerdir ve kusurlar, boşluklar ve sarkan bağlar gibi etkileri içerirler. Katılar, atomların düzenli bir kristal örgüsünde sıkı paketlenmiş yapılar halinde dizildiği malzemelerdir. Elektronlar, çekirdeklerle etkileşime girerek belli enerji seviyelerinde, yani yörüngelerde kalırlar. Bu enerji seviyeleri, kristallerde atomlar arasındaki mesafeler ve etkileşimler nedeniyle enerji bantları oluşturur. Özetle, bir katının elektronik bant yapısı, malzemenin elektronik ve optik özelliklerini belirleyen önemli bir kavramdır. Kristallerde atomların düzenli örgü yapısının elektronların davranışını nasıl etkilediğini anlamak için bant yapısı teorisi kullanılır. Gerçek kristaller karmaşık çok elektronlu sistemlerdir ve bant yapısı teorisi sadece temel bir yaklaşımdır, bu nedenle kusurlar ve elektron etkileşimleri gibi diğer faktörler de dikkate alınmalıdır.

Elektronlar, öncelikle düşük enerji bantlarını işgal eder ve daha sonra yüksek enerji bantlarındaki seviyeler doldurulur. Bir katının birçok fiziksel özelliğini belirlemede bant yapısı önemlidir. Bantlar elektronlarla dolu olabilir veya bazı bantlar boş olabilir. En yüksek dolu seviye ile en düşük boş seviye arasındaki enerji farkı, bant aralığı olarak bilinir. Bant aralığı, iki bandın ne kadar dolu olduğu ve aralarındaki yasak enerji aralığının büyüklüğüne bağlı olarak bir katının iletkenliğini belirler. Eğer bant aralığı büyükse, malzeme yalıtkan özelliktedir. Eğer değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında boşluk yoksa, malzeme iletken olarak adlandırılır. Yarı iletkenlerde ise valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki boşluk sınırlıdır ve bu elektronların sıçrama yabileceği kadar kısadır. Katılar için bant yapısı oluşturma diyagramı Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Bu diyagram, bir malzemenin elektronik yapı ve bant yapısını göstermek için kullanılır. Katıların bant yapısı özellikle, elektronların enerji düzeylerinin nasıl dağıldığını ve bant aralığı gibi kritik özelliklerini belirlemeye yardımcı olur [84,85].



Şekil 2.5. İletkenliklerine göre farklı bant yapısı. a-) Yalıtkan, b-) Yarı iletken c-) İletken.

2.5. Örgü Sabitleri ve Hacim Modülünün Belirlenmesi

Katının temel fiziksel özelliklerinden biri olan toplam enerjinin hesaplanması oldukça önemlidir. Toplam enerji, malzemenin stabilitesi, ısı kapasitesi, sıcaklık, basınç ve diğer fiziksel özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Toplam enerjiyi hesaplamak için, kristalin yapısı bilinmesinden sonra denge durumundaki örgü sabitlerini belirlemek gerekir. Toplam enerji, kristal örgüsünün yapısal parametrelerine bağlı olarak elektronik ve elektrostatik etkileşimlerin enerji katkılarının toplamıdır. DFT yöntemi, elektronların yoğunlukları üzerinden elektronik enerjiyi hesaplar. Kristal yapıda elektron yoğunluklarındaki değişiklikler, elektronların çekirdeklerle ve birbirleriyle etkileşimleriyle ilişkilidir ve bu şekilde toplam enerji elde edilir;

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

Hacim değerlerine karşılık gelen enerji değerleri sonuçlarından yararlanılarak enerji-hacim grafiği çizilir. Toplam enerji ve denge durumundaki örgü sabiti bulunduktan sonra aşağıda verilen Murnaghan eşitliklerinden hacim modülü ve hacim modülünün basınç göre birinci türevi elde edilebilir [86];

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

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

Katıların hacim modülü (B_0) önemli bir parametredir. Bunun için incelenen yapı optimize edilmeli ve farklı hacimlere karşı gelen enerji değerleri hesaplanmalıdır. Bir malzemenin (özellikle kübik kristallerin) hem teorik hem de deneysel açıdan sertliğini temsil eder ve onun basınca göre birinci türevi (B') hesaplanabilir.

2.6. Elastik ve Mekanik Hesaplamalar

Tek kristalin elastik hesaplamaları, malzemenin sertliği, mekanik kararlılığı ve yapıyı oluşturan komşu atomlar arasındaki bağ şiddetlerini incelemek için önemlidir. Elastik modüllerin hesaplanması, malzemenin mekanik özelliklerini belirlemeye yardımcı olur. Ayrıca, süperiletkenlerin elastik sabitlerinin hesaplanması, süperiletkenlerin mekanik ve fonon özellikleri arasındaki bağlantıyı anlamak için büyük önem taşır. Katıların mekanik özellikleri, teknolojik uygulamalarda kullanımlarını belirlemek için de oldukça önemlidir. Elastik modüller, malzemenin elastik davranışını açıklar ve malzemenin dayanıklılığı ve şekil değiştirme özelliklerini belirlemek için kullanılır. Bu hesaplamalar, malzemenin mekanik özelliklerini anlamada ve tasarımında önemli bir rol oynar. Süperiletkenlerin elastik sabitlerinin hesaplanması ise, bu malzemelerin mekanik stabilite ve performansını anlamak için kritik bir adımdır ve süperiletken teknolojisinin gelişiminde büyük önem taşır. Ortorombik bir sistem için birbirinden bağımsız dokuz elastik sabitinden (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , ve C_{66}) söz edilebilir. Bu elastik sabitlerin üretilmesinde iyi bilinen gerilme-gerinim (stress-strain) metodu kullanılmıştır [87,88] . Mekanik kararlılık şartı [89] ortorombik faz için;

$$\begin{aligned} C_{ii} &> 0 \quad (i = 1, 6), \quad C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0, \\ C_{22} + C_{33} - 2C_{23} &> 0, \quad C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, \\ C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} &> 0. \end{aligned} \quad (2.45)$$

şeklinde ifade edilir.

Bir kristalin elastik sabiti esneklik uygulanan bir dış zorlanmaya karşı kristalin gösterdiği tepkinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Bu yüzden elastik sabitlerinin doğru bir şekilde hesaplanmasından elde edilen bilgiler, malzemenin sertliği, mekaniksel kararlılığı ve yapıyı oluşturan atomların en yakın komşu atomları ile arasında oluşan bağ şiddetleri incelenmek istenildiğinde çok önemli rol oynar. Bir katının sıkışması veya gerilmesi esneklik sınırı geçilmedikçe katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Elastik sabitlerden yararlanılarak mekanik özelliklerinin anlaşılmasını sağlayan Bulk (hacim) modülü (B_{VRH}), Shear (kayma) modülü (G_{VRH}), Young modülü, Poisson oranı gibi sabitler Voigt-Reuss-Hill (VRH) yaklaşımı ile hesaplanabilir [53;54]. Voigt yaklaşımı [53] mekanik modüllerinin sabit zorlama alt indisleri sırasıyla Voigt ve Reuss sınır değerlerine karşılık gelir ve şu şekilde verilirler.

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

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

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

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

S_{ij} , C_{ij} matrisinin tersidir. Hill yaklaşımı [55] ise deneysel sonuçlara yakın olan bu Voigt ve Reuss sınırlarının ortalamasını verir ve şu şekilde elde edilebilir;

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

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

B_H ve G_H değerlerinden faydalananarak Young modülü (E) ve Poisson oranı (σ) değerlerinin bulunması için aşağıdaki ifadeler kullanılır;

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

Bulk modülü bir malzemenin sıkıştırılabilirliğinin ölçüsünü belirleyen önemli bir parametredir. Young modülünün ise değeri büyüdükçe malzeme esnekliğini

kaybetmektedir. Cauchy basıncı, Pugh oranı (B_H/G_H) ve Poisson oranı (ν) malzemelerin kırılma ya da esnek olup olmadığının belirlenmesinde bir ölçü olarak kabul edilir. Pugh kriterlerine [90] göre (B_H/G_H) oranı 1.75'ten büyükse malzeme esnek özellik göstermektedir, değilse kırılmandır. Ayrıca Poisson oranı 0.26'dan büyükse o zaman malzeme esnek olacaktır, aksi takdirde malzeme kırılma olacaktır [91]. Elastik sabitlerinin bilinmesi bir katının mekanik özellikleri ile ilgili birçok pratik uygulamaların temelidir. Bu uygulamalardan bazıları; bir dış (harici) yük altındaki davranış, termoelastik stres, iç zorlanma (internal strain) ses hızları ve kırılma tokluğu olarak sayılabilir. Özetle, elastik sabitler, malzemelerin mekanik özelliklerini anlamak ve pratik uygulamalarda kullanım alanlarını belirlemek için önemli parametrelerdir.

Tek kristal için anizotropinin de belirlenmesi önemlidir. Bazı anizotropik katsayılar elastik anizotropiyi hesaplamak için kullanılmaktadır. Zener anizotropik faktörler olarak da adlandırılan elastik anizotropik faktörler (A) tercih edilen bir yön için bir malzemenin fiziksel özelliklerini etkiler ve elastik anizotropiyi hesaplamak için kullanılmaktadır. Bu tezde evrensel anizotropi katsayısı (A^U) ve yüzde anizotropi indeksleri (A_B ve A_G) aşağıdaki denklemlerden elde edilir.

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

Eğer A^U , A_B ve A_G sıfıra eşitse malzeme izotropik özellik gösterir, sıfırdan farklı olması durumunda anizotropik özellik gösterir.

Bir diğer önemli parametre ise Debye sıcaklığıdır (Θ_D) ve malzemelerin ısısal iletkenliği, özgül ısı, elastik sabitleri ve süperiletkenliği ile doğrudan ilişkilidir. Aslında daha yüksek bir Debye sıcaklığı daha yüksek bir fonon termal iletkenliği anlamına gelir. Düşük sıcaklıklarda titreşimden kaynaklanan uyarım yalnızca akustik titreşimlerden kaynaklanır. Ortalama akustik dalga hızından (V_M) Debye sıcaklığının büyüklüğünü tahmin etmek için aşağıdaki denklem kullanılabilir [92] ;

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

Burada M moleküler kütle, n atom yoğunluğu ve ρ kütle yoğunluğu, h Plank sabiti, k_B Boltzmann sabiti ve N_A Avogadro sayısıdır. Çok kristalli malzeme için akustik dalga hızları [93] aşağıdaki denklemlerle verilir;

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

Burada V_T ve V_L izotropik bir malzemede enine ve boyuna akustik dalga hızlarını temsil eder.

2.7. Thermo-pw kodu ve Elastik Sabitlerin Hesaplanması

Quantum ESPRESSO'daki "thermo_pw" modülü, DFT yöntemi kullanılarak elde edilen elektronik yapı hesaplamalarına dayanarak bir malzemenin çeşitli termodinamik özelliklerinin hesaplanması için kullanılmaktadır.

Quantum ESPRESSO'da "Thermo-pw" modülünü kullanmanın temel adımları şunlardır:

1. Elektronik yapı hesaplamaları gerçekleştirilir: "thermo_pw" kullanmadan önce, "pw.x" (temel durum hesaplamaları için) ve "bands.x" (bant yapısı hesaplamaları için) gibi ana Quantum ESPRESSO programları kullanılarak elektronik yapı hesaplamaları yapılmalıdır.
2. İşlem sonrası: elektronik yapı sonuçlarını elde ettikten sonra, elektronik durum yoğunluğu (DOS) ve bant yapıları ile ilgili bilgileri çıkarmak için "projwfc.x" ve ya "dos.x" gibi araçlar kullanılabilir.
3. Termodinamik özellikler: elektronik yapı sonuçlarını aldıktan sonra, "thermo-pw" modülünü kullanarak aşağıdakiler de dahil olmak üzere çeşitli termodinamik özellikleri hesaplanabilir.
 - a. Serbest enerji: Helmholtz serbest enerjisinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanabilir.
 - b. Entropi: Entropi katkıları hesaplanabilir.
 - c. Entalpi: Entalpi katkıları hesaplanabilir.
 - d. Özgül ısı: Özgül ısı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanabilir.
 - e. Gibbs serbest enerjisi: Gibbs serbest enerjisi hesaplanabilir.

4. Giriş ve yapılandırma: " thermo-pw " için sıcaklık aralığı, basınç ve önceki adımlarda elde edilen elektronik yapı verilerine giden yol gibi termodinamik hesaplamalara yönelik parametrelerin belirtildiği bir giriş dosyası hazırlanmalıdır.
5. Yürütme: "thermo-pw.x" giriş dosyasıyla çalıştırılır; elektronik yapı verilerine dayalı olarak termodinamik hesaplamalar gerçekleştirilir.
6. Çıktı: "thermo-pw", hesaplanan termodinamik özellikleri içeren çıktı dosyalarını üretir.

Yukarıdaki adımlarla hesaplanan elastik sabitleri, süperiletkenlik mekanizmasının daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunur ve süperiletken malzemelerin tasarımı ve geliştirilmesinde önemli bir rol oynar. Thermo-pw kodu tarafından sunulan yöntemde [94,95,96] kristal yapı üzerine bir dizi küçük gerilme uygulanır ve daha sonra atomları içeren örgü, uygun gerilme durumunu belirlemek için rahatlatılır. Daha önce de belirtildiği gibi bu tez kapsamında incelenecek olan malzemeler basit ortorombik kristal örgüsüne sahiptir. Bu kristal örgü için thermo-pw kodu kullanılarak elastik sabitler aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Elastik sabitlerin hesaplama işlemine geçmeden önce elastik sabitlerle ilgili bazı açıklamalar yapmak faydalı olacaktır. Bir kristalin elastik sabiti, esneklik uygulanan bir dış zorlanmaya karşı kristalin gösterdiği tepkinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Bu yüzden, elastik sabitlerinin doğru bir şekilde hesaplanmasından elde edilen bilgiler, malzemenin sertliğini, mekaniksel kararlılığını ve yapıyı oluşturan atomların en yakın komşu atomları ile arasında oluşan bağ şiddetleri incelenmek istenildiğinde çok önemli rol oynar. Bu kristallar, kendilerine bir gerilim uygulanarak deforme edildiğinde, atomlarının veya moleküllerinin düzeni uygulanan gerilime tepki olarak değişebilir. Bu deformasyon, kristalin tipine, gerilimin büyüklüğüne ve yönüne bağlı olarak gerilim tensörü tarafından tanımlanabilen çeşitli etkiler ve davranışlarla sonuçlanabilir.

Bir katının elastik özellikleri, farklı basınç ve sıcaklık koşullarında hesaplanabilen ab-initio kuantum mekanik yöntemleriyle incelenebilir. Kristal malzemenin elastik sabitlerini hesaplamak için, bilinen kristal yapılarından yola çıkarak ve ab-initio toplam enerji yöntemlerini kullanarak farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu hesaplamaların birkaç farklı yaklaşımı bulunmaktadır [97,98]:

1. Hacmi Sabit Tutma Yaklaşımı: Bu yöntemde, kristalin birim hücresinin hacmi sabit tutulurken, belirli ve küçük bir deformasyon uygulanır. Bu deformasyon sonrasında malzemenin enerjisi hesaplanır ve elastik sabitler bu enerji değişimleri üzerinden elde edilir.
2. Zor Zorlanma Yaklaşımı (Hooke Yasası): Bu yaklaşımda, birim hücre üzerine uygulanan gerilme (stres) ile bu gerilmeye verilen yanıt olan deformasyon (strain) arasındaki ilişki olan Hooke Yasası kullanılır. Bu ilişki, elastik sabitlerin değerlerini belirlemek için kullanılır.

Her iki yaklaşım da, kristalin elastik davranışını anlamak ve malzemenin elastik özelliklerini hesaplamak için kullanışlıdır. Bu hesaplamalar, malzemenin mekanik dayanıklılığı, termal davranışı ve potansiyel uygulamaları hakkında önemli bilgiler sağlar. Küçük gerinim için gerilim tensörü gerinim ile orantılıdır.

$$\sigma_i = \sum_l C_{i,l} E_l \quad (2.56)$$

$C_{i,l}$ tensör elastik sabiti, temsili E_i gerinim kuvveti ve sıfır sıcaklıkta bu şekilde yazılabilir:

$$C_{i,l} = \frac{\partial \sigma_i}{\partial E_l} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 U}{\partial E_i \partial E_l} \quad (2.57)$$

Bu ilişki kullanılarak sonlu ve küçük gerinimler için toplam enerji şu şekilde yazılabilmektedir:

$$U = \frac{V}{2} \sum_l E_l C_{i,l} E_l \quad (2.58)$$

Gerinimin biçimini seçerek ve enerjiyi ikinci dereceden fonksiyona uydurarak elastik sabitini hesaplayabiliriz. Prosedür, ortorombik sistem için ayrı ayrı tartıştığımız katının laue sınıfına bağlıdır. Laue sınıfını anlamak, kristalografide önemlidir; çünkü kristalin simetrisini, örgü parametrelerini, uzay grubunu ve kristalografik eksenlerin yönelimini belirlemeye yardımcı olur. Bu bilgi, çeşitli bilimsel ve teknolojik uygulamalarda kristalin yapısını, özelliklerini ve davranışını incelemek için çok önemlidir.

Ortorombik sistemde tüm katılar D_{2h} (mmm) laue sınıfına aittir, dolayısıyla elastik sabit tensörünün sıfır olmayan elemanları tüm nokta grupları için aynıdır ve C_{11} , C_{12} ,

C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , ve C_{66} olmak üzere dokuz bağımsız elastik sabiti ortaya çıkar.

Elde ettiğimiz E_C uygulanarak, gerilim tensörlerini

$$\sigma_1 = C_{11} E_1 \quad (2.59)$$

$$\sigma_2 = C_{12} E_1 \quad (2.60)$$

$$\sigma_3 = C_{13} E_1 \quad (2.61)$$

şeklinde elde ederiz. E_D uygulanırsa

$$\sigma_2 = C_{22} E_2 \quad (2.62)$$

$$\sigma_3 = C_{23} E_2 \quad (2.63)$$

yazılabilir. Son olarak E_E uygulandığında,

$$\sigma_3 = C_{33} E_3 \quad (2.64)$$

elde edilir. Elastik sabit tensörünün diğer bileşenlerini elde etmek için ortorombik hücresinin şekli değiştirilebilir. Bu durumda E_G uygulanırsa

$$\sigma_6 = C_{66} E_6 \quad (2.65)$$

ve E_H uygulanırsa,

$$\sigma_5 = C_{55} E_5 \quad (2.66)$$

elde edilebilir. Son olarak, E_I uygulanarak,

$$\sigma_4 = C_{44} E_4 \quad (2.67)$$

bulunur. Enerjiyi gerinimin bir fonksiyonu olarak kullanmak için aşağıdaki gerinimler ve bağıntılar kullanılabilir. Bu durumda

E_C 'ye uygulayarak,

$$U_C = \frac{V}{2} C_{11} E_1^2 \quad (2.68)$$

E_D 'ye uygulayarak,

$$U_D = \frac{V}{2} C_{22} E_2^2 \quad (2.69)$$

E_E 'ye uygulayarak,

$$U_E = \frac{V}{2} C_{33} E_3^2 \quad (2.70)$$

E_B 'ye uygulayarak,

$$U_B = \frac{V}{2} (C_{11} + C_{22} + 2C_{12}) E_1^2 \quad (2.71)$$

$E_{B'}$ 'ye uygulayarak,

$$U_{B'} = \frac{V}{2} (C_{11} + C_{33} + 2C_{12}) E_1^2 \quad (2.72)$$

$E_{B''}$ 'ye uygulayarak,

$$U_{B''} = \frac{V}{2} (C_{22} + C_{33} + 2C_{23}) E_2^2 \quad (2.73)$$

sonuçları elde edilebilir. Bu gerinimler ortorombik hücreyi korur ve altı elastik sabiti hesaplamamızı sağlar. Son üç elastik sabiti elde etmek için ise E_G , E_H ve E_I ifadelerinin uygulanması gerekir. Böylece, E_G uygulanarak

$$U_G = \frac{V}{2} C_{66} E_6^2 \quad (2.74)$$

E_H uygulanarak

$$U_H = \frac{V}{2} C_{55} E_5^2 \quad (2.75)$$

E_I uygulanarak

$$U_I = \frac{V}{2} C_{44} E_4^2 \quad (2.76)$$

elde edilir. Bu denklemleri çözmek için aşağıdaki denklemlerden yararlanılabilir.

$$C_{11} = \frac{1}{V} \frac{d^2 U_C}{dE_1^2} \quad (2.77)$$

$$C_{22} = \frac{1}{V} \frac{d^2 U_D}{dE_2^2} \quad (2.78)$$

$$C_{33} = \frac{1}{V} \frac{d^2 U_E}{dE_3^2} \quad (2.79)$$

$$C_{12} = \frac{1}{2V} \frac{d^2 U_B}{dE_1^2} - \frac{(C_{11} + C_{22})}{2} \quad (2.80)$$

$$C_{13} = \frac{1}{2V} \frac{d^2 U_{B'}}{dE_1^2} - \frac{(C_{11} + C_{33})}{2} \quad (2.81)$$

$$C_{23} = \frac{1}{2V} \frac{d^2 U_{B''}}{dE_2^2} - \frac{(C_{22} + C_{33})}{2} \quad (2.82)$$

$$C_{44} = \frac{1}{V} \frac{d^2 U_I}{dE_4^2} \quad (2.83)$$

$$C_{55} = \frac{1}{V} \frac{d^2 U_H}{dE_5^2} \quad (2.84)$$

$$C_{66} = \frac{1}{V} \frac{d^2 U_G}{dE_6^2} \quad (2.85)$$

Ayrıca bu kısımda kullanılan E_C , E_D , E_E , E_G , E_H , E_I , E_B , EB' ve EB'' ifadeleri aşağıdaki matrislerle ifade edilmektedir.

$$E_C = \begin{vmatrix} E_{1,1}, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & 0 \end{vmatrix} \quad (2.86)$$

$$E_D = \begin{vmatrix} 0, & 0, & 0 \\ 0, & E_{2,2}, & 0 \\ 0, & 0, & 0 \end{vmatrix} \quad (2.87)$$

$$E_E = \begin{vmatrix} 0, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & E_{3,3} \end{vmatrix} \quad (2.88)$$

$$E_B = \begin{vmatrix} E_{1,1}, & 0, & 0 \\ 0, & E_{1,1}, & 0 \\ 0, & 0, & 0 \end{vmatrix} \quad (2.89)$$

$$E_{B'} = \begin{vmatrix} E_{1,1}, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & E_{1,1} \end{vmatrix} \quad (2.90)$$

$$E_{B''} = \begin{vmatrix} 0, & 0, & 0 \\ 0, & E_{2,2}, & 0 \\ 0, & 0, & E_{2,2} \end{vmatrix} \quad (2.91)$$

$$E_G = \begin{vmatrix} 0, & E_{1,2}, & 0 \\ E_{1,2}, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & 0 \end{vmatrix} \quad (2.92)$$

$$E_H = \begin{vmatrix} 0, & E_{1,3}, & 0 \\ 0, & 0, & 0 \\ E_{1,3}, & 0, & 0 \end{vmatrix} \quad (2.93)$$

$$E_I = \begin{vmatrix} 0, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & E_{2,3} \\ 0, & E_{2,3}, & 0 \end{vmatrix} \quad (2.93)$$

2.8. Ab initio Örgü Dinamiği Teorisi

Bu metotta kristaldeki elektron-iyon potansiyeli atomik yerdeğiştirmelere bağlı olan bir $\lambda=(\lambda_i)$ parametrelerinin sürekli bir fonksiyonu olarak kabul edilir [82]. Böylece elektronların temel hal enerjisinin bu parametreye göre türevi;

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (2.94)$$

denklemleri ile ifade edilebilmektedir. Burada $n_\lambda(r)$ elektron yoğunluk dağılımıdır. E_λ ise elektronların temel durum enerjisini ifade etmektedir. Böylece E_λ enerjisinin ikinci dereceden türevi kuvvet sabitleri matrisi ile ilişkilidir ve bu ilişki aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} = \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{iyon}}(R - R') + \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{elektron}}(R - R'). \quad (2.95)$$

Kuvvet sabitleri aşağıda belirtilen iyonik enerjinin yerdeğiştirmeye göre ikinci türevinden hesaplanabilmektedir;

$$E_{\text{iyon-iyon}} = \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|}. \quad (2.96)$$

Denklem (2.96) ifadesinde bulunan toplam sonsuz bir kristalde yakınsamaz. Bundan dolayı bu toplama işlemi ters örgü uzayında gerçekleştirilir. Son olarak elektronik

kuvvet sabitleri iyon-elektron etkileşiminden oluşan potansiyellerle aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha i, \beta j}^{\text{elektron}}(R - R') \\ = \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)} \frac{\partial V_{\text{iyon}}(r)}{\partial u_{\beta j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{\text{iyon}}(r)}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \right) dr \end{aligned} \quad (2.97)$$

Toplam kuvvet sabiti hareket denkleminde yerine konularak hem iyonların titreşim enerjileri hem de titreşim vektörleri hesaplanır.

$$M_i \ddot{u}_i(R) = - \sum_{R', j} \Phi_{\alpha \beta}^{\text{iyon+elektron}} u_{\beta}(R') \quad (2.98)$$

2.9. Quantum-Espresso Yazılımı

Tez kapsamında Quantum-Espresso programı kullanılarak yapılmış olan hesaplamalar, yoğunluk fonksiyonel teorisi, düzlem dalga temel setleri ve sözde potansiyeller gibi temellere dayanan ilk prensipler elektronik yapı hesaplamaları ve malzeme modellemesini içermektedir [50,51]. Bu ücretsiz program, ultrasoft pseudopotansiyelleri kullanarak yapısal parametreleri (örgü sabitleri, bulk modülü, elastik sabitler), elektronik bant yapısını, elektronik durum yoğunluğunu, fonon dağılım eğrilerini, süperiletkenlik özelliklerini ve toplam enerjiyi hesaplamak için kullanılabilen DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) tabanlı bir programdır.

Tezde incelenen her materyal için detaylı hesaplamalar yapılacak ve sonuçlar daha sonraki bölümlerde açıklanacaktır. Quantum-Espresso programı, malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin anlaşılması ve modellemesi için önemli bir araçtır ve tezin amacına ulaşmak için kullanılmıştır.

3. MORUP VE WRUP MALZEMELERİ İÇİN HESAPLAMA VE SONUÇLAR

3.1. Hesaplama Yöntemi

Bu bölümde Quantum-Espresso paket programı kullanılarak çeşitli hesaplamalar yapılmıştır [50, 51]. DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) tabanlı olup, ultrasoft pseudopotansiyelleri kullanarak yapısal parametreler (örgü sabitleri, bulk modülü, elastik sabitler, elektronik band yapısı, elektronik durum yoğunluğu, fonon dağılım eğrileri, süperiletkenlik özellikleri ve toplam enerjisi gibi) hesaplayabilmektedir [79]. Bu hesaplamalarda norm-korunmalı pseudopotansiyeller kullanılarak elektronlar ve iyonlar arasındaki etkileşimler hesaba katılmıştır [99]. Hesaplamalarda düzlem-dalga yöntemi kullanıldığı için, düzlem dalgalarının sayısı belirli bir kesme enerjisi sınırlanmıştır ve bu kesme enerjisi 60 Ry olarak belirlenmiştir. Yoğunluk hesaplamaları için ise kesme enerjisi 600 Ry olarak belirlenmiştir. Ayrıca, Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) geometri optimizasyonu algoritması, MoRuP ve WRuP kristal yapılarının optimize edilmesinde kullanılmıştır [100]. Bu hesaplamalar, malzemelerin elektronik yapılarının ve fiziksel özelliklerinin anlaşılması için önemlidir ve tezin amacına ulaşmasında Quantum-Espresso programı ve ilgili yöntemler başarıyla kullanılmıştır. Hesaplamalarda indirgenemez Brillouin bölgesi (IBZ) Monkhorst-Pack [101] şeması kullanılarak k vektör noktalarına ayrılmış ve enerji ifadeleri kendiliğinden uyumlu Kohn-Sham [70] denklemleri kullanılarak elde edilmiştir. Enerji hesaplamaları için Brillouin bölgesi üzerinde entegrasyon, $(6 \times 6 \times 6)$ Monkhorst-Pack örgüsüyle oluşturulan özel $\vec{k}$ noktaları kullanılarak gerçekleştirilmiştir [70]. Elektronik özelliklerin hesaplanmasında ise bileşikler için daha yoğun bir $(24 \times 24 \times 24)$ $\vec{k}$ –nokta ağı kullanılmıştır. Örgü titreşim hesaplamaları için Doğrusal Tepki Yaklaşımı ile Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi kullanılmıştır [50,51]. Fonon hesaplamaları oldukça yoğun olduğundan, öncelikle $(2 \times 2 \times 2)$ $\vec{q}$ -ağında toplamda sekiz adet dinamik matris hesaplanmıştır. Bu matrisler daha sonra Fourier dönüşümü kullanılarak gerçek uzaya dönüştürülmüş ve istenilen $\vec{q}$ -noktasında fonon modları incelenecek hale getirilmiştir. Bu sayede kuvvet sabitleri belirlenmiştir. Bu kuvvet

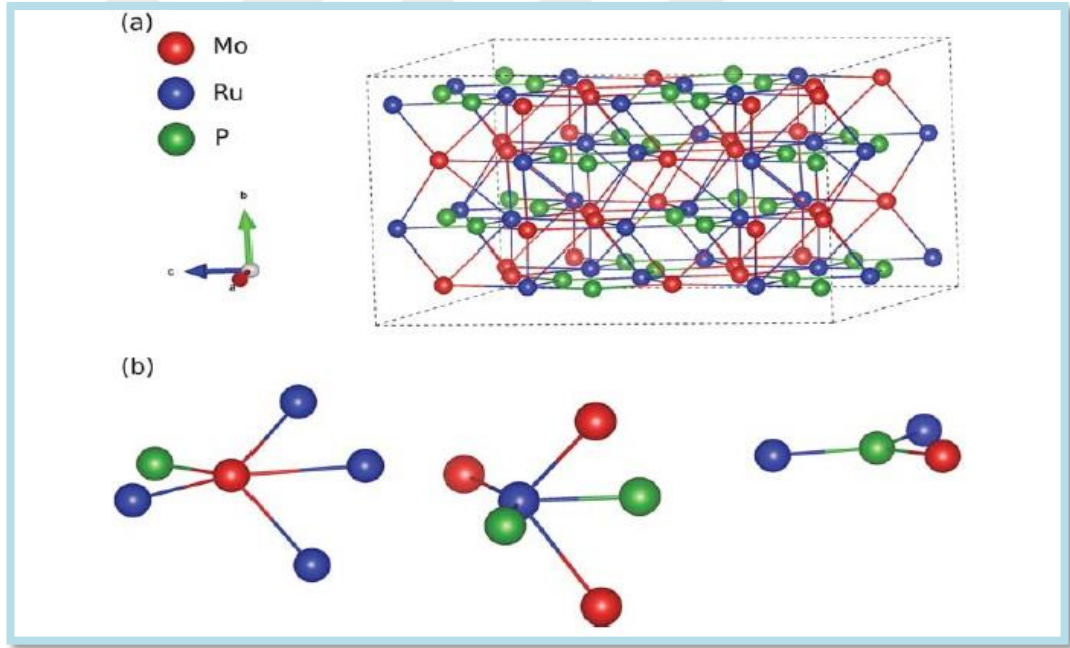
sabitleri, herhangi bir $\vec{q}$ noktasında fonon frekanslarını hesaplamak için kullanılmaktadır. Daha sonra bu dinamik matrisler Fourier dönüşümü ile tam fonon spektrumu ve kısmi fonon durum yoğunluğu sonuçlarının elde edilmesinde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Migdal-Eliashberg [56,57] yaklaşımı kullanılarak süperiletkenlik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Bu hesaplamalara dayanarak elektron-fonon etkileşim matrisi ve Eliashberg fonksiyonu elde edilmiştir.

3.2. MoRuP Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

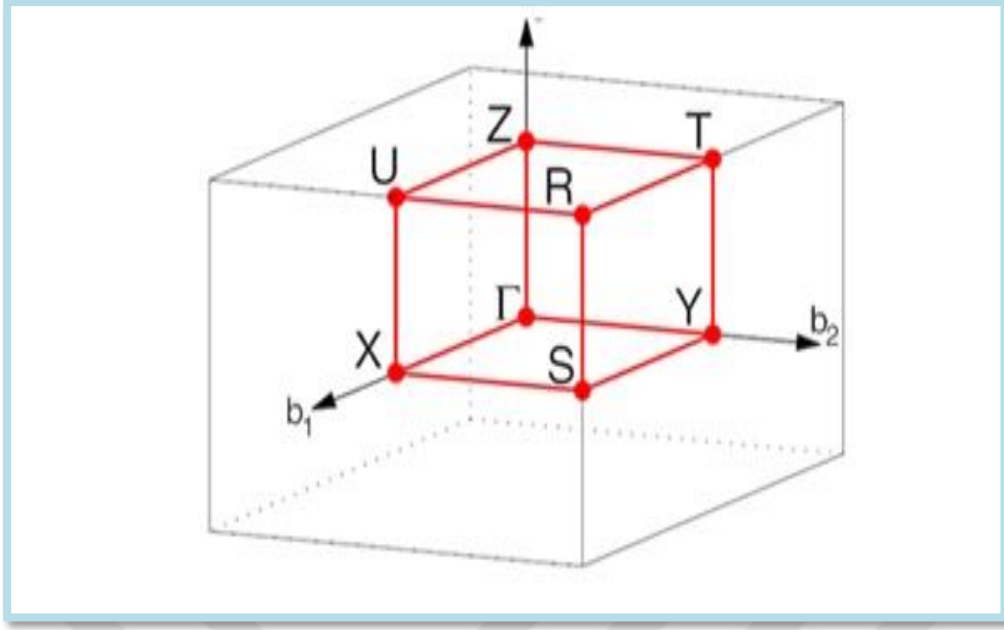
3.2.1. MoRuP malzemesinin yapısal özellikleri

Bu çalışmada incelenen malzemeler benzer yapısal özelliklere sahiptir. MoRuP bileşiği, yaygın olarak bilinen basit ortorombik TiNiSi-tipi kristal yapıya sahiptir ve bu kristal yapısı Şekil 3.1.(a)'da gösterilmektedir. Uzay grubu numarası Pnma (no:62) olarak belirlenmiştir. Bu kristal yapının atomlarının Wyckoff pozisyonları şu şekildedir: Mo atomu için 4(c) (x_{Mo} , 1/4, z_{Mo}), Ru atomu için 4(c) (x_{Ru} , 1/4, z_{Ru}) ve P atomu için 4(c) (x_P , 1/4, z_P). Ortorombik MoRuP fazında, 12 atom (4 formül birimi) ve altı iç parametre (x_{Mo} , z_{Mo} , x_{Ru} , z_{Ru} , x_P , z_P) içeren primitif birim hücre bulunmaktadır. Bu yapı karmaşık bir yapıdır. Ab initio hesaplamalarının ilk aşamasında enerji-hacim grafiği çizilerek malzemenin DFT'ye göre en kararlı olduğu nokta belirlenmiş ve enerji-hacim grafiği Murnaghan eşitliğine uygun şekilde uydurularak malzemenin örgü parametreleri (a, b ve c), bulk modülü (B) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') hesaplanmıştır. Fit sonucunda elde edilen MoRuP malzemesi için örgü parametreleri değerleri $a= 6.0245 \text{ \AA}$, $b=3.9123 \text{ \AA}$ ve $c=6.9762 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Bu parametrelerin değerleri daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. Tablo 3.1'de hesaplanan üç örgü parametresi, altı iç parametre (x_{Mo} , z_{Mo} , x_{Ru} , z_{Ru} , x_P , z_P), hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi hesaplamaları MoRuP malzemesi için gösterilmiştir. o-MoRuP için hesaplanan örgü parametreleri (a, b ve c) görüldüğü gibi deneysel değerler ile uyum içindedir ve bu da yaptığımız hesaplamaların doğruluğunun bir kanıtı olarak gösterilebilir [28,29,30,21]. B ve B' sonuçlarının değerleri, daha önce yapılmış teorik çalışmanın sonuçlarıyla (örneğin OLCAO [28]) benzerlik göstermektedir. Bu durum, kullanılan yöntemin doğruluğu ve güvenilirliği açısından önemlidir ve yapılan hesaplamaların tutarlılığını destekler. Hesaplanan yapısal parametreler kullanılarak MoRuP için TiNiSi kristal yapısı Şekil 3.1.(a)'da çizilmiştir, Şekil 3.1.(b)'de ise Mo, Ru ve P atomlarının koordinasyon sayıları

gösterilmektedir. Ayrıca, indirgenmiş Brillouin bölgesi ise Şekil 3.2.'de görülmektedir. MoRuP'nin kristal yapısında, her bir Mo atomuyla dört Ru atomu ve bir P atomundan oluşan beşli bir yapı bulunur. Her Ru atomu üç Mo atomu ve iki P atomu ile bağ yapar. Ayrıca, her bir P atomu bir Mo atomu ve iki Ru atomu ile bağlanır. Mo ve P atomları arasındaki bağ uzunluğu değeri 2.43 Å'dir, bu değer Mo atomunun yarıçapı olan (1.45 Å) ve P atomunun kovalent yarıçapı olan (1.07 Å) toplamından daha küçüktür. Bunun yanı sıra, Ru-P en kısa mesafesi (2.31 Å), Ru atomunun atom yarıçapı (1.34 Å) ve P atomunun kovalent yarıçapı (1.07 Å) toplamından daha kısadır. Ayrıca, en kısa Mo-Ru bağ uzunluğu (2.85 Å), atom yarıçaplarının toplamından biraz daha uzundur (2.79 Å). Bu sonuçlar atomik bağlanmalarda kovalent bağ etkilerinin yanısıra iyonik ve metalik bağ etkilerinin de görüldüğünü göstermektedir.



Şekil 3.1 (a) MoRuP malzemesi için kristal yapının gösterimi. ve (b) Mo, Ru ve P atomlarının koordinasyon sayıları.



Şekil 3.2. Ortorombik yapı için indirgenmiş Brillouin bölgesinin gösterimi [63].

Tablo 3.1. MoRuP bileşigi için hesaplanan örgü parametreleri ve iç parametreler , hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi (B') değerlerinin önceki deneysel değerlerle kıyaslanması.

Kaynak	a (Å)	b (Å)	c (Å)	(x_{Mo} , x_{Ru} , x_P)	(z_{Mo} , z_{Ru} , z_P)	B (GPa)	B'
MoRuP	6.0245	3.9123	6.9762	(0.02495,0.13999,0.2548)	(0.67038,0.06897,0.38444)	272.7	4.41
Deneysel[21]	6.0351	3.8573	6.9936				
Deneysel[30]	6.0350	3.8570	6.9440				
Deneysel[29]	6.0350	3.8531	6.9436	(0.02622,0.14182,0.4322)	(0.82952,0.06748,0.38235)		
OLCAO [28]						304.7	4.03

3.2.2. MoRuP malzemesinin elektronik özellikleri

Elektronik özelliklerin hesaplanması malzemenin iletkenlik özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlar. Ayrıca, süperiletkenlik genellikle elektron-fonon etkileşimi ile ilişkilendirildiğinden, elektronik özelliklerin analizi süperiletkenliğin anlaşılmasında kritik bir rol oynar. Özellikle Fermi seviyesi civarındaki elektronik yapıların incelenmesi, süperiletkenliğin kökenini anlamak için önemli bir adımdır. MoRuP için yüksek simetri yönünde elektronik enerji bant dağılımı, Şekil 3.3.'te gösterildiği gibi elde edilmiştir. Bu şekilde elde edilen bilgiler, malzemenin elektronik yapısını ve potansiyel süperiletkenlik özelliklerini anlamak için kullanılır. Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınmış ve yatay kesikli çizgiyle gösterilmiştir. Elde edilen bulgular, daha önce yapılan teorik çalışmalarla [30, 31] ile oldukça uyumludur. Değerlik ve iletkenlik bantlarının Fermi seviyesini kesmesi açıkça görülmektedir. Bu da MoRuP malzemesinin metalik yapıya sahip olduğunu göstermektedir. BCS teorisi, süperiletkenliğin Fermi seviyesi civarındaki elektronlardan kaynaklandığını belirtmektedir. Bu nedenle, Fermi seviyesi civarındaki elektronik durum yoğunluğunun hesaplanması son derece önemlidir. Bu hesaplama, MoRuP'nin metalik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. MoRuP, ZrRuP [27] ile karşılaştırıldığında, Mo'nun iki ek valans elektronu nedeniyle Fermi seviyesini kesen daha fazla banta sahiptir. Fermi seviyesini kesen bantlar, Şekil 3.3.'de farklı renklerle (kırmızı, mavi, yeşil ve mor) gösterilmiştir.

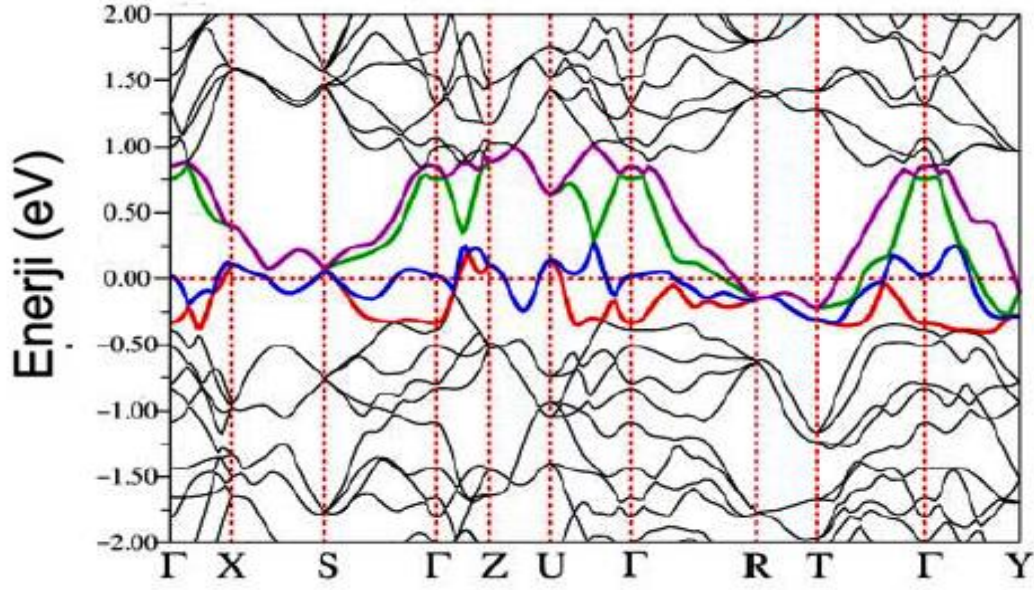
İncelenen bileşiğin elektronik durum yoğunluğu (DOS) grafiği, Şekil 3.3.'te gösterildiği gibi iki belirgin bölgeden oluşmaktadır. Bu bölgeler, birbirinden 4.4 eV'lik büyük bir boşlukla ayrılmıştır. -13.2 ve -11.5 eV arasında uzanan alt bölge, Ru (Rutenyum) 5p, Mo (Molibden) 5p ve Mo 4d durumlarından kaynaklanan katkıları içermektedir. Bu durumlar, elektron yoğunluğunun bu enerji aralığında bulunmasına neden olur. Yüksek bölgenin alt kısmı ise -7.1 ve -4.0 eV aralığında yer alır ve P (Fosfor) 3p durumları ile d geçiş durumları arasında güçlü bir hibridizasyon içerir. Bu hibridizasyon, metal atomları arasında güçlü bir kovalent etkileşimi doğrular. Fosfor atomunun enerji aralığındaki d geçiş durumları, metal atomları arasında güçlü bir şekilde hibritlenir. Son olarak, molibden atomları ile değiştirilen zirkonyum atomları içeren ZrRuP bileşiğinde Fermi elektron seviyesindeki durum yoğunluğu $N(E_F)$ değeri 6.48'den, MoRuP'de 9.89 durum/eV'ye % 34'ten fazla bir artış göstermiştir [27]. Bu değişiklik, elektronik özelliklerde önemli bir etki yaratır

ve malzemenin iletkenlik özellikleri üzerinde belirgin bir etkisi olabilir. Bu büyük gelişme, muhtemelen MoRuP'nin izoyapısal bileşiği ZrRuP'den daha yüksek bir T_c süperiletkenlik geçiş sıcaklığı değerine sahip olmasına neden olacaktır. Çünkü daha yüksek bir $N(E_F)$ değeri, daha yüksek bir elektron-fonon etkileşme parametresine ve bu da daha yüksek bir T_c değerine yol açabilir.

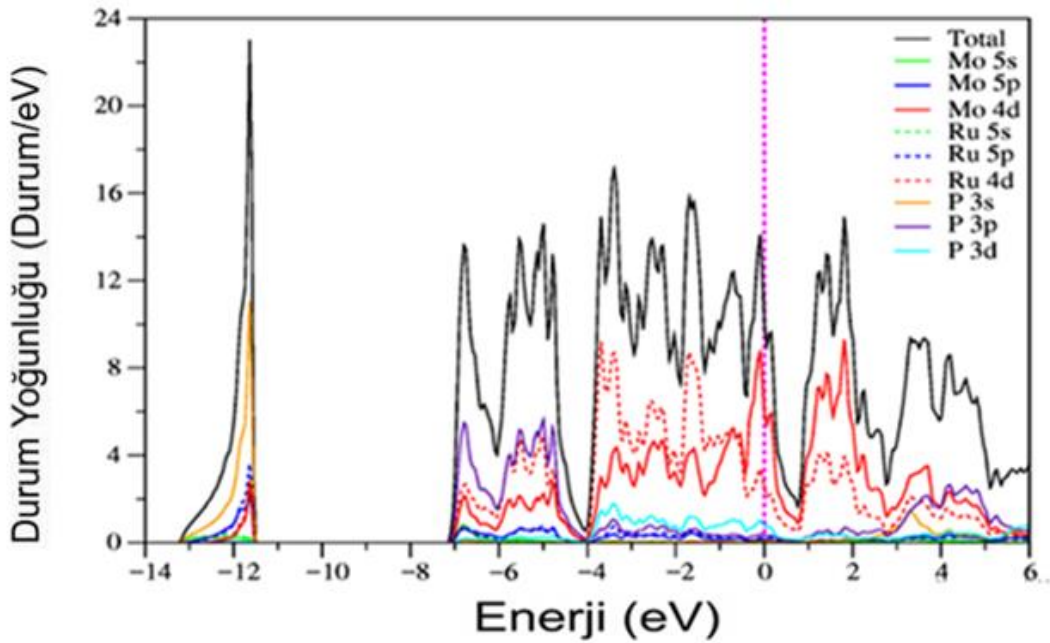
Süperiletkenliği incelerken Fermi seviyesi elektronik durum yoğunluğunu $N(E_F)$ hesaplamak önemlidir. Çünkü McMillan-Hopfield ifadesine göre elektron-fonon etkileşim parametresi $N(E_F)$ ile doğru orantılı olarak artar ve aşağıdaki formülden hesaplanır [58].

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

(λ) elektron-fonon etkileşim parametresi; $N(E_F)$ Fermi seviyesi elektronik durum yoğunluğu, M atomik kütle, $\langle \omega^2 \rangle$ ortalama fonon frekansının karesi ve $\langle I^2 \rangle$ ise elektron-fonon etkileşimini temsil etmektedir. Bu formülden görüldüğü gibi hem elektronik yapının hem de titreşim özelliklerinin incelenmesi elektron-fonon etkileşiminin ve süperiletkenliğin anlaşılması için olmazsa olmazdır. Bu ifadeye göre, $N(E_F)$ değeri artınca λ değeri de doğrusal olarak artar. MoRuP'nin $N(E_F)$ değeri 9.89 durum/eV, FLAPW ile hesaplanan $N(E_F)$ değeri 10.08 durum/eV'a oldukça yakın bulunmuştur [31]. Mo, Ru ve P atomlarının katkıları sırasıyla % 62, % 27, % 11 olarak elde edilmiştir. $N(E_F)$ değerine özellikle Mo 4d ve Ru 4d durumları, sırasıyla yaklaşık % 60 ve % 25, olarak katkı sağlamaktadır. Bu sonuç, MoRuP malzemesinde süperiletkenliğin büyük oranda Mo 4d elektronlarından kaynaklandığını göstermektedir.



Şekil 3.3. MoRuP için elektronik bant yapı grafiği.



Şekil 3.4. MoRuP bileşiği için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu grafiği.

3.2.3. MoRuP malzemesinin elastik ve mekanik özellikleri

Süperiletkenlerin elastik sabitlerinin hesaplanması, süperiletkenlikteki mekanik ve fonon özellikleri arasındaki bağlantı nedeniyle büyük önem taşır. BCS süperiletkenlik teorisinde, normal durumdan süperiletken duruma geçiş, elektron-fonon etkileşimi aracılığıyla gerçekleşir. BCS teorisinde, elektron-fonon etkileşimindeki fononların rolü de dikkate alındığında, elastik sabitlerin hesaplanmasının önemi daha iyi anlaşılabilir. Ayrıca, uzun dalga boyuna sahip fonon

spektrumu neredeyse malzemenin elastik sabitlerine bağlıdır. Bu nedenle, bir bileşiğin süperiletkenlik özellikleri, elastik özellikleriyle ilişkilendirilebilir. Elastik sabitler, malzemenin mekanik davranışını ve fonon spektrumunu etkileyerek süperiletkenlik özelliklerini etkiler. Dolayısıyla, elastik sabitlerin hesaplanması, süperiletkenlik mekanizmasının daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunur ve süperiletken malzemelerin tasarımı ve geliştirilmesinde önemli bir rol oynar. Basit ortorombik örgünün simetrisi nedeniyle 21 elastik sabit, 9'a indirgenebilir. Bu elastik sabitler C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , ve C_{66} olarak adlandırılır. Bu elastik sabitlerin hesaplanmasında yaygın olarak bilinen gerilme-gerinim yöntemi [85,86] kullanılmıştır. Ne yazık ki hesaplamış olduğumuz sonuçları kıyaslamak için daha önce yapılmış herhangi bir deneysel veya teorik çalışma mevcut değildir. Tablo 3.2.'de MoRuP'nin üç Cauchy basıncı (C_{12} - C_{66} , C_{13} - C_{55} , C_{23} - C_{44}) [102] da sunulmuş olup, üç diyagonal elastik sabit C_{11} , C_{22} ve C_{33} sırasıyla x, y ve z eksenleri boyunca doğrusal sıkıştırmaya dirençleri temsil eder. Tablo 3.2'ye göre, C_{11} değeri C_{22} ve C_{33} değerlerinden daha küçüktür. Bu durum, incelenen bileşiğin x-ekseni boyunca sıkıştırılmasının, y-ekseni ve z-ekseni boyunca sıkıştırılmasından daha kolay olduğunu ima etmektedir. Geriye kalan diyagonal elastik sabitler C_{44} , C_{55} ve C_{66} , sırasıyla (011), (101) ve (110) düzlemleri boyunca kayma deformasyonuna karşı dirençleri gösterir. Tablo 3.2.'deki sonuçlara göre, C_{44} , C_{55} ve C_{66} elastik sabitlerine göre daha büyük bir değere sahiptir. Bu gözlem, kayma direncinin (011) düzlemiyle (101) ve (110) düzlemlerine kıyasla daha güçlü olması gerektiğini ima etmektedir. Ortorombik bileşiklerin bağ karakteri, üç Cauchy basıncına (C_{12} - C_{66} , C_{13} - C_{55} , C_{23} - C_{44}) göre açıklanabilir. Daha pozitif Cauchy basıncına sahip olan bileşikler genellikle metalik yapıda olan bağlar oluşturma eğiliminde iken, daha negatif Cauchy basıncına sahip olan bileşikler daha çok açılal karaktere sahip bağlar oluşturma eğilimindedir. Tablo 3.2.'de, MoRuP'nin üç Cauchy basıncının büyük pozitif değerlere sahip olduğu görülmektedir, bu da daha güçlü metalik bağlanma olduğunu gösterir. Son olarak, ortorombik kristallerin mekanik kararlılığı, elastik sabitlere ilişkin teori kısmında verilen Denklem (2.45) ile hesaplanabilir [87]. Tablo 3.2.'den çıkarılabileceği gibi, hesaplanan elastik sabit değerleri, ortorombik TiNiSi-tipi kristal yapıdaki MoRuP bileşiğinin mekanik kararlılık kriterlerini karşıladığını göstermektedir.

Tablo 3.2. Ortorombik MoRuP bileşiği için hesaplanmış elastik sabitler (GPa biriminde C_{ij}).

Kaynak	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12-} C_{66}	C_{13-} C_{55}	C_{23-} C_{44}
MoRuP	367.88	224.64	214.32	394.83	164.85	497.88	123.71	115.90	119.13	105.51	98.42	41.14

Kristal malzemelerin elastik modülleri, tek kristal elastik sabitlerinden Voigt yaklaşımı [53] ve Reuss yaklaşımı [54] kullanılarak tahmin edilebilir. Ortorombik MoRuP bileşiği için belirlenen hacim modülü (B_{VHR}), Shear modülü (G_{VHR}), Young modülü (E), B_H/G_H oranı ve Poisson oranı değerleri Tablo 3.3.'te sunulmuştur. Önceki deneysel veya teorik veriler olmadığından, MoRuP bileşiklerinin elastik modülleriyle karşılaştırma yapamıyoruz. Ancak, toplam enerji hesaplamalarından elde ettiğimiz B değeri (Tablo 3.1.'e bakınız) ile elastik hesaplamalardan elde edilen B_H değeri arasında uyum olduğunu görülebilir. Bu uyum, GGA hesaplamalarımızın tutarlılığını göstermektedir. Hacim modülü, malzemenin genel dayanıklılığı hakkında bilgi verirken, diğer modüllere de bakmak önemlidir. Tablo 3.3.'teki değerlere göre, MoRuP bileşiğinin hacim modülü (B_{VRH}) ve Shear modülü (G_{VRH}) belirlenmiştir. Ayrıca, Young modülü (E), B_H/G_H oranı ve Poisson oranı da verilmiştir. Pugh oranı (B_H/G_H) ve Poisson oranı (σ), malzemelerin esneklik ve kırılma özelliklerini belirlemek ve atomlar arası etkileşimin doğasını anlamak için kullanılan önemli parametrelerdir [88,89]. MoRuP bileşiğinin Poisson oranı 0.26'dan büyük olduğu gözlemlenmiştir, bu da bileşiğin esnek bir yapıya sahip olduğunu ve atomlar arası bağların merkezi kuvvete ait olduğunu gösterir. Poisson oranı, malzemenin bağlarının doğasını belirlemeye yardımcı olur; kovalent malzemelerde genellikle 0.1 civarında iken, metalik malzemelerde 0.26 civarında olur. MoRuP bileşiği için Poisson oranının bu değeri, malzemenin metalik bağlarının önemli olduğunu gösterir. Pugh kriterlerinde B_H/G_H oranının kritik değeri 1.75'tir. MoRuP bileşiği için bu oran 1.75 değerinden daha yüksektir, bu da malzemenin esnek ve işlenebilir olduğunu gösterir. Bu sonuçlar, incelenen MoRuP malzemesinin kolay bir şekilde işlenebilir ve teknolojik uygulamalarda değerlendirilebilir olduğunu göstermektedir. Elastik anizotropi, mikro ölçekli çatlama, plastik deformasyon, yüklü kusur hareketliliği, faz dönüşümleri, mekanik verim noktaları ve elastik kararsızlık gibi birçok faktörü etkiler. Bu nedenle, elastik anizotropinin araştırılması kesinlikle gereklidir. Elastik anizotropiyi belirlemek için çeşitli anizotropik indeksler bulunmaktadır.

Hesaplamalarımızda evrensel anizotropi katsayı (A^U) ve yüzde anizotropi indeksleri (A_B ve A_G) teori kısmında verilen Denklem 2.53 ile hesaplanabilir. Eğer bu sabitler sıfır ise malzeme izotropik özellik gösterirken sıfırdan farklı olması durumunda anizotropik özellik göstermektedir. MoRuP için hesaplanmış sabitler Tablo 3.3.'te verilmiştir. Bu değerleri incelendiğinden üç değerinden sıfırdan farklı olduğu görülmektedir. Bu sonuç malzemelerin anizotropik davranış gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 3.3. MoRuP malzemesi için hesaplanmış izotropik bulk modülü B_{VRH} , Shear modülü G_{VRH} , Young modülü E (tümü GPa cinsinden), B_H/G_H oranı ve Poisson oranı σ 'nın hesaplanan değerleri.

Kaynak	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	B_H/G_H	σ	A^U	A_B	A_G
MoRuP	274.24	272.46	273.35	115.533	109.55	112.54	296.86	2.428	0.319	0.2796	0.0033	0.0265

Bir diğer önemli parametre Debye sıcaklığı (Θ_D) ise malzemenin termal iletkenlik, özgül ısı, elastik sabitler ve süperiletkenlik gibi özellikleriyle doğrudan ilişkilidir. Düşük sıcaklıklarda, titreşim uyarımları genellikle akustik titreşimlerden kaynaklanır. Bu nedenle, Debye sıcaklığı (Θ_D), elastik sabitlerden elde edilebilir, çünkü uzun dalga boyu sınırında akustik fonon dallarıyla yakından ilişkilidir. Bu durumda, ortalama akustik dalga hızı (V_M) kullanılarak (Θ_D), teori kısmında verilen Denklem 2.54 ile hesaplanabilir. Ayrıca MoRuP için hesaplanan elastik modüller kullanılarak, Denklem 2.55 yardımıyla akustik dalga hızları V_T , V_L ve V_M elde edilebilir. Tablo 3.4.'de hesaplanan Debye sıcaklığı ve akustik dalga hızları görülmektedir. MoRuP için Debye sıcaklık değeri 485 K bulunmuştur ve bu değer ZrRuP için hesaplanan 503 K değerinden daha küçüktür [27]. Bu nedenle , MoRuP'nin ısı iletkenliği ZrRuP'den biraz daha düşük olabilir.

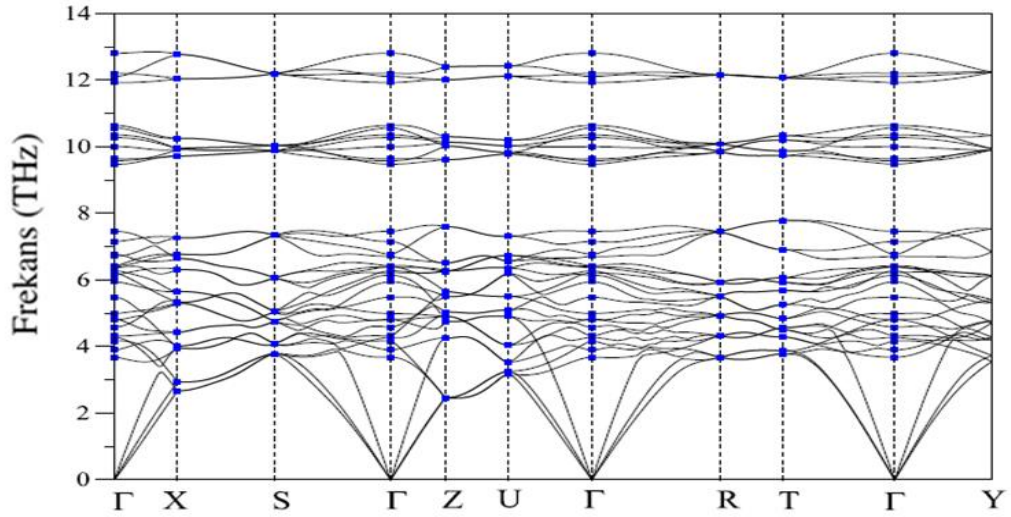
Tablo 3.4. MoRuP için enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama (V_M) elastik dalga hızları ve Debye sıcaklığın (Θ_D) hesaplanan değerleri.

Kaynak	V_T (m/s)	V_L (m/s)	V_M (m/s)	Θ_D (K)
MoRuP	3496	6781	3901	485

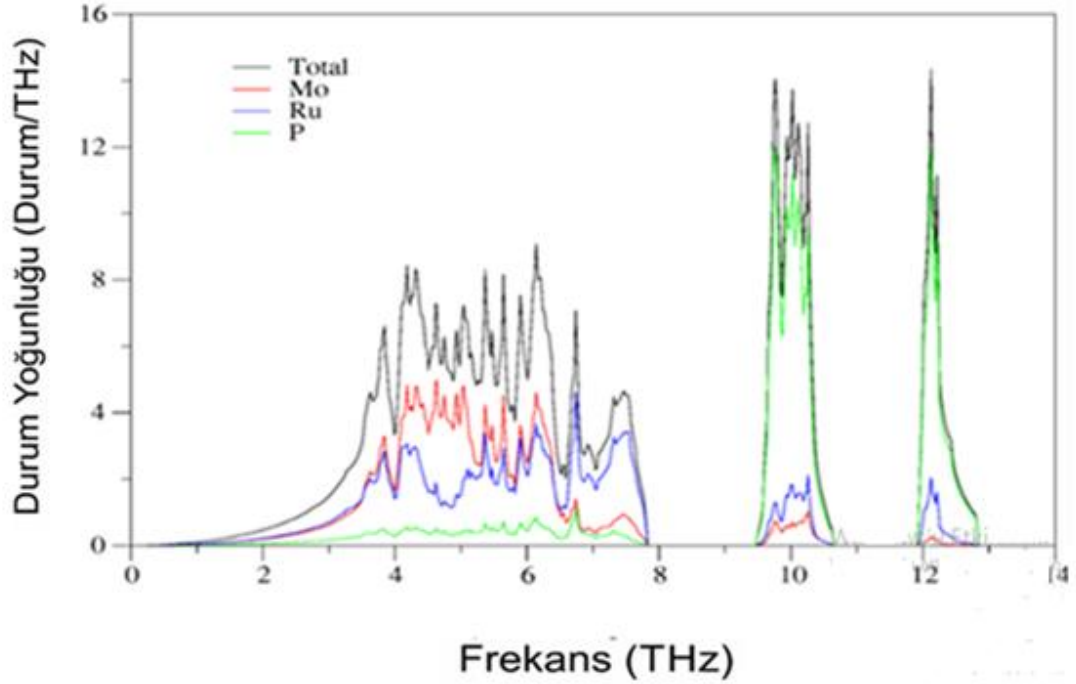
3.2.4. MoRuP malzemesinin titreşim ve süperiletkenlik özellikleri

Brillouin merkezi (zone-center) fonon modları, malzemelerin kristal dinamiği çalışmaları için önemli bilgiler sağlar. İncelenen bileşikte ilkel birim hücrede 12

atom bulunduğundan, fonon dispersiyon grafiğinde toplamda 36 fonon modu bulunmaktadır. Bu 36 fonon modunun 3'ü akustik ve 33'ü optik modlardır. Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönlerinde hesapladığımız fonon dağılım eğrileri Şekil 3.5.'te gösterilmiştir. Bu fonon spektrumu birkaç ilginç özelliği ortaya çıkarır. Birincisi, MoRuP'nin dinamik olarak kararlı olduğunu gösteren fonon dispersiyon grafiği sadece pozitif frekanslara sahiptir. Bu durum, malzemenin stabiliteye sahip olduğunu gösterir. İkincisi, ZrRuP fonon spektrumundan farklı [27] olarak MoRuP'nin fonon spektrumu üç bölgeye ayrılır. Bu bölgeler arasında 1.7 ve 1.3 THz'lik iki net boşluk bölgesi bulunmaktadır. Düşük frekans bandı (DFB) 0-7.8 THz, orta frekans bandı (OFB) 9.5-10.6 THz ve yüksek frekans bandı (YFB) 11.9-12.8 olarak sınıflandırılabilir. Bu bölgelerde sırasıyla 24, 8 ve 4 titreşim modu bulunur. Bu ayrım, Mo, Ru ve P atomlarının kütle farkından kaynaklanır. MoRuP bileşiğinin fonon modlarının hangi atomlardan kaynaklandığını belirlemek için çizilen fonon durum yoğunluğu grafiği Şekil 3.6.'da sunulmuştur. Bu grafik, toplam fonon durum yoğunluğu ve kısmi fonon durum yoğunluğu olmak üzere iki ayrı grafik içermektedir. Şekil 3.6.'da sunulan toplam fonon durum yoğunluğu grafiği, MoRuP'nin fonon modlarının genel dağılımını gösterir. Bu grafik üzerinde, yüksek frekanslı fonon modlarının oluşumunda Mo ve Ru elementlerine göre daha küçük kütleli P atomlarının önemli bir rol oynadığı açıkça görülebilir. Ayrıca, kısmi fonon durum yoğunluğu grafiği, fonon modlarının hangi atomlardan kaynaklandığını daha ayrıntılı olarak belirlemek için kullanılabilir. Bu grafik, her atom türünün fonon modlarına olan katkısını gösterir. Bu sayede, Mo, Ru ve P atomlarının fonon spektrumundaki katkılarını karşılaştırmak ve hangi atomların hangi frekans aralıklarında daha etkili olduğunu belirlemek mümkün olur. Şekil 3.6.'da açıkça görüldü gibi DFB bölgesinde MoRuP'yi oluşturan büyük atomlar olan Mo ve Ru atomlarının titreşimleri önemli bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte OFB ve YFB bölgelerindeki fonon modlarının ise açık bir şekilde P atomlarının titreşimleriyle oluştukları görülmektedir.



Şekil 3.5. Ortorombik Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca MoRuP bileşiği için hesaplanmış fonon dispersiyon eğrileri.



Şekil 3.6. MoRuP bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu.

Daha önce yapılan çalışmada ZrRuP için bulunan 3.89 K değerindeki süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı [27] MoRuP için bu çalışmada 16.52 K olarak elde edilmiştir. Bu yüksek T_c farkının temel nedeninin belirlenmesi bu tezin ana amaçlarından biridir. Bu amaç doğrultusunda, Şekil 3.7.'de MoRuP için Eliashberg spektral fonksiyonu ($\alpha^2F(\omega)$) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin (λ) frekansa bağlı olarak değişimini gösteren grafikler sunulmuştur. λ 'nın frekansa bağlı grafiği

incelendiğinde, özellikle, 4.0 THz'nin altında λ 'nın %20'sini oluşturduğu görülmektedir. Daha önce belirttiğimiz gibi bu bölgede Mo ve Ru atomlarının birleşik titreşimleri etkili olmaktadır. Aynı zamanda bu durumda, Mo ve Ru atomlarının $N(E_F)$ değerine sırasıyla % 60 ve % 25 katkıda bulunduğu da düşünülürse MoRuP bileşiğinde süperiletkenliğe temel katkının Mo ve Ru atomlarının d elektronları ile bu atomların titreşimlerinin etkileşmesinden geldiği sonucu çıkarılabilir. Ek olarak örgü titreşimlerinin özellikle 4.0 ve 6.05 THz arasındaki frekanslarda en büyük katkıyı sağladığı gözlenmiştir. Bu örgü titreşimleri, Fermi seviyesindeki süperiletkenlik için önemli bir yoğunluk durumu olan d durumları ile etkileşebilmektedir.

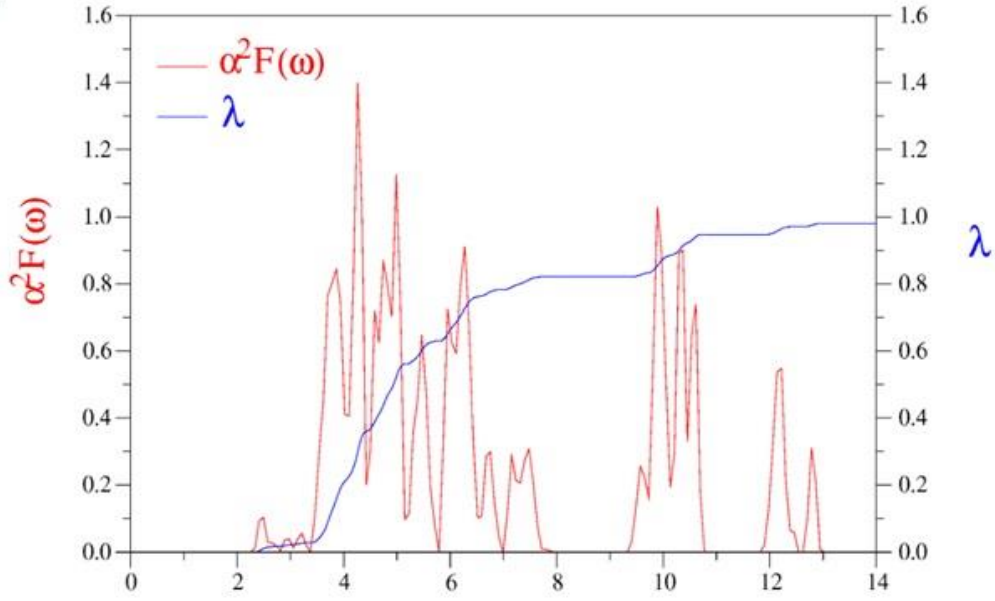
Öte yandan, MoRuP'deki yüksek frekanslı fonon modlarının 6.5 ve 7.8 THz arasında katkısının yaklaşık % 6 olduğu hesaplanmıştır. Bu küçük katkı, MoRuP'deki süperiletkenliğin Rutenyum 4d elektronlarından ziyade molybden 4d elektronlarından kaynaklandığını doğrulamaktadır. Geri kalan fonon modları ise λ değerine yaklaşık % 14 oranında küçük bir katkıda bulunmaktadır. Bu durum, yüksek frekanslı fonon modlarının süperiletkenlik üzerinde daha az etkili olduğunu gösterir. Toplam elde edilen elektron-fonon etkileşimi λ 'nın değeri 0.98'e eşittir, bu da MoRuP'nin güçlü geleneksel BCS tipi süperiletken olduğunu gösterir. MoRuP malzemesi için hesaplanan teorik elektronik durum yoğunluğu $N(E_F)$, ortalama logaritmik fonksiyon ω_{ln} , elektron-fonon etkileşim parametresi λ , ve süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değerleri Tablo 3.5.'te görülmektedir. Karşılaştırma için ZrRuP için elde edilen önceki teorik veriler de sunulmuştur.

Tablo 3.5. MoRuP bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve ZrRuP için elde edilen önceki teorik sonuçlarla karşılaştırılması.

Kaynak	$N(E_F)$ (Durum/eV)	$\omega_{ln}(K)$	λ	T_c (K)
MoRuP	9.89	285.08	0.98	16.52
Deneysel[20]				15.5
ZrRuP [27]	6.48	231.62	0.57	3.89

Zirkonyum atomlarının molybdenum atomlarıyla değiştirilmesi ortorombik ZrRuP için 231.62 K olarak bulunan ω_{ln} değerini MoRuP için 258.08 K'ya yükseltmiştir. Öte yandan, bu değiştirme $N(E_F)$ değerinde 6.48 Durum /eV'den 9.89 Durum /eV'ye bir artışa neden olmaktadır. Bu artış değeri λ değerini de 0.57'den 0.98'e % 42'den

fazla artırmaktadır. Hem $N(E_F)$ 'nin hem de λ 'nın MoRuP'de daha yüksek olması T_c değerinin de daha yüksek olacağına, şaret etmektedir. Son olarak MoRuP bileşiğinin süperiletken geçiş sıcaklığı (T_c) hesaplanırken Allen-Dynes [58, 59] modifikasyonu kullanılan McMillan formülü kullanılabilir. Formüllerden yararlanarak MoRuP'nin T_c değeri 16.52 K olarak hesaplanmıştır. Son olarak, MoRuP için hesaplanan 16.52 K'lık T_c değerinin, referans [28]'de rapor edilen deneysel değeri olan 15.5 K ile oldukça iyi bir uyum sağladığını belirtmek gerekmektedir.



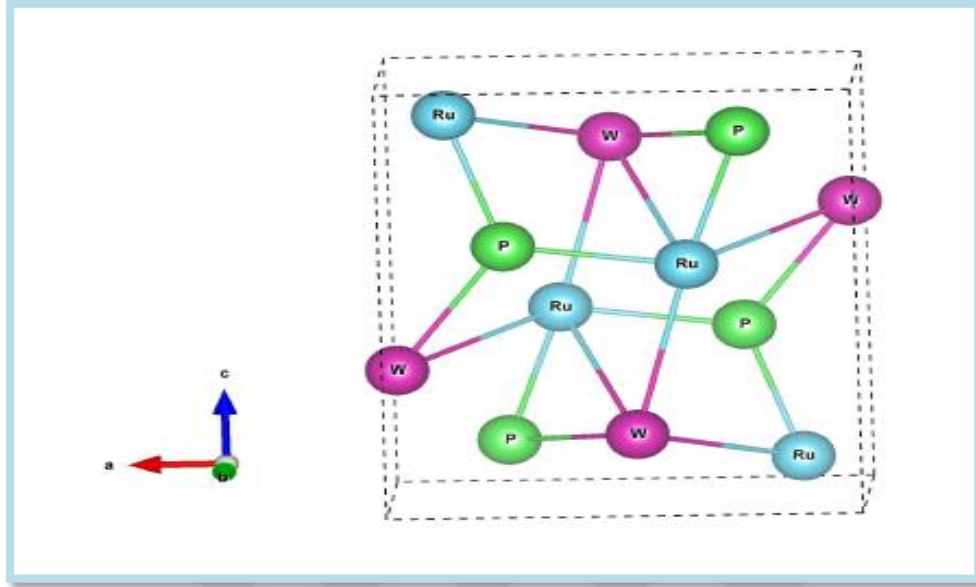
Şekil 3.7. MoRuP bileşiği için hesaplanmış Eliashberg spektral fonksiyonunun ($\alpha^2F(\omega)$) (kırmızı çizgiler) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin (λ) (mavi çizgiler) frekansa göre değişim grafiği.

3.3. WRuP Malzemesinin Hesaplanmış Değerleri

3.3.1. WRuP malzemesinin yapısal özellikleri

WRuP malzemesi ortorombik bir yapıya sahiptir ve uzay grup numarası $Pnma$ (no:62) olarak belirtilmiştir. WRuP'nin kristal yapısı Şekil 3.8.'de görülmektedir. Bu kristal yapıda, atomların Wyckoff pozisyonları şu şekildedir: W atomu 4(c) pozisyonunda bulunur: $(x_W, 1/4, z_W)$, Ru atomu 4(c) pozisyonunda bulunur: $(x_{Ru}, 1/4, z_{Ru})$, P atomu 4(c) pozisyonunda bulunur: $(x_P, 1/4, z_P)$. Bu bilgilere dayanarak, ortorombik WRuP fazındaki ilkel birim hücrede 12 atom (4 formül birimi) ve altı iç parametre ($x_W, z_W, x_{Ru}, z_{Ru}, x_P, z_P$) bulunduğunu söyleyebiliriz. Bu yapı karmaşık bir yapıdır. Ab initio hesaplamaların ilk aşamasında, enerji-hacim grafiği çizilerek malzemenin DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) tarafından en kararlı olduğu nokta

belirlenmiştir. Ayrıca, enerji-hacim grafiği ve Murnaghan denklemleri kullanılarak malzemenin örgü parametreleri, bulk modülü (B) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.8. WRuP malzemesi için kristal yapının gösterimi.

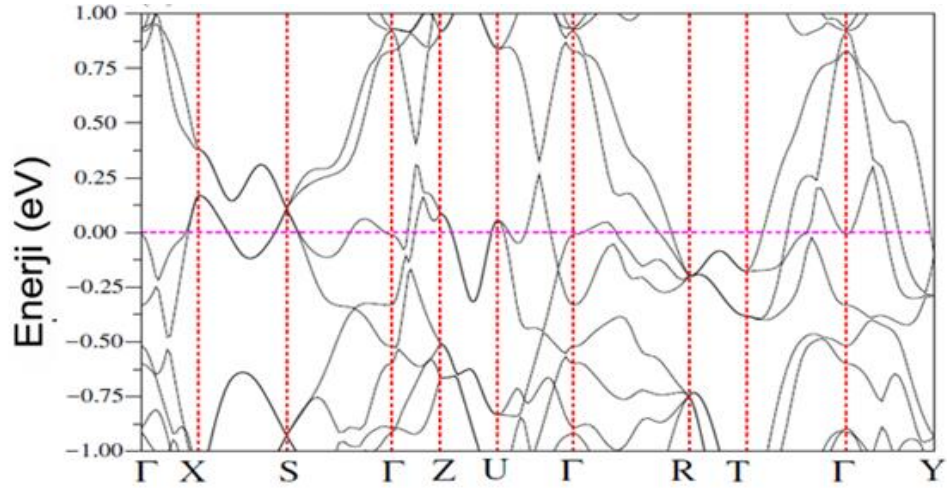
WRuP malzemesi için hesaplanan örgü parametreleri şu şekildedir: $a = 5.926 \text{ Å}$, $b = 3.886 \text{ Å}$ ve $c = 6.948 \text{ Å}$. Bu örgü parametre değerlerinin önceki deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca, Tablo 3.6.'da WRuP malzemesi için yapılan hesaplamaların sonuçları ve daha önce yapılan deneysel bir çalışmadan elde edilen veriler sunulmuştur [21]. Tablo a, b ve c parametrelerinin diğer hesaplamalarla olan farkı sırasıyla % 0.9, % 0.3 ve % 0.2 olarak bulunmuştur [21]. Bu değerler, hesaplanan örgü parametrelerinin deneysel çalışmayla tutarlı olduğunu göstermektedir. Maalesef, B ve B' değerlerinin daha önceki deneysel veya teorik verilerinin olmaması nedeniyle karşılaştırma yapılamamıştır.

Tablo 3.6. WRuP malzemesi için hesaplanan örgü parametreleri, iç parametreler, hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi (B') değerlerinin daha önceki verilerle kıyaslanması.

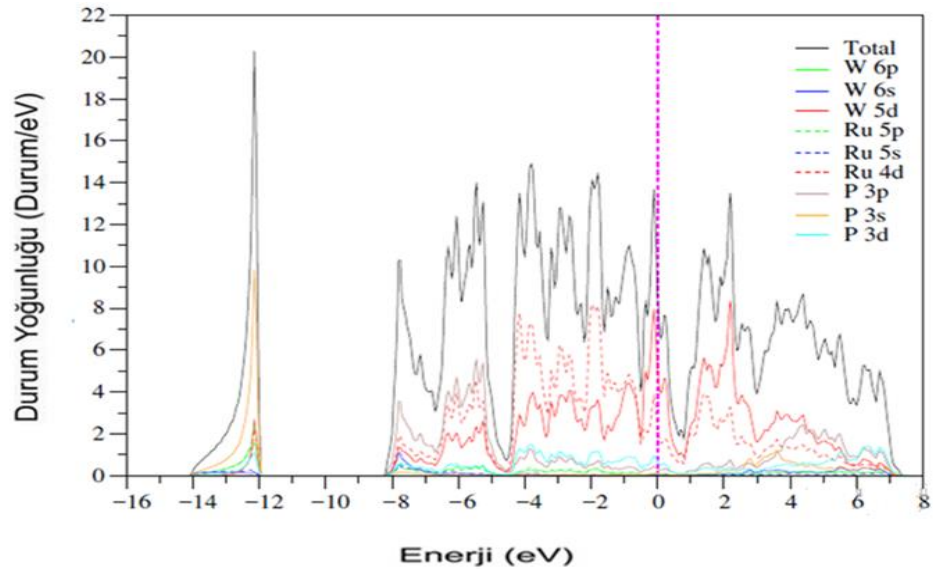
Kaynak	a (Å)	b (Å)	c (Å)	(x_W, x_{Ru}, x_P)	(z_W, z_{Ru}, z_P)	B(GPa)	B'
WRuP	5.9266	3.8862	6.9487	(0.02599, 0.14016, 0.25588)	(0.67052, 0.070492, 0.38206)	337.0	2.49
Deneysel[21]	5.9791	3.8726	6.9325				

3.3.2. WRuP malzemesinin elektronik özellikleri

WRuP malzemesi için yüksek simetri yönlerinde elektronik enerji bant yapısı Şekil 3.9.'da gösterilmiştir. Fermi enerji seviyesi (E_F) sıfır olarak seçilmiş ve yatay kesikli çizgi ile temsil edilmiştir. Hesaplanan bant yapısı, o-WRuP'nin Fermi seviyesini kesen birkaç enerji bandı ile üç boyutlu bir metalik karakter sergilediğini göstermektedir. Bu bulgular, WRuP malzemesinin metalik özelliklere sahip olduğunu ve Fermi seviyesinin enerji bantları tarafından kesildiğini göstermektedir.



Şekil 3.9. WRuP için elektronik bant yapı grafiği.



Şekil 3.10. WRuP bileşiği için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu grafiği.

İncelenen bileşiğin elektronik durum yoğunluğu grafiği Şekil 3.10.'da gösterilmiştir. Bu grafik, iki belirgin bölgeden oluşmakta olup, bu bölgeler arasında 3.7 eV'lik büyük bir boşluk bulunmaktadır. İlk bakışta, alt bölge -11.9 eV ile -14.1 eV arasında

uzanmaktadır ve Ru 4d, W 6p ve P 4d durumlarından önemli katkılar içermektedir. Yüksek bölgenin alt kısmı ise -8.2 eV ile -4.2 eV aralığında yer almaktadır ve P 3p durumları ile d geçiş durumları arasında güçlü bir hibridizasyon içermektedir. Bu hibridizasyon, metal atomları ve geçiş metal atomları arasında güçlü bir kovalent etkileşimini doğrulamaktadır. Fosfor atomu ise -4.0 eV ile -0.4 eV enerji aralığında, geçiş metal atomlarının d durumlarıyla güçlü bir şekilde hibritleşmektedir. WRuP için hesaplanan elektronik durum yoğunluğu incelediğinde $N(E_F)$ değeri 8.74 durum/eV olarak bulunmuştur. Bu değer, aynı kristal yapıya sahip ZrRuP için hesaplanan 6.48 durum/eV değerine göre % 35 daha fazladır [27]. Bu sonuç, WRuP'nin izoyapısal bileşiği olan ZrRuP'den daha yüksek bir T_c değerine sahip olmasının bir açıklaması olarak düşünülebilir. $N(E_F)$ değerine tüm atomlardan katkı gelmesi, WRuP malzemesinin elektronik yapısının üç boyutlu karakter gösterdiğini gösterir. Bu, malzemenin elektronik özelliklerinin tüm atomların katkılarıyla belirlendiği anlamına gelir. Bununla birlikte $N(E_F)$ değerine en büyük katkının W ve Ru atomlarının d orbitallerinden geldiği de şekilden açıkça görülmektedir.

3.3.3. WRuP malzemesinin elastik ve mekanik özellikleri

WRuP malzemesinin basit ortorombik yapıya sahip olduğunu ve simetrisinden dolayı 21 elastik sabitin 9'a indirgenebildiğini belirtmiştik. Elastik sabitler, C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , ve C_{66} şeklinde temsil edilir. Bu elastik sabitlerin hesaplanması için gerilme-gerinim yöntemi kullanılmıştır [85.86]. Ancak, bu hesaplanan sonuçları mevcut deneysel veya teorik çalışmalarla karşılaştırmak için uygun bir referans bulunmamaktadır. Tablo 3.7.'de WRuP'nin elastik sabitleri ve üç Cauchy basıncı (C_{12} - C_{66} , C_{13} - C_{55} , C_{23} - C_{44}) verilmektedir. Tabloya göre, WRuP'nin üç Cauchy basıncı pozitif değerlere sahiptir, bu da güçlü metalik bağlara işaret eder. Tablo 3.7.'de WRuP'nin üç Cauchy basıncını temsil eden C_{12} - C_{66} , C_{13} - C_{55} , C_{23} - C_{44} değerleri sırasıyla 146.83, 137.97 ve 52.76 GPa olarak sunulmuştur. Ayrıca üç diyagonal elastik sabit olan C_{11} , C_{22} ve C_{33} değerleri de sırasıyla x, y ve z eksenleri boyunca doğrusal sıkıştırmaya karşılık dirençleri temsil eder. Tablo 3.7.'ye göre, C_{22} ve C_{33} değerleri C_{11} değerinden daha büyüktür. Bu durum, incelenen bileşiğin y-ekseni ve z-ekseni boyunca sıkıştırılmasının, x-ekseni boyunca sıkıştırılmasından daha zor olduğunu ima etmektedir.

Tablo 3.7. Ortorombik WRuP bileşigi için hesaplanmış elastik sabitler (GPa cinsinden Cij).

Kaynak	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₂	C ₂₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	C ₁₂ -C ₆₆	C ₁₃ -C ₅₅	C ₂₃ -C ₄₄
WRuP	426.64	294.91	262.74	444.10	188.54	562.85	135.78	124.77	148.08	146.83	137.97	52.76

Tablo 3.8. WRuP malzemesi için hesaplanmış elastik modüller.

Kaynak	B _V	B _R	B _H	G _V	G _R	G _H	E	B _H /G _H	σ	A ^u	A _B	A _G
WRuP	325.11	323.41	324.26	127.55	114.08	120.82	322.32	2.684	0.334	0.5956	0.0026	0.0558

WRuP için hesaplanan elastik sabitlerden yararlanılarak ve Voigt-Reuss-Hill yaklaşımı kullanılarak, elastik modülleri olarak adlandırılan ve mekanik özelliklerin anlaşılmasına yardımcı olan, Hacim modülü (B_{VHR}), Shear modülü (G_{VHR}), Young modülü (E), (B_H/G_H) oranı ve Poisson oranı değerleri belirlenmiştir. Tablo 3.8.'de sunulan değerlere göre, elastik hesaplamalardan elde edilen B_H değeri (324.26), önceki bulunan B (337.0) değeriyle iyi bir uyum göstermektedir. Bu uyum, GGA hesaplamalarımızın duyarlılığını ve doğruluğunu göstermektedir. Ancak, daha önceki deneysel veya teorik veriler olmadığından WRuP bileşiklerinin elastik modülleriyle karşılaştırma yapılamamaktadır. Poisson oranının değeri 0.334 olarak hesaplanmış ve 0.25 ila 0.5 aralığında olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, çalışılan bileşiğin esnek bir yapıya sahip olduğunu ve atomlar arası bağ kuvvetlerinin merkezi kuvvete ait olduğunu göstermektedir. Pugh (B_H/G_H) oranının değeri 2.68 olarak hesaplanmış ve 1.75'ten büyük olduğu gözlenmiştir, bu da malzemenin esnek özellik gösterdiğini destekleyen bir diğer veridir. Bulk modülünün C_{44} 'e oranı, işlenebilirlik indeksi olarak adlandırılır ve WRuP için hesaplanan değeri $\mu_m = 2.38$ olarak bulunmuştur. Bu bilgiler, WRuP malzemesinin değerlendirilmesi ve kullanımı için önemli olabilir. Elastik anizotropi, bir malzemenin farklı yönlere göre farklı elastik özelliklere sahip olması durumunu ifade eder. Eğer bir malzemenin elastik sabitlerden hesaplanan anizotropik indeksleri sıfırdan farklıysa, malzeme anizotropik özellik gösterir. Bu durumda, malzemenin mekanik davranışı farklı yönlere bağlıdır. WRuP malzemesinin anizotropik indeks sabitleri A^u , A_B ve A_G Tablo 3.8.'de verilmiştir ve WRuP'nin A_B değeri A_G değerinden oldukça küçüktür. Bu bilgi, süperiletkenin bulk modülünde zayıf bir anizotropi olduğunu göstermektedir. Yani, malzemenin elastik özellikleri farklı yönlere göre değişiklik gösterir. Debye sıcaklığı (Θ_D), malzemenin titreşim davranışını tanımlayan bir parametredir. Genellikle elastik sabitlerle ilişkilendirilir ve malzemenin termal ve mekanik özellikleriyle ilgili bilgiler sağlar. Debye sıcaklığı, malzemenin termal iletkenlik, özgül ısı kapasitesi ve elastik özellikleri gibi birçok fiziksel özelliği üzerinde etkili olabilir. Debye sıcaklığını hesaplamanın çeşitli yöntemleri vardır ve genellikle malzemenin elastik sabitleri ve titreşim özellikleri kullanılarak tahmin edilir. Bu hesaplama genellikle karmaşık matematiksel modeller ve deneysel verilerin kullanılmasını gerektirir. Bu durumda, ortalama akustik dalga hızı (V_M) ve teori kısmında verilen Denklem 2.54 ve Denklem 2.55 kullanarak WRuP için Debye sıcaklık değeri 426 K bulunmuştur ve bu

değer ZrRuP için hesaplanan 503 K değerinden daha küçüktür [27]. Bu nedenle WRuP'nin ısı iletkenliği ZrRuP'den biraz daha düşük olacaktır denilebilir.

Tablo 3.9. WRuP'nin için enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama (V_M) elastik dalga hızları ve Debye sıcaklığın (Θ_D) hesaplanan değerleri.

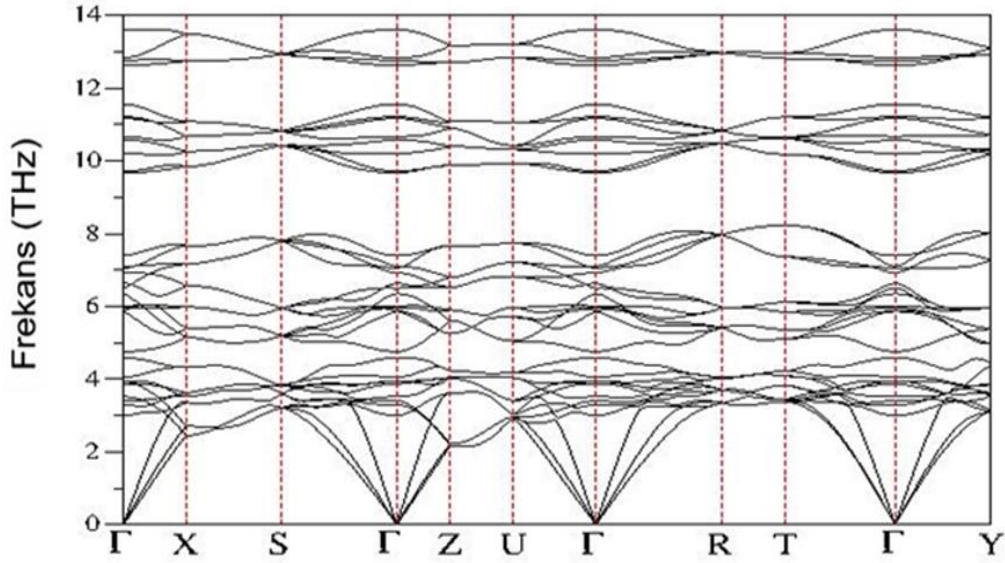
Kaynak	V_T (m/s)	V_L (m/s)	V_M (m/s)	Θ_D (K)
WRuP	303.63	608.56	339.55	426

3.3.4. WRuP malzemesinin titreşim ve süperiletkenlik özellikleri

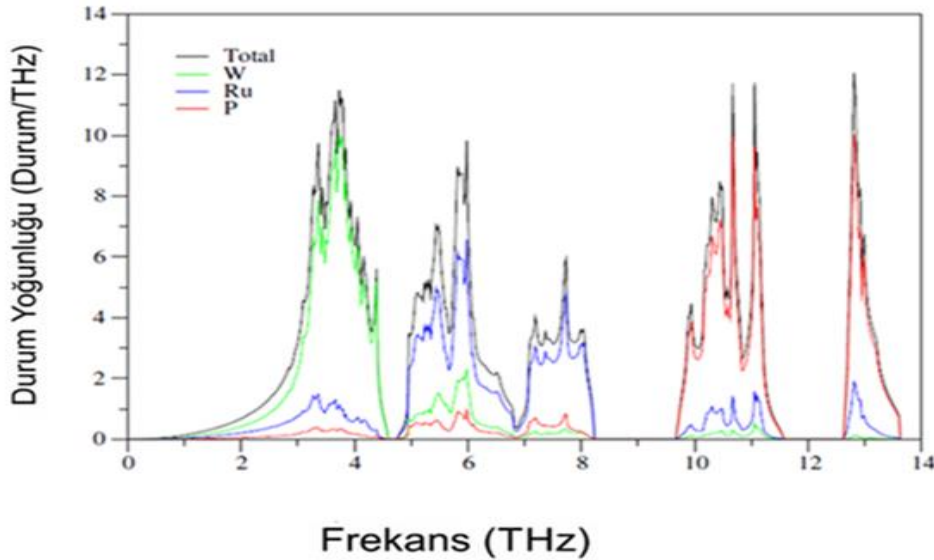
İncelenen bileşiğin birim hücresinde 12 atom olması nedeniyle toplam 36 fonon modu ortaya çıkar. Bu fonon modlarının 3'ü akustik modlardır, yani madde içinde titreşimleri düşük enerjili dalga hareketlerini temsil ederler. Diğer 33 mod ise optik modlardır. Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönlerinde hesaplanan fonon dağılım eğrileri Şekil 3.11.'de gösterilmiştir. Bu eğriler, farklı frekans ve dalga vektörlerine sahip fononların yayılma karakteristiklerini temsil eder. Fonon dispersiyon grafiği sadece pozitif frekanslara sahiptir. Bu durum, WRuP'nin dinamik olarak kararlı bir malzeme olduğunu gösterir. Negatif frekanslara sahip olması, bir malzemenin termodinamik olarak kararsız olduğunu gösterir. WRuP'nin fonon spektrumu, ZrRuP'nin spektrumundan farklıdır [27]. WRuP'nin spektrumu, 1.2 ve 1.1 THz büyüklüğünde iki belirgin boşluğa sahiptir. Bu yönüyle geçen kısımda tartıştığımız MoRuP bileşiğine benzemektedir. Bu boşluk bölgeleri temel olarak W, Ru ve P atomlarının kütle farklarından kaynaklanır. Düşük frekans bölgesinde (DFB) 0.0-8.2 THz, 3 akustik ve 21 optik fonon dalı bulunurken, orta frekans bölgesinde 9.8-11.7 THz 8 optik fonon dalı ve yüksek frekans bölgesinde 12.8-13.6 THz 4 optik fonon dalı bulunur.

WRuP için toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu grafikleri Şekil 3.12.'de sunulmuştur. Bu grafikler fonon modlarının hangi atomlardan kaynaklandığını belirlemek için önemlidir. Grafiğe ilk bakıldığında fonon dispersiyon grafiğinde yer alan boşluk bölgeleri bu grafikte de açıkça görülmektedir. Grafikteki verileri analiz ettiğimizde, yüksek frekanslı fonon modlarının oluşumunda W ve Ru elementlerine göre daha küçük kütleyle sahip olan P atomlarının önemli bir rol oynadığını görebiliriz. Ayrıca, düşük frekanslı fonon modlarının oluşumunda en büyük katkı W ve Ru atomları tarafından yapılan atomik titreşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu

durum, WRuP'nin fonon spektrumundaki belirgin boşlukların nedenlerini anlamamıza yardımcı olur.



Şekil 3.11. Ortorombik Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca WRuP bileşiği için hesaplanmış fonon dispersiyon eğrileri.



Şekil 3.12. WRuP bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu.

WRuP malzemesinin elektronik ve titreşim özellikleri üzerine yapılan hesaplamaların ana amacı, WRuP'nin T_c değerine elektron-fonon etkileşiminin etkisini araştırmaktır. WRuP için Eliashberg spektral fonksiyonu ($\alpha^2F(\omega)$) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin (λ) frekansla değişimi Şekil 3.13.'te gösterilmiştir. Ayrıca $\alpha^2F(\omega)$ ve fonon durum yoğunluğu (DOS) grafiklerini

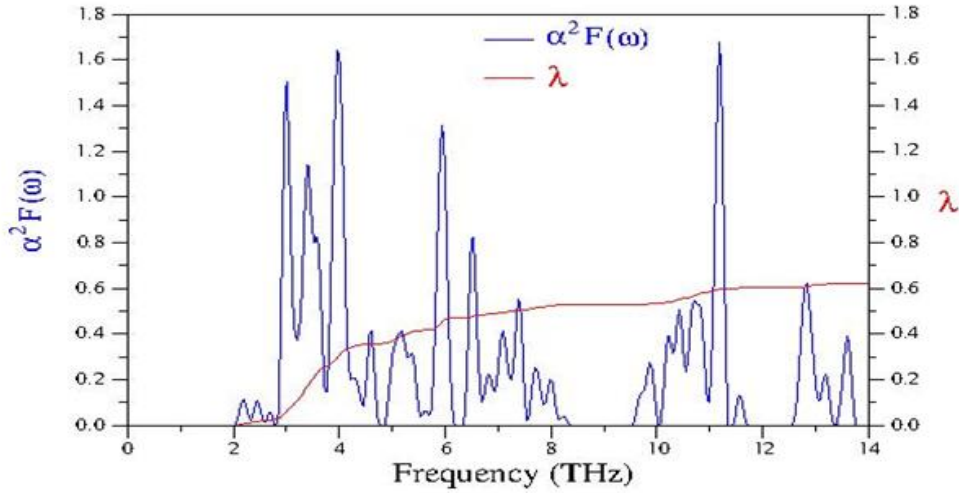
kıyasladığımızda, 8.2 THz'nin altındaki bölgede elektron-fonon etkileşiminin daha düşük frekanslı bölgelerden daha fazla katkı aldığını görüyoruz. λ değerinin oluşumunda özellikle 0-4.7 THz frekans aralığındaki W atomlarının titreşimlerinin önemli bir rol oynadığı görülmektedir. λ değerine % 60'a kadar katkı, özellikle 0-8.2 THz aralığındaki W ve Ru atomlarının güçlü titreşimlerinden gelmektedir. Bu sonuç, W ve Ru atomlarının birbirine yakın kütlelere sahip olmaları ile açıklanabilir. Sonuç olarak, WRuP'nin yüksek frekanslı fonon modlarının λ değerine katkısının genellikle küçük olduğu görülmektedir. Bu nedenle, WRuP'nin süperiletkenliğinin belirlenmesinde özellikle P atomlarının hareketi önemli bir rol oynamaz. Elde edilen toplam elektron-fonon etkileşim parametresi λ değeri 0.68 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, WRuP'nin geleneksel BCS tipi bir süperiletken olduğunu göstermektedir. Ayrıca WRuP malzemesi için hesaplanan teorik elektronik durum yoğunluğu $N(E_F)$, ortalama logaritmik fonon frekansı ω_{ln} , elektron-fonon etkileşim parametresi λ ve süperiletkenlik geçiş sıcaklığı T_c değerleri Tablo 3.10.'da sunulmuştur. Aynı kristal yapıya sahip ZrRuP ve MoRuP için elde edilen önceki teorik veriler de tabloda yer almaktadır [21,27,101].

Tablo 3.10. WRuP bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki teorik sonuçlarla karşılaştırılması.

Kaynak	$N(E_F)$ (Durum/eV)	ω_{ln} (K)	λ	T_c (K)
WRuP	8.74	229.81	0.68	5.68
DeneySEL [21]				5.5
MoRuP [101]	9.89	285.08	0.98	16.52
ZrRuP[27]	6.48	231.62	0.57	3.89

Zr atomlarının W atomlarıyla değiştirilmesi, ortorombik ZrRuP'nin ω_{ln} değerini 231.62 K'den 229.81 K'ye hafifçe azaltmıştır. Bununla birlikte, bu değişiklik elektronik durum yoğunluğu $N(E_F)$ değerinde 6.48'den 8.74 Durum/eV'ye yaklaşık % 22'den daha fazla bir artışa yol açmıştır [27]. Bu artış, λ değerini de 0.57'den 0.68'e yükseltmiştir. Bu sonuçlar, WRuP'nin T_c değerinin 5.68 K olarak hesaplanmasına ve ZrRuP'nin T_c değeri olan 3.89 K'den daha büyük olmasına neden olmuştur. Ayrıca, WRuP için hesaplanan T_c değeri 5.68 K, deneysel sonuç olan 5.5 K ile çok iyi bir uyum göstermektedir [21]. Bu sonuçlar, teorik hesaplamaların WRuP'nin süperiletkenlik özelliklerini doğru bir şekilde tahmin ettiğini ve Zr

atomlarının W atomlarıyla değiştirilmesinin malzemenin süperiletkenlik özelliklerini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Bu nedenle, ZrRuP'nin WRuP ile değiştirilmesi, malzemenin kritik sıcaklığının artmasına ve süperiletkenliğinin iyileşmesine katkıda bulunmaktadır.



Şekil 3.13. WRuP bileşiği için hesaplanmış Eliashberg spektral fonksiyonunun ($\alpha^2F(\omega)$) (kırmızı çizgiler) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin (λ) (mavi çizgiler) frekansa göre değişim grafiği.

3.4. Sonuç

Ortorombik MoRuP'nin ve WRuP'nin yapısal, elektronik, elastik, mekanik, fonon ve elektron-fonon etkileşim özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisinin genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı ve düzlem dalga sözde potansiyel yöntemi kullanılarak analiz edilmiş ve izoyapısal bileşiği ZrRuP ile sırasıyla karşılaştırılmıştır. Hesaplanan örgü parametreleri ve iç koordinatlar, mevcut deneysel sonuçlar ile çok iyi uyum göstermiştir. Elastik sabitlerin ve elastik modüllerin incelenmesi, ortorombik MoRuP'nin ve WRuP'nin mekanik olarak kararlı ve dayanıklı olduğunu ve atomlar arası bağ kuvvetlerinin merkezi-kuvvet grubuna ait olduğunu göstermektedir. ZrRuP'deki zirkonyum atomlarının molibden ve wolfram atomlarıyla değiştirilmesi, MoRuP için $N(E_F)$ değerini % 50'den fazla artırarak 6.48 Durum/eV'den 9.89 Durum/eV'ye ve WRuP için ise daha düşük bir artışla (yaklaşık % 22) 6.48 Durum/eV'den 8.74 Durum/eV'ye getirmiştir. $N(E_F)$ değerindeki bu artışlar, MoRuP'nin ve WRuP'nin izoyapısal bileşiği olan ZrRuP'den daha yüksek T_c değerlerine sahip olmalarının ilk nedenidir, çünkü daha yüksek bir $N(E_F)$ değeri daha

yüksek bir λ değerine yol açar. λ , süperiletkenlik özelliğinin gücünü belirleyen bir parametredir. Özet olarak,

- ZrRuP'deki zirkonyum atomlarının molibden ve wolfram atomlarıyla değiştirilmesi, MoRuP ve WRuP bileşiklerinde $N(E_F)$ değerini büyük ölçüde artırır.
- MoRuP'nin fonon spektrumu, iki açık boşluklu üç ayrı bölüme ayrılmışken, ZrRuP ise bir boşlukla iki ayrı bölüme ayrılmıştır. Düşük frekans bölgesindeki fonon dalları, ortorombik ZrRuP'deki ile benzer dağılım karakterine sahiptir. Bu durum, Mo ve Ru atomları arasındaki güçlü etkileşimleri gösterir, çünkü bu atomların kütleleri benzerdir.
- MoRuP ve WRuP için yapılan hesaplamalar, Eliashberg spektral fonksiyonunun elektronik ve fonon durum yoğunluklarıyla karşılaştırılmasını içermektedir. Bu analiz, incelenen bileşiğin süperiletkenlik mekanizmasının Mo ve W atomlarının kristal titreşimleriyle ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır.
- Elektron-fonon etkileşimi hesaplamaları, zirkonyum atomlarının molibden ve wolfram atomlarıyla değiştirilmesinin λ değerini artırdığını göstermektedir. ZrRuP'deki λ değeri 0.57 iken, MoRuP'de 0.98'e ve WRuP'de 0.68'e yükselmiştir. Bu artış, $N(E_F)$ değerinin artmasından kaynaklanmaktadır. Bu artış aynı zamanda MoRuP ve WRuP'nin, izoyapısal bileşiği ZrRuP'den daha yüksek bir T_c değerine sahip olmalarının ana nedeni olarak düşünülmektedir. Çünkü daha yüksek bir λ değeri genellikle daha yüksek bir T_c değeriyle ilişkilendirilir.
- Son olarak, hesaplanan MoRuP ve WRuP için T_c değerleri sırasıyla 16.5 K ve 5.68 K'dir ve bu değerler, deneysel olarak belirlenen 15.5 K ve 5.5 K değerleriyle iyi bir uyum göstermektedir. Bu sonuçlar, teorik hesaplamaların MoRuP ve WRuP'nin süperiletkenlik özelliklerini doğru bir şekilde tahmin ettiğini ve Zr atomlarının Mo ve W atomlarıyla değiştirilmesinin malzemenin süperiletkenlik özelliklerini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir.



4. TRİRSİ (TR = Tİ, HF VE ZR) MALZEMELERİ İÇİN HESAPLAMA VE SONUÇLAR

4.1. Giriş

Son zamanlarda, genel formülü $TrT'X$ olan üçlü metal fosfit, silisit ve arsenit üzerine bir dizi çalışma gerçekleştirilmiştir [41,42]. Burada Tr ve T', 4d veya 3d geçiş elementlerinden olabilirken, X ise Al, Ga, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, Bi gibi elementlerden oluşan üçlü eşatomik bileşikler ifade eder. Bu bileşikler, çeşitli ilgi çekici yapısal ve manyetik özelliklere sahip olmaları nedeniyle yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu tür bileşikler, farklı ilginç yapısal ve manyetik özelliklere sahip oldukları için önemli bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Geçiş metalleri ve ana grup elementlerinden oluşan bu bileşiklerin kristal yapıları ve manyetik davranışları, araştırmacılar için önemli bir ilgi konusudur. Bu çalışmalar, bu bileşiklerin potansiyel uygulamalarını ve özelliklerini anlamak için önemli bilgiler sağlamaktadır. Bu nedenle, üçlü metal fosfit, silisit ve arsenit bileşikler, yapısal ve manyetik özelliklerinin anlaşılması için aktif bir şekilde incelenen ve yoğun ilgi gören bir araştırma alanıdır. Geçiş metalleri ve ana grup elementlerinin birleşiminden oluşan bu bileşikler, ileri teknolojiler ve malzeme bilimine yönelik potansiyel uygulamaları açısından da önem taşımaktadır. 2016'da, $HfIrSi$, $ZrIrSi$ ve $TiIrSi$ gibi yeni tür üçlü hafniyum, zirkonyum ve titanyum silisit süperiletkenler keşfedilmiştir. Bu bileşikler, iki ayrı grup tarafından araştırılmış ve yaklaşık olarak 3.4 K, 1.85 K ve 1.4 K geçiş sıcaklıklarına sahip oldukları belirlenmiştir [24,41,42]. Bu çalışmada, üçlü o- $HfIrSi$ bileşiği başarılı bir şekilde incelenmiştir ve o- $HfIrSi$ 'nin $T_c = 3.43$ K sıcaklığında süperiletkenlik özelliği gösterdiği elde edilmiştir. Ayrıca, o- $HfIrSi$ 'nin süperiletkenliği hakkında daha detaylı karakterizasyonlar olmaksızın, 2019'da bir toplantı özetinde bildirildiği görülmüştür [42]. Bu tür üçlü hafniyum, zirkonyum ve titanyum silisit süperiletken bileşikler, düşük sıcaklıklarda süperiletkenlik gösteren ilginç ve önemli malzemeler olarak öne çıkmaktadır. İncelenen bileşiklerin özelliklerinin daha ayrıntılı bir şekilde anlaşılması, süperiletkenlik mekanizmalarının daha iyi kavranması ve potansiyel uygulamalarının keşfedilmesi açısından önemli bir adımdır.

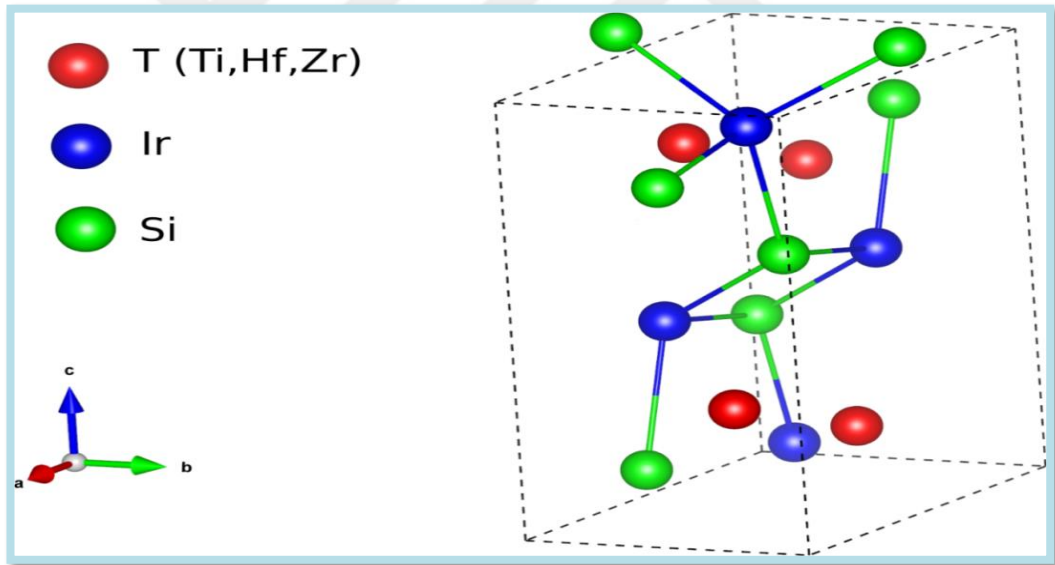
4.2. Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada kullanılan birinci prensipler hesaplamaları yoğunluk fonksiyonel teorisi temel alınarak gerçekleştirilmiştir [50,51]. Bu hesaplamalar Kohn-Sham denklemleri ve düzlem-dalga sözde potansiyel metodu kullanılarak yapılmıştır [70]. Ters uzayda düzlem-dalga genişlemeleri için kesim enerjisi olarak 60 Rydberg seçilmiştir. Değiş tokuş-çekirdek etkileşimi enerjisi, Perdew-Burke-Ernzerhof fonksiyoneli ile genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) kullanılarak hesaplanmıştır [79]. Değerlik elektronları ile iyonik çekirdekler arasındaki elektrostatik etkileşim, norm-koruyucu yarı-potansiyellerle temsil edilmiştir [79]. Toplam enerji hesaplamaları, Brillouin bölgesi (BZ) toplamları yaparak gerçekleştirilmiştir. Elektronik yapı hesaplamalarında, Brillouin bölgesi üzerindeki entegrasyon ve elektronik durum yoğunluğu için zone-merkezli ($6 \times 6 \times 6$) Monkhorst-Pack örgüsü kullanılmıştır. Fonon hesaplamaları, ab initio psödopotansiyel yöntemine dayalı olarak Lineer Tepki yaklaşımı içinde gerçekleştirilmiştir [50,51]. Fonon hesaplamaları, elektronik hesaplamalardan daha fazla zaman aldığı için $(4 \times 4 \times 4)$ $\vec{q}$ –nokta ağına karşılık gelen 36 dinamik matris hesaplanmıştır. Ardından, gerçek uzaya Fourier dönüşümüne tabi tutularak, herhangi bir $\vec{q}$ noktası için fonon frekanslarını belirlemek için kullanılan kuvvet sabitleri belirlenmiştir. Daha sonra bu dinamik matrisler, Fourier dönüşümü kullanılarak tam fonon spektrumu ve kısmi fonon durum yoğunluğu elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlarla, Migdal-Eliashberg [56,57] yaklaşımı kullanılarak süperiletkenlik özellikleri hesaplanmıştır. Elektron-fonon etkileşim matrisinin hesaplamalarında daha yoğun $(24 \times 24 \times 24)$ $\vec{k}$ – noktası örgüsü kullanılmıştır. Hesaplama yöntemi, Bölüm 3.1.'de ayrıntılı olarak tartışılmıştır. T_c 'nin hesaplanması için μ^* (Etkili Coulomb itme potansiyeli), elektronların birbirleri üzerindeki itme etkisini hesaplamak için kullanılan bir terimdir. μ^* değeri genellikle (0.10 ve 0.20) arasında değişmektedir. Tez kapsamında çalışılan bu bölümdeki bileşikler için μ^* değeri 0.13 olarak alınmıştır. Bu değer, süperiletkenlik geçiş sıcaklığı olan T_c 'nin hesaplanmasında kullanılacak ve bileşiklerin süperiletkenlik özelliklerini daha iyi anlamamıza yardımcı olacaktır.

4.3. HfIrSi Malzemesinin Hesaplama Sonuçları

4.3.1. HfIrSi malzemesinin yapısal özellikleri

TTX tipi TrIrSi (Tr = Ti, Hf ve Zr) malzemeleri ortorombik yapıda kristalleşirler. HfIrSi bileşiği için elde edilmiş kristal yapının gelenekel birim hücresi Şekil 4.1.'de görülmektedir. Çalışma kapsamında kullanılacak malzemeler ortorombik kristal yapı ve uzay grup numarası: Pnma, (no:62)'dir. Bu kristal yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları: Hf atom için 4(c) ($x_{Hf}, 1/4, z_{Hf}$), Ir atom için 4(c) ($x_{Ir}, 1/4, z_{Ir}$) ve Si atom için 4(c) ($x_{Si}, 1/4, z_{Si}$) olarak verilir. Bunun sonucunda HfIrSi ortorombik fazında barındırdığı ilkel birim hücredeki 12 atom (4 formül birimi) ve altı iç parametre (x_{Hf} , z_{Hf} , x_{Ir} , z_{Ir} , x_{Si} ve z_{Si}) ile tanımlanabilir. Ab initio hesaplamalarımızın ilk aşamasında Enerji-Hacim grafiği çizilerek malzemenin DFT'ye göre en kararlı olduğu nokta tespit edilerek ve Enerji-Hacim grafiği Murnaghan eşitliğine göre fit edilerek malzemenin örgü parametreleri ile bulk modülü (B) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.1. HfIrSi malzemesi için kristal yapının gösterimi.

Kullandığımız yöntem, HfIrSi malzemesinin yapısal özelliklerini hesaplamak için oldukça uyumlu sonuçlar vermektedir. Tablo 4.1.'de verilen örgü parametreleri (a, b ve c), iç parametreler (x_{Hf} , x_{Ir} , x_{Si}) ve (z_{Hf} , z_{Ir} , z_{Si}) ve malzemenin bulk modülü ile bulk modülünün basınca göre birinci türevi için elde edilen sonuçlar, daha önceki deneysel verilerle uyumlu bir şekilde eşleşmektedir [22,24,42,102]. Bu uyum, kullanılan hesaplama yönteminin malzemenin yapısal özelliklerini hesaplamak için ideal olduğunu göstermektedir. Deneysel verilerle iyi bir uyum sağlamak, yöntemin

güvenilirliğini ve doğruluğunu gösterir. Bu nedenle, HfIrSi malzemesinin yapısal değerlerini hesaplamak için kullanılan yöntem, başarılı bir şekilde kullanılabilecek bir yöntemdir. HfIrSi bileşiğinin iç koordinatlarıyla ilgili deneysel bir sonuca ulaşılmamıştır. Ayrıca, bu bileşiğin intermetalik süperiletkenlerin B ve B' değerleri için hem deneysel hem de teorik sonuçlar mevcut değildir. Bu nedenle, HfIrSi bileşiğinin iç koordinatları, B, B' değerleri ile hakkında kesin bir bilgi sağlamamız mümkün değildir. Ancak, gelecekte bu bileşiğin iç koordinatları ve B ve B' değerleri ile ilgili yeni deneysel veya teorik sonuçlar elde edildiğinde, bu sonuçlar kaynak olarak kullanılabilir ve daha fazla bilgi sağlayabilir. Bilimsel araştırmaların devam etmesiyle birlikte, HfIrSi bileşiği ve benzer bileşikler hakkında daha fazla bilgi edinmeyi umabiliriz.

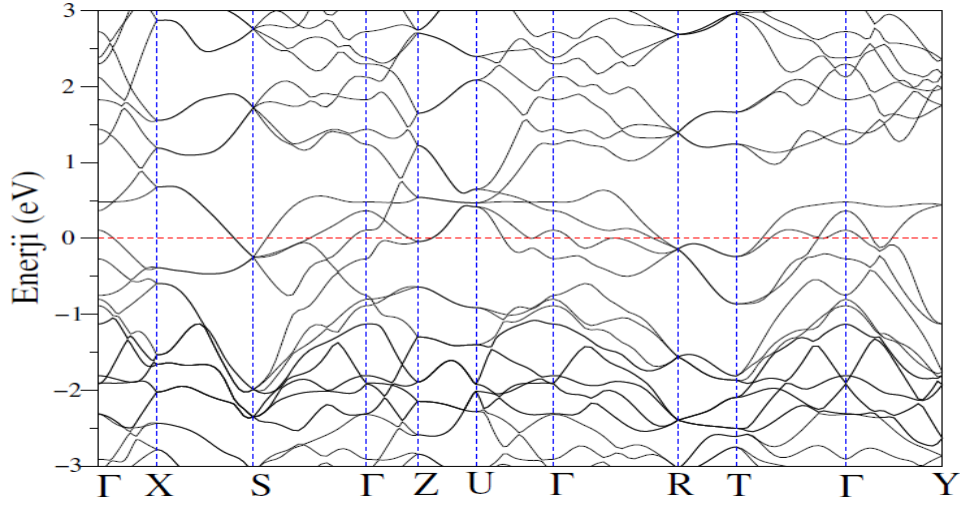
Tablo 4.1. HfIrSi malzemesi için hesaplanan örgü parametreleri, iç parametreler, hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi (B') değerlerinin daha önceki verilerle kıyaslanması.

Kaynak	a (Å)	b (Å)	c (Å)	B(GPa)	B'	(x_{Hf} , x_{Ir} , x_{Si})	(z_{Hf} , z_{Ir} , z_{Si})
HfIrSi	6.5086	3.9381	7.4197	215.8	5.12	(0.0201,0.1525,0.2764)	(0.6793,0.0648,0.3792)
Deneyisel [22]	6.4710	3.9380	7.3763				
Deneyisel [24]	6.463	3.930	7.376				
Deneyisel[102]	6.4634	3.9357	7.368				
Deneyisel [42]	6.523	3.912	7.353				
Teorik [42]	6.499	3.944	7.376				

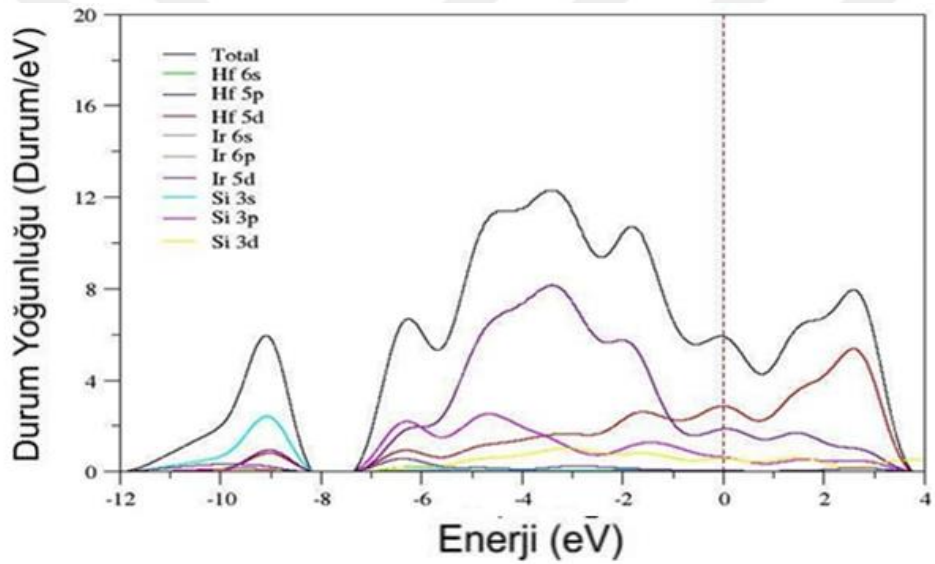
4.3.2. HfIrSi malzemesinin elektronik özellikleri

HfIrSi malzemesi için yapılan yapısal özellikler ile ilgili hesaplamalarımızın sonuçları kullanılarak, yüksek simetri yönlerinde elde edilen elektronik enerji bant yapısı grafiği Şekil 4.2.'de görülmektedir. Fermi enerji seviyesi E_F , sıfır olarak seçilmiş ve yatay kesikli çizgiyle temsil edilmiştir. Elde edilen bant yapısı, Fermi seviyesini kesen en az bir tane enerji bandı içerdiğinden HfIrSi'nin metalik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Bu bulgular, daha önce yapılan teorik çalışmalarla uyum içindedir [42]. Bu da hesaplamalarımızın doğruluğunu ve

güvenilirliğini desteklemektedir. Sonuç olarak HfIrSi'nin elektronik yapısı incelendiğinde HfIrSi malzemesinin metalik özelliklere sahip olduğu ve Fermi seviyesinin enerji bantları tarafından kesildiği görülmüştür. o-HfIrSi bileşiğinin tam ve kısmi elektronik DOS grafikleri Şekil 4.3.'te görülmektedir. Bu şekildeki elektronik durum yoğunluğuna bakıldığında grafik, iki belirgin bölgeden oluşmuştur ve 1.2 eV'lik bir boşlukla ayrılmaktadır. -11.8 ve -8.2 eV arasında uzanan alt bölge, Si 3s durumları ile Ir 6p ve Hf 5p durumlarından kaynaklanan katkıları içermektedir. Yani bu bölgede durum yoğunluklarına en büyük katkı Si atomundan gelmektedir. Ir ve Hf atomları ise yaklaşık eşit bir katkı ile düşük enerji spektrumunun oluşumunda rol oynamaktadırlar. Boşluk bölgesinden Fermi enerjisi seviyesine kadar olan bölgede -7.2 ve -6.0 eV aralığında Si 3p ve Ir 5d orbitalleri güçlü bir hibritleşme göstermektedir. Bu bölgenin hemen sonrasında bulunan -6.0 ve -1.0 eV aralığındaki bölgede ise Ir 5d elektronlarının oldukça baskın olduğu görülmekte ve ona Hf 5d ve Si 3p orbitallerinin katkıları eşlik etmektedir. Süperiletkenlik için önemli bir yeri olan Fermi seviyesindeki durumların oluşumuna ise Hf 5d ve Ir 5d elektronları neden olmaktadır. HfIrSi için hesaplanan 6.64 durum/eV değerindeki $N(E_F)$, deneysel olarak elde edilen 5.37 durum/eV değerinden % 19 oranında daha yüksektir [24]. Bu sonuca göre yüksek $N(E_F)$ düşük T_c değerini açıklamaz. Kısmi DOS'un dikkatli bir analizi, Hf ve Ir atomlarının $N(E_F)$ değerine katkılarının sırasıyla % 30 ve % 22 olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle Hf 5d ve Ir 5d durumları $N(E_F)$ 'ye % 52 oranında katkıda bulunur ve diğer katkılar Si 3p ve diğer orbitlerden gelmektedir. Sonuç olarak, HfIrSi bileşiğinin süperiletkenlik özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rolü olan Fermi seviyesindeki elektronik durum yoğunluğu değeri 6.64 durum/eV olarak bulunmuştur ve bu sonucun oluşmasına en büyük katkılar sırasıyla Hf 5d ve Ir 5d elektronlarından gelmektedir.



Şekil 4.2. HfIrSi için elektronik bant yapısı grafiği.



Şekil 4.3. HfIrSi için elektronik durum yoğunluğu grafiği.

4.3.3. HfIrSi malzemesinin elastik ve mekanik özellikleri

Elastik sabitler, malzemenin mekanik davranışı ve fonon spektrumu ile yakından ilişkili oldukları için süperiletkenlik özellikleri ile de ilişkilendirilebilirler. Bu nedenle, elastik sabitlerin hesaplanması, süperiletkenlik mekanizmasının daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunur ve süperiletken malzemelerin tasarımı ve geliştirilmesinde önemli bir rol oynar. HfIrSi malzemesi, basit ortorombik bir yapıya sahiptir ve simetrisi nedeniyle 21 elastik sabiti 9'a indirgenebilir. Bu 9 adet elastik sabit C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , ve C_{66} olarak temsil edilir. Bu elastik sabitlerin hesaplanması için gerilme-gerinim yöntemi kullanılmıştır [85,86]. Tablo 4.2.'de HfIrSi'nin elastik sabitleri ve bunlardan yararlanılarak hesaplanan Cauchy

basınçları C_{12} - C_{66} , C_{13} - C_{55} , C_{23} - C_{44} [100] verilmektedir. Tabloya göre, HfIrSi'nin üç Cauchy basıncı pozitif değerlere sahiptir bu da güçlü metalik bağlara işaret eder. C_{44} elastik sabiti küçük olduğu için HfIrSi malzemesi, shear deformasyonuna karşı daha zayıf bir dirence sahiptir. Diğer yandan, C_{11} ve C_{33} elastik sabitleri diğer elastik sabitlere göre daha büyük olduğundan malzemenin, x ve z eksenleri boyunca sıkıştırmaya karşı daha dirençli olduğu söylenebilir. Özellikle C_{33} değeri, C_{11} değerinden daha büyük olduğundan, HfIrSi bileşiği x eksenini boyunca sıkıştıramama özelliğini daha fazla sergiler. HfIrSi'nin elastik özellikleri ilk kez ölçülmüştür, bu nedenle hesaplamaların karşılaştırılabileceği bir referans bulunmamaktadır. Bu da tezin özgünlüğüne önemli bir katkı sağlamaktadır. Son olarak, ortorombik kristallerin mekanik kararlılığı, elastik sabitlere ilişkin teori kısmında verilen Denklem (2.45) ile hesaplanabilir [87]. Bu kararlılık şartları incelendiğinde HfIrSi bileşiğinin ortorombik yapısının mekanik olarak kararlı olduğu görülmektedir.

Tablo 4.2. Ortorombik HfIrSi bileşiği için hesaplanmış elastik sabitler (GPa cinsinden C_{ij}).

Kaynak	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	$C_{12}+C_{66}$	$C_{13}+C_{55}$	$C_{23}+C_{44}$
HfIrSi	345.87	148.56	140.093	338.34	165.91	376.35	130.47	131.28	123.92	24.64	8.813	35.44

HfIrSi bileşiği için elastik sabitlerden yararlanılarak hesaplanan hacim modülü (B_{VRH}), shear modülü (G_{VRH}), Young modülü (E), B_H/G_H oranı ve Poisson oranı parametreleri Tablo 4.3.'te sunulmuştur. HfIrSi bileşiklerinin elastik modülleri daha önce deneysel veya teorik olarak çalışılmamıştır. Ancak elastik sabitleri kullanılarak belirlenen B_H değeri olan 218.56, Murnaghan denklemleri (ayrıca bkz. Tablo 4.1) kullanılarak yapılan toplam enerji hesaplamalarıyla elde edilen 215.8 GPa değeriyle oldukça uyumludur. Bu sonuç, hesaplamalarımızın doğruluğunu kanıtlar niteliktedir ve bu durum, GGA hesaplamalarımızın hassasiyetini göstermektedir. HfIrSi malzemesi iki sebepten dolayı esnektir: Birinci sebebi, B_H/G_H oranının Pugh kriterleri tarafından belirlenen kritik değeri (1.75) aşmasıdır. İkinci sebep ise hesaplanan Poisson oranının kritik değerden (0.26) daha yüksek olmasıdır. Ayrıca, Poisson oranından elde edilen bu sonuç atomlar arası bağ kuvvetlerinin merkezi kuvvete ait olduğunda göstermektedir [88]. Bulk modülünün C_{44} 'e (B/C_{44}) oranı, işlenebilirlik indeksi olarak adlandırılır ve HfIrSi için hesaplanan değeri $\mu_m = 1.67$ olarak elde edilmiştir. Bu bilgiler, HfIrSi malzemesinin değerlendirilmesi ve

kullanımı için önemli olabilir, özellikle süperiletkenlik alanında işlenebilirliği ölçen bir gösterge olarak yorumlanabilir.

Tablo 4.3. HfIrSi malzemesi için hesaplanmış elastik modüller.

Kaynak	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	B_H/G_H	σ	A^a	A_B	A_G
HfIrSi	218.85	218.26	218.56	117.53	115.32	116.43	296.61	1.877	0.273	0.098	0.0013	0.0094

Elastik anizotropi, bir malzemenin farklı yönlere göre farklı elastik özelliklere sahip olması durumunu ifade eder. Eğer bir malzemenin elastik anizotropi sabitleri sıfırdan farklıysa, malzeme anizotropik özellik gösterir. Bu durumda, malzemenin mekanik davranışı farklı yönlere bağlıdır. HfIrSi malzemenin anizotropi sabitleri Tablo 4.3.'te verilmiştir ve HfIrSi'nin A_B değeri, A_G değerinden oldukça küçüktür. Bu bilgi, süperiletkenin bulk modülünde zayıf bir anizotropi olduğunu göstermektedir. Yani, malzemenin elastik özellikleri farklı yönlere göre değişiklik gösterir. Debye sıcaklığı, teorik elastik modüller kullanılarak 380 K olarak hesaplanmıştır ve Tablo 4.4.'de verilmiştir. Son zamanlarda yapılan örgü dinamiği hesaplamaları ile teorik tahmin olarak 323 K değeri elde edilmiştir [42]. Bu sonuç tablodan da görülebileceği gibi deneysel değer olan 310 K'e daha yakındır. Bunun nedeni teorik hesaplamalarda kullanılan parametrelerin farklı olmasıdır.

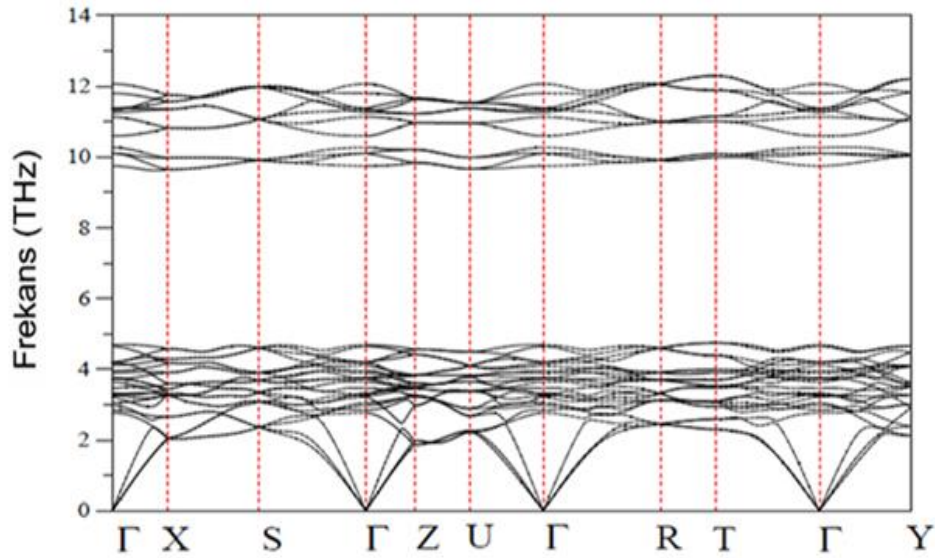
Tablo 4.4. HfIrSi için enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama (V_M) elastik dalga hızları ve Debye sıcaklığın (Θ_D) hesaplanan değerleri.

Kaynak	V_T (m/s)	V_L (m/s)	V_M (m/s)	Θ_D (K)
HfIrSi	2889	5177	3212	380
Denesel [104]				310
Teorik [42]				323

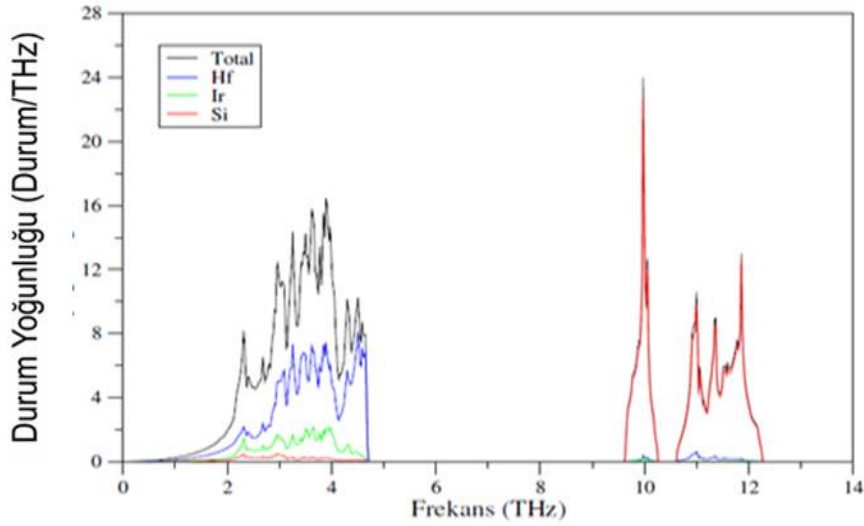
4.3.4. HfIrSi malzemesinin titreşim ve süperiletkenlik özellikleri

Kristal dinamiklerinin incelenmesi için Brillouin bölgesi merkez fonon modlarının araştırılması önem taşımaktadır. İncelenen bileşik daha önce incelenen MoRuP ve WRuP ile aynı kristal yapıda olup birim hücreinde 12 atom bulunmaktadır ve bu nedenle 36 fonon moduna sahiptir. Bu fonon modlarının 3'ü akustik modlardır. Diğer 33 mod ise optik modlardır ve elektron-foton etkileşimlerinde etkili

olmaktadırlar. Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönlerinde hesaplanan fonon dağılım eğrileri Şekil 4.4.'te gösterilmiştir. Bu eğriler, farklı frekans ve dalga vektörlerine sahip fononların yayılma karakteristiklerini temsil ederler. Fonon dispersiyon grafiği sadece pozitif frekanslara sahiptir, bu da HfIrSi'nin ortorombik kristal yapıda dinamik olarak kararlı bir malzeme olduğunu gösterir. HfIrSi'nin spektrumu, 5.0 ve 0.5 THz büyüğünde iki belirgin boşluğa sahiptir. Bu boşluklar, malzemede Hf, Ir ve Si atomlarının kütle farklarından kaynaklanır. Düşük frekans bölgesinde (DFB) 0.0-4.8 THz aralığında, 3 akustik ve 21 optik fonon dalı bulunurken, orta frekans bölgesinde (OFB) 9.7-10.2 THz aralığında 4 optik fonon dalı ve yüksek frekans bölgesinde (YFB) 11.4-12.2 THz aralığında ise 8 optik fonon dalı bulunmaktadır. Fonon dispersion grafiğini oluşturan fonon bantlarının oluşumlarının anlaşılabilmesi için fonon durum yoğunluğu grafiği önemli bir işleve sahiptir. HfIrSi için toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu grafikleri Şekil 4.5.'te sunulmuştur. HfIrSi'de Ir atomları en ağır olsa da, Hf ile ilişkili fonon modları genellikle 4.8 THz'nin altındaki frekans aralığında oldukça baskındır. Bu nedenle, Hf atomları genellikle akustik ve düşük frekanslı optik dallara büyük ölçüde katkıda bulunur. Bununla birlikte, daha ağır olan Ir atomları bu fonon dallarına daha küçük katkıda bulunur. Yüksek frekanslı fonon modlarının oluşumunda Si atomlarının, Hf ve Ir atomlarına göre daha küçük kütleye sahip olması nedeniyle önemli bir rol oynadığı grafikten açıkça görülmektedir.



Şekil 4.4. Ortorombik Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca HfIrSi bileşiği için hesaplanmış fonon spektrumları.



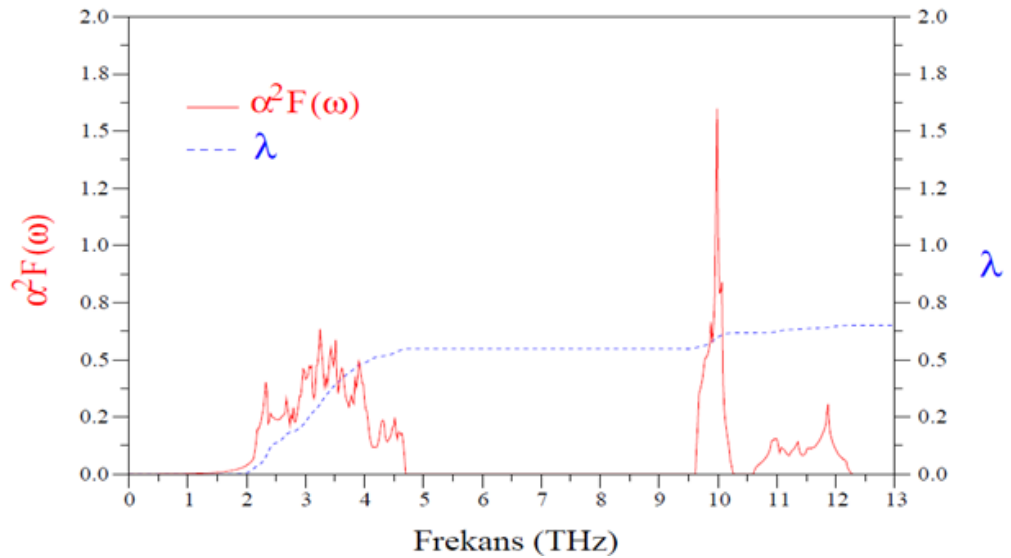
Şekil 4.5. HfIrSi bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu grafikleri.

HfIrSi bileşiğinin özellikle elektronik ve titreşim özelliklerinin belirlenmesi onun T_c değerine elektron-fonon etkileşiminin etkisini araştırmak için büyük bir önem taşımaktadır. Bu nedenle HfIrSi için Eliashberg spectral fonksiyonunun ($\alpha^2F(\omega)$) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin (λ) frekansla değişimi Şekil 4.6.'da verilmiştir. Ayrıca $\alpha^2F(\omega)$ ve fonon DOS grafikleri kıyaslandığında 4.8 THz'in altındaki bölgede elektron-fonon etkileşimine daha düşük frekanslı bölgelerden daha fazla katkı geldiği görülmektedir. Elde edilen toplam elektron-fonon etkileşim parametresi λ değeri 0.59 olarak hesaplanmıştır. Bu değer oluşumunda özellikle 4.8 THz frekans aralığındaki Hf ve Ir atomlarının titreşimlerinin önemli bir rol oynadığı görülmektedir. λ değeri, yaklaşık % 83 oranında bir katkıyla özellikle Hf ve Ir atomlarının güçlü titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuç, Hf ve Ir atomlarının birbirine yakın kütlelere sahip olmalarıyla açıklanabilir. HfIrSi'nin yüksek frekanslı fonon modlarının λ değerine katkısının genellikle küçük olduğu görülmektedir. Bu nedenle, HfIrSi'nin süperiletkenliğinin belirlenmesinde özellikle Si atomlarının hareketi önemli bir rol oynamaz. Geri kalan fonon modları ise λ 'ya yaklaşık % 17 oranında küçük bir katkıda bulunmaktadır. Bu durum, yüksek frekanslı fonon modlarının süperiletkenlik üzerinde daha az etkili olduğunu gösterir. Bu küçük katkı, HfIrSi'deki süperiletkenliğin Si elektronlarından kaynaklanmadığı anlamına gelir. Bu küçük katkının sebebi, belirtilen denkleme (2.7) göre, faktör $1/\omega$ integral oranından kaynaklanır [58,59]. Bu durum, yüksek frekanslı fonon modlarının süperiletkenlik üzerinde daha az etkili olmasını açıkça gösterir. Bu sonuç,

HfIrSi 'nin geleneksel BCS tipi bir süperiletken olduğunu göstermektedir. Ayrıca, HfIrSi malzemesi için hesaplanan teorik elektronik durum yoğunluğu $N(E_F)$, ortalama logaritmik fonksiyon ω_{ln} , elektron-fonon etkileşim parametresi λ ve süperiletkenlik geçiş sıcaklığı T_c değerleri Tablo 4.5.'te sunulmuştur. Hesaplamalarımızda μ^* değeri 0.13 olarak alınmıştır. Aynı kristal yapıya sahip HfIrSi için önceki deneysel ve teorik veriler de tabloda yer almaktadır. Son olarak, HfIrSi bileşiğinin süperiletken geçiş sıcaklığı Allen-Dynes tarafından modifiye edilmiş McMillan formülü kullanılarak hesaplanabilir. HfIrSi bileşiği için T_c değeri 2.7 K olarak belirlenmiştir ve bu sonuç deneysel değerler ile uyum içindedir. Bu uyum HfIrSi için bu tez kapsamında yapılan teorik ve deneysel hesaplamaların doğruluğunu kanıtlar niteliktedir.

Tablo 4.5. HfIrSi bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.

Kaynak	$N(E_F)$ (Durum/eV)	ω_{ln} (K)	λ	T_c (K)
HfIrSi	6.64	177.641	0.59	2.7
Deneysel [24]	5.37		0.54	3.4
Teorik [42]			0.56	3.6
Deneysel [22]				3.5



Şekil 4.6. HfIrSi bileşiği için hesaplanmış Eliashberg spektral fonksiyonunun ($\alpha^2F(\omega)$) (kırmızı çizgiler) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin (λ) (mavi çizgiler) frekansa göre değişim grafiği.

4.4. ZrIrSi Malzemesinin Hesaplama Sonuçları

4.4.1. ZrIrSi malzemesinin yapısal özellikleri

TT'X tipi TrIrSi (Tr = Ti, Hf ve Zr) malzemeler ortorombik yapıda kristalleşirler. ZrIrSi bileşiği için elde edilmiş kristal yapının birim hücresi Şekil 4.1.'de görülmektedir. ZrIrSi bileşiği ortorombik kristal yapıya sahip olup, uzay grup numarası: Pnma, (no:62)'dir. Bu kristal yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları: Zr atomu için 4(c) ($x_{Zr}, 1/4, z_{Zr}$), Ir atomu için 4(c) ($x_{Ir}, 1/4, z_{Ir}$) ve Si atomu için 4(c) ($x_{Si}, 1/4, z_{Si}$) olarak verilir. Bunun sonucunda ZrIrSi ortorombik fazında barındırdığı ilkel birim hücredeki 12 atom (4 formül birimi) ve altı iç parametre ($x_{Zr}, z_{Zr}, x_{Ir}, z_{Ir}, x_{Si}$ ve z_{Si}) ile tanımlanır. Ab initio hesaplamalarımızın ilk aşamasında Enerji-Hacim grafiği çizilerek malzemenin DFT'ye göre en kararlı olduğu nokta hesaplanmıştır. Daha sonra Enerji-Hacim grafiği Murnaghan eşitliğine göre fit edilerek malzemenin örgü parametreleri ile bulk modülü (B) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') değerleri de hesaplanmıştır. Tablo 4.6.'da verilen örgü parametreleri (a, b ve c), iç parametreler ($x_{Zr}, z_{Zr}, x_{Ir}, z_{Ir}, x_{Si}$ ve z_{Si}), B ve B' değerleri için elde edilen sonuçlar, daha önceki deneysel ve teorik verilerle uyumlu bir şekilde eşleşmektedir [22,24,41,104]. Bu uyum, kullanılan hesaplama yönteminin malzemenin yapısal özelliklerini hesaplamak için ideal olduğunu göstermektedir. ZrIrSi malzemesinin yapısal değerlerini hesaplamak için kullanılan yöntem, başarılı bir şekilde kullanılabilecek bir yöntemdir. ZrIrSi bileşiğinin iç koordinatlarıyla ilgili deneysel bir sonuca ulaşılammıştır. Ayrıca, bu bileşiğin B ve B' değerleri için hem deneysel hem de teorik sonuçlar mevcut değildir. Bu nedenle, ZrIrSi bileşiğinin iç parametreleri ile B ve B' ilk kez bu tez kapsamında hesaplanmıştır. Ancak, gelecekte bu bileşiğin değerleriyle ilgili yeni deneysel veya teorik sonuçlar elde edildiğinde, bu sonuçlar kaynak olarak kullanılabilir ve daha fazla bilgi sağlayabilir. Bilimsel araştırmaların devam etmesiyle birlikte, ZrIrSi bileşiği ve benzer bileşikler hakkında daha fazla bilgi edinmeyi umabiliriz.

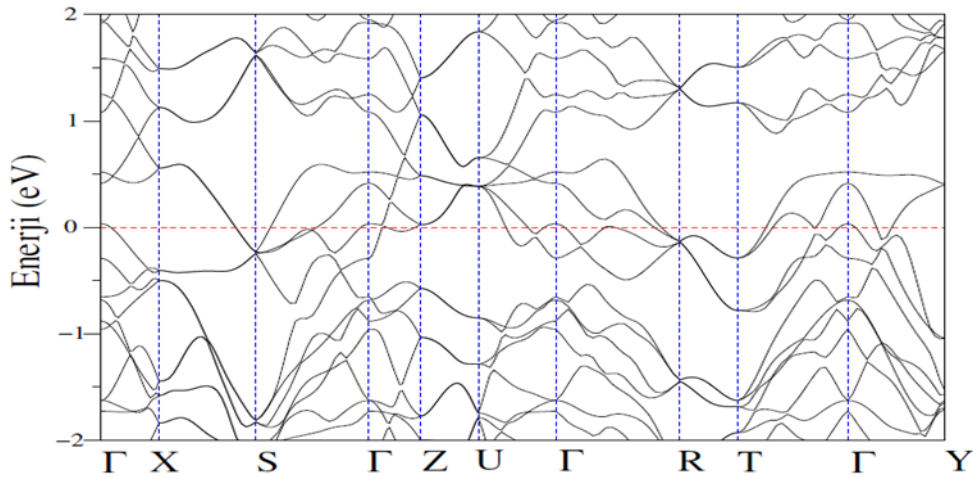
Tablo 4.6. ZrIrSi malzemesi için hesaplanan örgü parametreleri, iç parametreler, hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi (B') değerlerinin daha önceki verilerle kıyaslanması.

Kaynak	a (Å)	b (Å)	c (Å)	B(GPa)	B'	(X _{Zr} , X _{Ir} , X _{Si})	(Z _{Zr} , Z _{Ir} , Z _{Si})
ZrIrSi	6.5810	3.9392	7.4401	202.5	4.19	(0.0188,0.1507,0.2784)	(0.6795,0.0650,0.3800)
Deneysel[24]	6.537	3.952	7.393				
Deneysel[22]	6.5578	3.953	7.376				
Deneysel[104]	6.5348	3.953	7.391				
Deneysel[41]	6.5570	3.942	7.413				
Teorik [41]	6.5893	3.964	7.407				

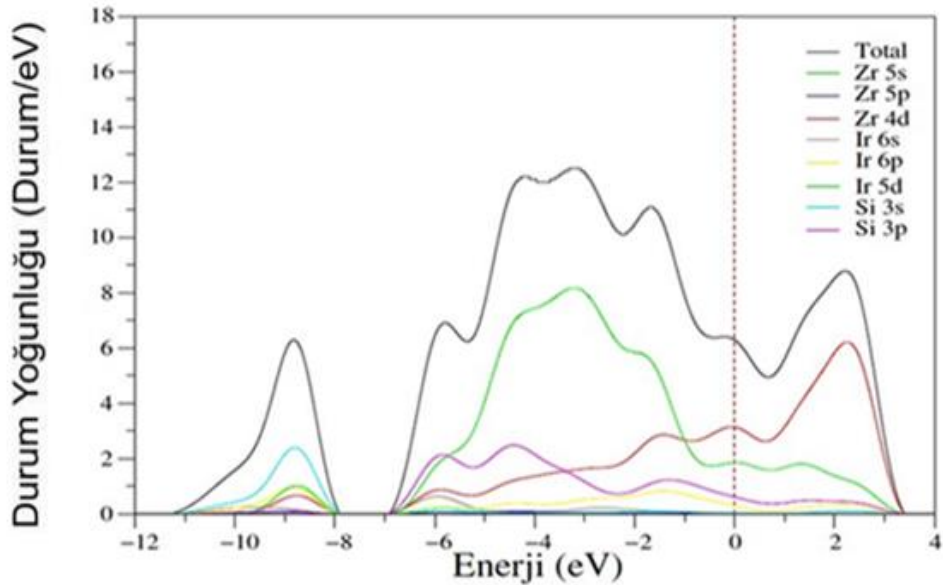
4.4.2. ZrIrSi malzemesinin elektronik özellikleri

ZrIrSi malzemesi için yüksek simetri yönlerinde hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.7.'de gösterilmiştir. Fermi enerji seviyesi E_F sıfır olarak seçilmiş ve yatay kesikli çizgi ile temsil edilmiştir. Hesaplanan bant yapısı, o- ZrIrSi'nin Fermi seviyesini kesen birkaç enerji bandı ile üç boyutlu bir metalik karakter sergilediğini göstermektedir. Bu bulgular, ZrIrSi malzemesinin metalik özelliklere sahip olduğunda kanıtlar. ZrIrSi için elde edilen enerji bant yapısı grafiğinin teorik çalışmalar ile benzer olduğu görülmektedir. Bu da hesaplamalarımızın doğruluğunu ve güvenilirliğini desteklemektedir [41]. ZrIrSi'nin toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu grafikleri Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. Şekil 4.8.'deki elektronik durum yoğunluğu grafiği iki belirgin bölgeden oluşmaktadır ve bu iki bölge birbirinden 1.0 eV'lik bir boşlukla ayrılmaktadır. Birinci (düşük) bölge -11.2 ile -7.9 eV arasındadır ve esas olarak Si 3s durumlarının katkılarıyla oluşmuştur. Bu bölgede Ir 6p, Ir 5d ve Zr 4d durumlarının da DOS'un oluşumuna katkı verdiği görülmektedir. İkinci (yüksek) bölge ise -6.9 eV ile 3.3 eV aralığında yer almaktadır ve ağırlıklı olarak Ir ve Zr atomlarının d orbitallerinin güçlü bir hibridizasyonunu içermektedir. Bu güçlü hibritleşme, metal atomları ve geçiş metal atomları arasında güçlü bir kovalent etkileşimi doğrulamaktadır. ZrIrSi için hesaplanan $N(E_F)$ değeri 6.87 durum/eV'dir. Ayrıca, 2016'da N. Kase ve diğerleri tarafından yapılan bant yapısı hesaplamalarında $N(E_F)$ için 6.63 durum/eV değeri rapor edilmiştir ve bu değer bizim hesaplamalarımızdan elde ettiğimiz sonuç ile uyum içindedir [24]. Şekil 4.8.'deki kısmi DOS grafiğinin dikkatli bir analizi yapıldığında Zr, Ir ve Si elektronik durumlarının sırasıyla $N(E_F)$ 'ye yaklaşık % 53, % 33 ve % 14 oranlarında katkı verdikleri görülebilir. Bu katkıların Zr 4d, Ir 5p ve Si 3p orbitallerinden

kaynaklandığı da yine aynı şekilden açıkça görülmektedir. HfIrSi ile ZrIrSi bileşikler karşılaştırıldıklarında, Hafnium atomları ile Zirkonyum atomlarının yer değiştirmesinin $N(E_F)$ değerini 6.64'den 6.87 Durum/eV'ye yükselttiği bulunmuştur. Ayrıca, ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi λ Eliashberg spektral fonksiyonunun entegrasyonundan ZrIrSi için 0.53 ve HfIrSi için 0.59 olarak hesaplanmıştır. ZrIrSi'deki nispeten daha zayıf elektron-fonon etkileşiminin, süperiletken geçiş sıcaklığı değerini ($T_c = 2$ K), HfIrSi'nin süperiletken geçiş sıcaklığı değerinden ($T_c = 2.7$ K) daha düşük hale getirdiği bulunmuştur.



Şekil 4.7. ZrIrSi için elektronik bant yapısı grafiği.



Şekil 4.8. Ortorombik ZrIrSi bileşiği için toplam ve kısmi elektron durum yoğunluğu grafikleri.

4.4.3. ZrIrSi malzemesinin elastik ve mekanik özellikleri

ZrIrSi malzemesi, basit ortorombik bir yapıya sahiptir ve simetrisinden dolayı 21 elastik sabiti 9'a indirgenebilir. Elastik sabitler C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , ve C_{66} olarak temsil edilir. Bu elastik sabitlerin hesaplanması için gerilme-gerinim metodu kullanılmıştır [85,86]. Tablo 4.7.'de ZrIrSi'nin elastik sabitleri ve üç Cauchy basıncı (C_{12} - C_{66} , C_{13} - C_{55} , C_{23} - C_{44}) verilmektedir. Tabloya göre, ZrIrSi'nin üç Cauchy basıncı pozitif değerlere sahiptir, bu da güçlü metalik bağlara işaret eder. C_{44} elastik sabiti küçük olduğu için ZrIrSi malzemesi, shear deformasyonuna karşı daha zayıf bir dirence sahiptir. Diğer yandan, C_{11} ve C_{33} elastik sabitleri diğer elastik sabitlere göre daha büyük olduğundan malzeme, x ve z eksenleri boyunca sıkıştırmaya karşı daha dirençlidir. Özellikle C_{33} değeri, C_{11} değerinden daha büyük olduğundan, ZrIrSi bileşiği x eksenini boyunca sıkıştırılamama özelliğini daha fazla sergiler. ZrIrSi'nin elastik özellikleri ilk kez bu tez kapsamında hesaplanmıştır. Bu nedenle hesaplamalarımız gelecekte bir referans olarak kullanılabilir. Son olarak, ortorombik kristallerin mekanik kararlılığı, elastik sabitlere ilişkin teori kısmında verilen Denklem 2.45 ile hesaplanabilir [87]. Denklem 2.45'deki mekanik kararlılık kriterleri, ZrIrSi bileşiğinin ortorombik kristal yapıda mekanik olarak kararlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.7. Ortorombik ZrIrSi bileşiği için hesaplanmış elastik sabitler (GPa biriminde C_{ij}).

Kaynak	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	$C_{12}-C_{66}$	$C_{13}-C_{55}$	$C_{23}-C_{44}$
ZrIrSi	324.75	137.21	134.47	315.14	152.56	355.74	128.22	125.48	118.70	18.51	8.99	24.33

ZrIrSi bileşiği için hacim modülü (B_{VRH}), shear modülü (G_{VRH}), Young modülü (E), B_H/G_H oranı ve Poisson oranı hesaplamaları Tablo 4.8.'de sunulmuştur. ZrIrSi bileşiğinin elastik modülleri daha önce deneysel veya teorik olarak çalışılmamıştır. Ancak elastik sabitlerden belirlenen B_H değeri (204.57 GPa), Murnaghan durum denklemi (ayrıca bkz. Tablo 4.6) kullanılarak yapılan toplam enerji hesaplamalarıyla elde edilen hacim modülü değeri olan 202.5 GPa ile çok iyi bir uyum içindedir. Bu uyum, GGA hesaplamalarımızın hassasiyetini göstermektedir. ZrIrSi malzemesi iki sebepten dolayı esnektir: Birinci sebep, B_H/G_H oranının Pugh kriterleri tarafından belirlenen kritik değeri (1.75) aşmasıdır. İkinci sebep ise hesaplanan Poisson oranının kritik değerden (0.26) daha yüksek olmasıdır. Bu sonuç, çalışılan bileşiğin

esnek bir yapıya sahip olduğunu ve atomlar arası bağ kuvvetlerinin merkezi kuvvete ait olduğunu göstermektedir. Bulk modülünün C_{44} 'e oranı (B/C_{44}), işlenebilirlik indeksi olarak adlandırılır ve ZrIrSi için hesaplanan değeri $\mu_m = 1.59$ 'dur. Bu bilgiler özellikle süperiletkenlik alanında, ZrIrSi malzemesinin değerlendirilmesi ve kullanımı için önemli olabilir. Son olarak, ZrIrSi bileşiği için ne deneysel ne de teorik olarak elastik sabitler ve modüller için daha önce yapılmış bir çalışma olmaması tez çalışmanın özgürlüğünü artırır niteliktedir.

Tablo 4.8. ZrIrSi malzemesi için hesaplanmış elastik modüller.

Kaynak	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	B_H/G_H	σ	A^U	A_B	A_G
ZrIrSi	204.90	204.23	204.57	112.59	110.23	111.41	282.88	1.836	0.269	0.1020	0.0016	0.0105

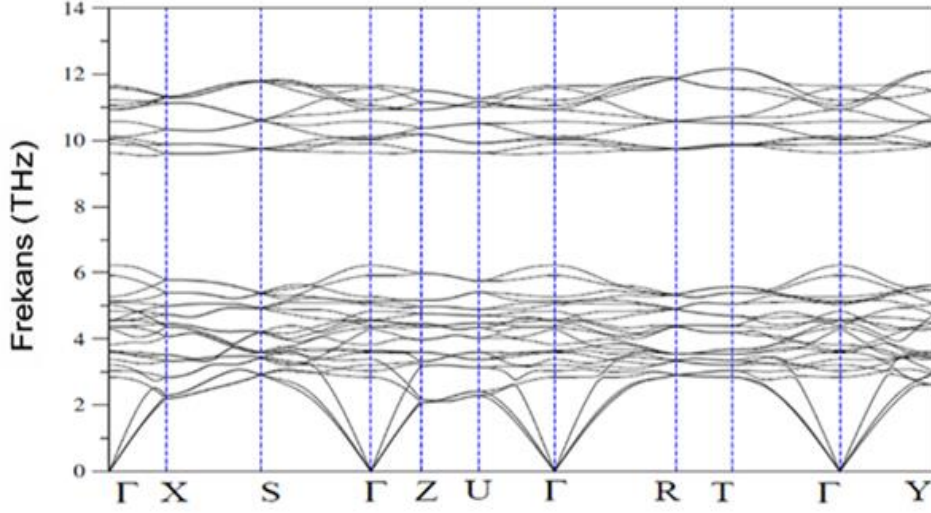
Elastik anizotropi, bir malzemenin farklı yönlere göre farklı elastik özelliklere sahip olması durumunu ifade eder. Elastik anizotropiyi karakterize etmek için çeşitli anizotropik indeksler kullanılabilir. Bu çalışmada, evrensel indeks (A^U) ve yüzde anizotropi indeksleri (A_B ve A_G) denklem 2.53 kullanılarak elde edilmiştir. Eğer bir malzemenin anizotropi indeksleri sıfırdan farklıysa, malzeme anizotropik özellik gösterir. Bu durumda, malzemenin mekanik davranışı farklı yönlere bağlıdır. ZrIrSi malzemesinin A^U , A_B ve A_G sabitleri Tablo 4.8.'de verilmiştir ve hepsi de sıfırdan farklıdır. Ayrıca, ZrIrSi'nin A_B değeri A_G değerinden oldukça küçüktür. Bu bilgi, süperiletkenin bulk modülünde zayıf bir anizotropi olduğunu göstermektedir. Yani, malzemenin elastik özellikleri farklı yönlere göre değişiklik gösterir. Debye sıcaklığı, teorik elastik modüller kullanılarak 423 K olarak hesaplanmış ve Tablo 4.9.'da verilmiştir. Son zamanlarda yapılan örgü dinamiği hesaplamalarıyla elde edilen Debye sıcaklığı, teorik hesaplamalarla 368 K olarak elde edilmiştir. Ayrıca, ZrIrSi ve HfIrSi bileşiklerinin Debye sıcaklıkları karşılaştırıldıklarında ZrIrSi'nin Debye sıcaklığının HfIrSi'nin Debye sıcaklığına göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu sonuçtan, HfIrSi'nin örgü termal iletkenliğinin, ZrIrSi'nin örgü termal iletkenliğinden biraz daha düşük olması beklenmektedir.

Tablo 4.9. ZrIrSi için enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama elastik dalga hızları (V_M) ve Debye sıcaklığın (Θ_D) hesaplanan değerleri.

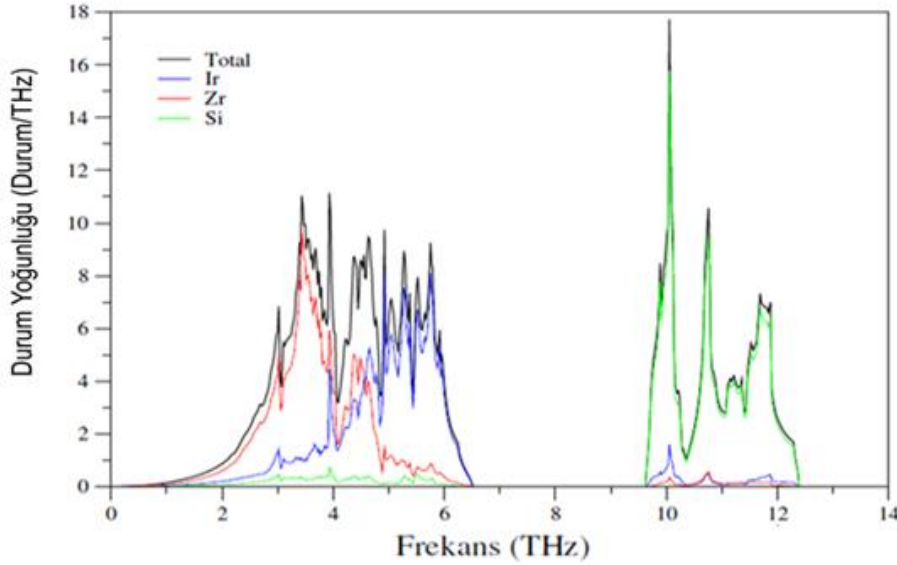
Kaynak	V_T (m/s)	V_L (m/s)	V_M (m/s)	Θ_D (K)
ZrIrSi	3239	5767	3598	423
Denesel [24]				368

4.4.4. ZrIrSi malzemesinin titreşim ve süperiletkenlik özellikleri

ZrIrSi bileşiğinin birim hücresinde 12 atom olduğundan 36 fonon modu bulunmaktadır. Bu fonon modlarının 3'ü akustik modlardır ve madde içinde düşük enerjili dalga hareketlerini temsil ederler. Diğer (33) mod ise optik modlardır ve daha yüksek frekanslı etkileşimleri temsil ederler. Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönlerinde hesaplanan fonon dağılım eğrileri Şekil 4.9.'da gösterilmiştir. Bu eğriler, farklı frekans ve dalga vektörlerine sahip fononların yayılma karakteristiklerini temsil ederler. Fonon dispersiyon grafiği sadece pozitif frekanslara sahiptir, bu da ZrIrSi 'nin ortorombik kristal yapısının dinamik olarak kararlı olduğunu gösterir. Fonon spektrumu, HfIrSi'nin spektrumundan farklıdır ve ZrRuP'nin spektrumuna benzer [27]. ZrIrSi'nin spektrumu iki ayrı bölgede incelenebilir: 0-6.5 THz aralığı olarak adlandırılan düşük frekans bölgesi (DFB) ve 9.7-12.3 THz aralığı olarak adlandırılan yüksek frekans bölgesi (YFB). Bu iki bölge arasında, büyük ölçüde atomların kütle farkından kaynaklanan 3.2 THz'lik bir boşluk bölgesi bulunmaktadır. DFB kapsamında 3 akustik ve 21 optik mod bulunurken, YFB kapsamında 12 optik fonon modu mevcuttur. Ayrıca, o-ZrIrSi'nin fonon modlarının büyük bir dağılım gösterdiğini belirtmek önemlidir. Fonon dağılım ilişkilerinin genel özellikleri, fonon durum yoğunluklarının incelenmesi ile daha iyi anlaşılabilir. ZrIrSi için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri Şekil 4.10.'da sunulmuştur. ZrIrSi 'de Ir atomları en ağır elementler olsa da, Zr ile ilişkili fononlar genellikle 4.3 THz'nin altındaki frekans aralığında oldukça baskındır. Bu nedenle, Zr atomları genellikle akustik ve düşük frekanslı optik dallara büyük ölçüde katkıda bulunur. Bununla birlikte, daha ağır olan Ir atomları bu fonon dallarına daha küçük katkıda bulunur. Yani DFB'deki titreşimler ağır Zr ve Ir atomlarının titreşiminden oluşurken, bu bölgeye Si atomları daha hafif olduklarından daha az katkıda bulunmaktadır. YFB ise tamamen hafif Si atomlarının hâkimiyeti altında olup diğer atomlardan gelen katkı önemsizdir.



Şekil 4.9. Ortorombik Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca ZrIrSi bileşiği için hesaplanmış fonon spektrumları.



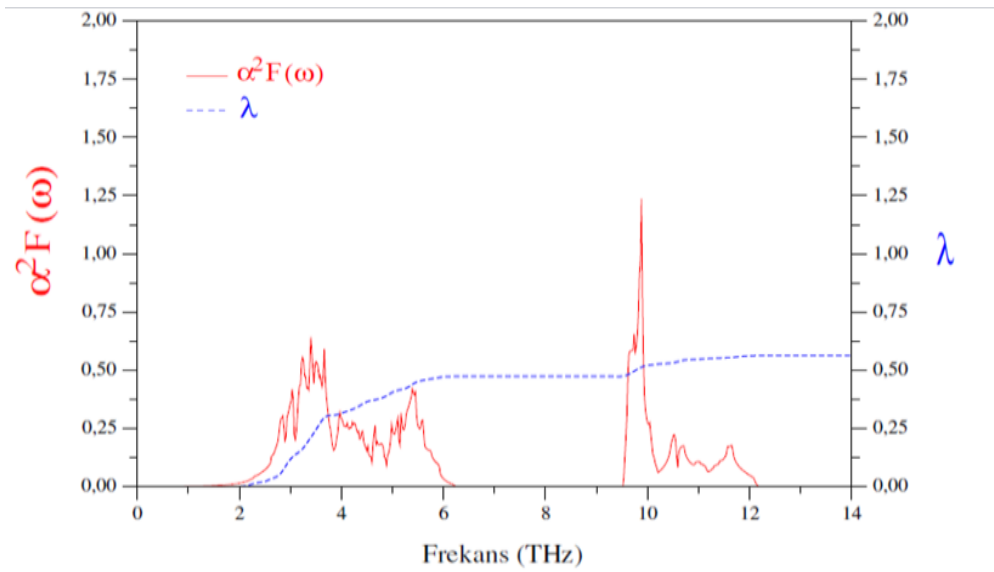
Şekil 4.10. ZrIrSi bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu grafikleri.

ZrIrSi bileşiğinin elektronik ve titreşim özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesinin ana amacı, bu bileşiğin süperiletkenlik özelliklerini doğru bir şekilde belirlemek ve T_c değerine elektron-fonon etkileşiminin etkisini araştırmaktır. Bu nedenle tüm malzemeler için $\alpha^2F(\omega)$ ve λ değerlerinin frekansla değişimi Şekil 4.11.'de verilmiştir. Ayrıca $\alpha^2F(\omega)$ ve fonon DOS grafikleri kıyaslandığında 4.3 THz'in altındaki bölgede λ değerine daha düşük frekanslı bölgelerden daha fazla katkı geldiği görülmektedir. Elde edilen toplam elektron-fonon etkileşim parametresi λ değeri 0.53 olarak hesaplanmıştır. Bu değerin oluşumunda özellikle 0-4.3 THz

frekans aralığındaki Zr atomlarının titreşimlerinin önemli bir rol oynadığı görülmektedir. λ değeri, yaklaşık % 77'lik bir katkıyla özellikle 0-4.3 THz aralığındaki Zr ve Ir atomlarının güçlü titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuç, Zr ve Ir atomlarının birbirine yakın kütlelere sahip olmalarıyla açıklanabilir. ZrIrSi'nin yüksek frekanslı fonon modlarının λ değerine katkısının genellikle küçük olduğu görülmektedir. Bu nedenle, ZrIrSi'nin süperiletkenliğinin belirlenmesinde özellikle Si atomlarının hareketi önemli bir rol oynamaz. λ değerine özellikle düşük frekans bölgesinden gelen büyük katkı, Zr ve Ir atomlarının ZrIrSi bileşiğinin süperiletkenlik özelliklerinin belirlenmesinde çok önemli bir rol oynadıklarının bir göstergesidir. Ayrıca, daha çok Si atomlarının katkılarıyla oluşan yüksek frekanslı fonon modlarının ise süperiletkenlik üzerinde daha az etkili olduğu açıkça görülebilir. Bu sonuç, ZrIrSi'nin geleneksel BCS tipi bir süperiletken olduğunu göstermektedir. Ayrıca, ZrIrSi malzemesi için hesaplanan teorik Fermi seviyesi elektronik durum yoğunluğu $N(E_F)$, ortalama logaritmik fonksiyon ω_{ln} , elektron-fonon etkileşim parametresi λ ve süperiletkenlik geçiş sıcaklığı T_c değerleri Tablo 4.10.'da sunulmuştur. Hesaplamalarımızda μ^* değeri 0.13 olarak alınmıştır. Aynı kristal yapıya sahip ZrIrSi için önceki hem teorik hem de deneysel veriler de tabloda yer almaktadır. Son olarak, ZrIrSi bileşiğinin süperiletken geçiş sıcaklığı Allen-Dynes tarafından modifiye edilmiş McMillan formülü kullanılarak hesaplanabilir. ZrIrSi bileşiği için T_c değeri 2 K olarak belirlenmiş ve bu değer ölçülen değerle uyumlu bir sonuç vermiştir. Yukarıdaki tartışmalardan, geleneksel elektron-fonon etkileşim teorisinin ZrIrSi bileşiğinin temelinde yatan süperiletkenlik mekanizmasını başarılı bir şekilde açıklayabileceği görülmektedir. Son olarak, ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi Eliashberg spektral fonksiyonunun entegrasyonundan ZrIrSi için 0.53 olarak hesaplanmıştır. ZrIrSi için elde edilen λ değeri HfIrSi için elde edilenden daha küçük bulunmuştur. Dolayısıyla ZrIrSi'nin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı değerinin ($T_c = 2$ K), HfIrSi için hesaplanan $T_c = 2.67$ K değerinden daha düşük olması da bu verilerle açıklanabilir.

Tablo 4.10. ZrIrSi bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki teorik sonuçlarla karşılaştırılması.

Kaynak	$N(E_F)$ (Durum/eV)	ω_{ln} (K)	λ	T_c (K)
ZrIrSi	6.87	205.542	0.531	2
Deneysel [24]	6.63		0.464	1.85
Deneysel [22]				2.04
Teorik [41]			0.464	1.7



Şekil 4.11. ZrIrSi bileşiği için hesaplanmış Eliashberg spektral fonksiyonunun ($\alpha^2F(\omega)$) (kırmızı çizgiler) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin (λ) (mavi çizgiler) frekansa göre değişim grafiği.

4.5. TiIrSi Malzemesinin Hesaplama sonuçları

4.5.1. TiIrSi malzemesinin yapısal özellikleri

1985 yılında TiIrSi bileşiğinin 1.7 K'nin üzerinde süperiletkenlik sergilemediği bulunmuştur ve yapısal özellikleri incelenmiştir [22]. 2016 yılında yapılan bir çalışmada ise TiIrSi süperiletkeninin T_c değeri 1.4 K olarak belirlenmiştir [24]. Bununla birlikte TiIrSi malzemesinin süperiletkenlik özellikleri detaylı bir şekilde tartışılmamıştır. Bu nedenle bu tez kapsamında ilk olarak TiIrSi malzemesinin yapısal özellikleri ele alınarak ilerleyen kısımlarda süperiletkenlik özelliklerinin detaylı bir incelemesi sunulacaktır. TiIrSi bileşiği için elde edilmiş kristal yapının gelenekel birim hücresi Şekil 4.1.'de görülmektedir. Tez kapsamında incelenen diğer

malzemelere benzer şekilde TiIrSi bileşi de ortorombik kristal yapıya sahiptir ve uzay grup numarası: Pnma, (no:62)'e sahiptir. Bu kristal yapıdaki atomların Wyckoff pozisyonları, Ti atomu için 4(c) (x_{Ti} , 1/4, z_{Ti}), Ir atomu için 4(c) (x_{Ir} , 1/4, z_{Ir}) ve Si atomu için 4(c) (x_{Si} , 1/4, z_{Si}) olarak belirlenmiştir. Bunun sonucunda TiIrSi ortorombik fazında barındırdığı ilkel birim hücredeki 12 atom (4 formül birimi) ve altı iç parametre (x_{Ti} , z_{Ti} , x_{Ir} , z_{Ir} , x_{Si} ve z_{Si}) ile tanımlanabilir. Ab initio hesaplamalarımızın ilk aşamasında Enerji-Hacim grafiği çizilerek malzemenin DFT'ye göre en kararlı olduğu nokta hesaplanmış ve Enerji-Hacim grafiği Murnaghan eşitliğine göre fit edilerek malzemenin örgü parametreleri ile bulk modülü (B) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi değerleri (B') elde edilmiştir. Tablo 4.11.'de verilen örgü parametreleri (a, b ve c), iç parametreler (x_{Ti} , z_{Ti} , x_{Ir} , z_{Ir} , x_{Si} ve z_{Si}) ile B ve B' değerleri için elde edilen sonuçlar, daha önceki deneysel verilerle uyumlu bir şekilde eşleşmektedir [22,24]. Bu uyum, TiIrSi malzemesinin yapısal özelliklerini hesaplamak için tez çalışmasında kullanılan yöntemin malzemenin özelliklerini başarılı bir şekilde tahmin etmek için uygun olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, TiIrSi malzemesinin yapısal değerlerini hesaplamak için kullanılan yöntem güvenilir bir yöntem olarak kabul edilebilir. Yapılan literatür çalışmasında TiIrSi bileşiğinin iç koordinatlarıyla ilgili deneysel bir veri bulunamamıştır. Ayrıca, bu bileşiğin B ve B' değerleri için hem deneysel hem de teorik sonuçlar mevcut değildir. Bu nedenle, TiIrSi bileşiğinin iç koordinatları, B ve B' ilk kez bu tez kapsamında sunulmuştur. Ancak, gelecekte bu bileşiğin iç koordinatları, B ve B' değerleriyle ilgili yeni deneysel veya teorik sonuçlar elde edildiğinde, bu sonuçlar kaynak olarak kullanılabilir ve daha fazla bilgi sağlayabilir. Bilimsel araştırmaların devam etmesiyle birlikte, TiIrSi bileşiği ve benzer bileşikler hakkında daha fazla bilgi edinilmesi mümkün olacaktır. Bu tez kapsamında edilen sonuçlar, önceki verilerle kıyaslanarak Tablo 4.11.'de sunulmuştur. Görüldüğü gibi, bu değerler, önceki deneysel veriler ile iyi bir uyum içindedir.

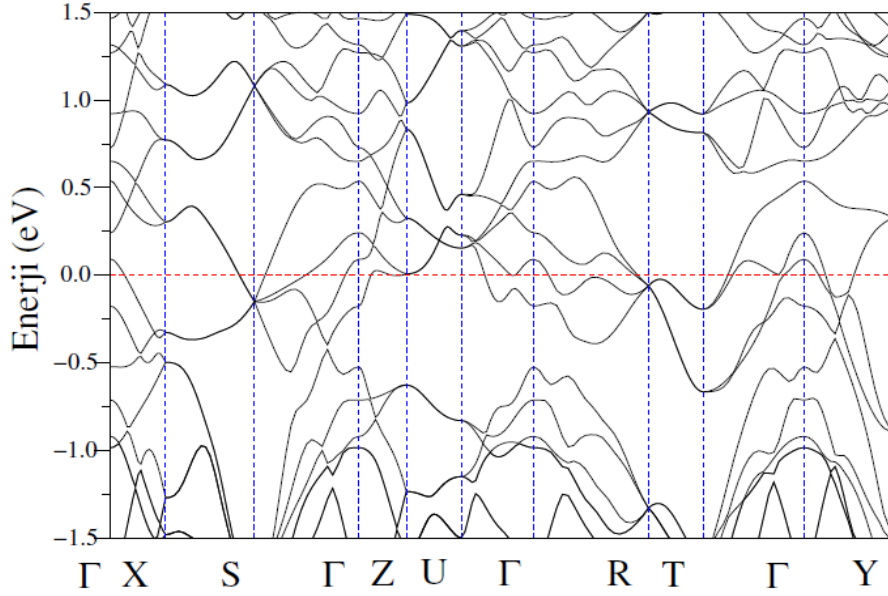
Tablo 4.11. TiIrSi malzeme için hesaplanan örgü parametreleri, iç parametreler, hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi (B') değerlerinin daha önceki verilerle kıyaslanması.

Kaynak	a (Å)	b (Å)	c (Å)	B(GPa)	B'	(X_{Ti} , X_{Ir} , X_{Si})	(Z_{Ti} , Z_{Ir} , Z_{Si})
TiIrSi	6.277	3.8758	7.2585	209.6	5.93	(0.0250,0.1548,0.2719)	(0.6790,0.0648,0.3768)
Deneysel [22]	6.2578	3.8581	7.2006				
Deneysel [24]	6.249	3.858	7.202				

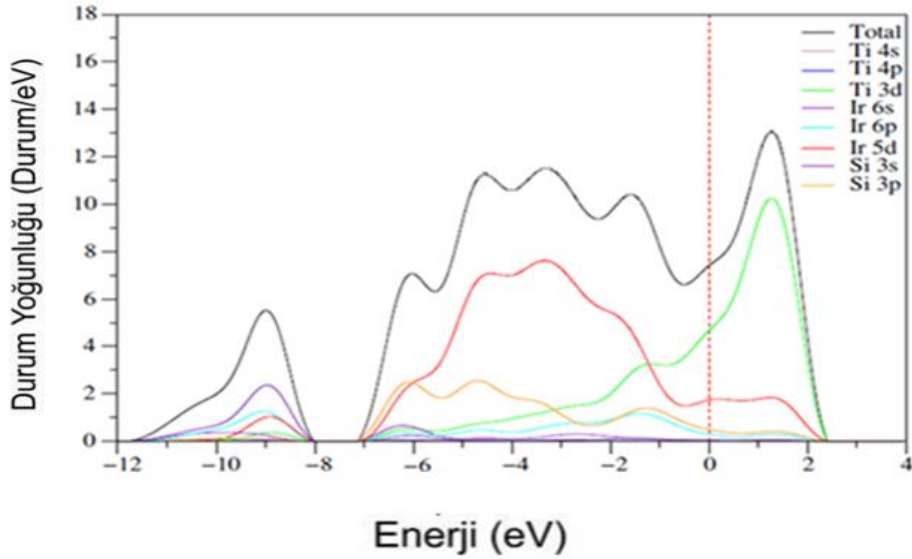
4.5.2. TiIrSi malzemesinin elektronik özellikleri

TiIrSi malzemesi için yapılan teorik hesaplamalarımızın sonuçları Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönlerinde elektronik enerji bant yapısını elde etmek için kullanılarak Şekil 4.12.'de sunulmuştur. Fermi enerji seviyesi E_F , sıfır olarak seçilmiş ve yatay kesikli çizgiyle temsil edilmiştir. Elde edilen bant yapısı, grafiğinden gördüğü gibi Fermi enerji seviyesini kesen bantların olması, TiIrSi'nin metalik özelliklere sahip olduğunu gösterir. TiIrSi bileşiğinin elektronik özellikleri de ilk kez bu tez kapsamında çalışılmıştır ve bundan sonraki çalışmalar için kaynak niteliğindedir. Şekilden görüldüğü gibi TiIrSi'nin elektronik yapı grafiği hem HfIrSi hem de ZrIrSi ile yapısal olarak benzerlikler göstermektedir. Bilindiği gibi Fermi seviyesindeki elektronik enerji yoğunluğu $N(E_F)$ süperiletkenlik için son derece önemlidir çünkü elektron-fonon etkileşimi λ ile lineer olarak değişir. Şekil 4.13.'e göre elektronik durum yoğunluğuna bakıldığında grafik iki belirgin bölgeden oluşmaktadır. Bu bölgeler birbirinden yaklaşık 1.0 eV'lik bir boşlukla ayrılmaktadır. 12.0 eV'den -8.0 eV'ye kadar olan düşük enerji bandı bölgesinde elektronik enerji durum yoğunluğu grafiğindeki durumlara en büyük katkı açıkça Si 3s orbitallerinden gelmektedir. Bu katkıya Ir 6p ve Ir 5d orbitallerinden katkılar eşlik etmektedir. -7.1 eV ile -6.0 eV enerji aralığındaki elektronik durumların oluşumuna ise Ir 5d ve Si 3p orbitallerinin hibritleşmelerinin önemli oranda katkı yaptıkları görülmektedir. Bundan sonra yaklaşık -1.0 eV değerine kadar elektronik durumların oluşumunda baskın bir şekilde Ir 5d elektronlarının rol oynadığı belirlenmiştir. Bilindiği gibi BCS teoriye göre Fermi seviyesindeki enerji durum yoğunluğu değeri $N(E_F)$, bir malzemenin süperiletkenlik özellikleri ile çok yakından ilişkilidir. TiIrSi için elde edilen $N(E_F)$ değeri 8.5 durum/eV olarak bulunmuştur ve bu değer deneysel değer olan 9.54 durum/eV ile iyi bir uyum içindedir [24]. $N(E_F)$ değerinin oluşumunda etkili olan atomların ve orbitallerin belirlenmesi için Şekil 4.13.'de bulunan kısmi

DOS'un dikkatli bir analizinin yapılması gerekmektedir. Bu analiz yapıldığında, $N(E_F)$ 'nin oluşumunda Ti 3d elektronlarının % 35 oranla en büyük katkıyı yaptığı görülmektedir. Daha sonra Ir 5d elektronları ise % 20 gibi yüksek bir oranla $N(E_F)$ 'nin oluşumuna katkı vermektedir. Diğer atomların ve orbitallerin katkıları ise Ti 3d ve Ir 5d orbitallerinin yanında düşük kalmaktadır.



Şekil 4.12. TiIrSi için elektronik bant yapısı grafiği.



Şekil 4.13. Ortorombik TiIrSi bileşiği için toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu.

4.5.3. TiIrSi malzemesinin elastik ve mekanik özellikleri

İncelenen TiIrSi bileşiğinin elastik özelliklerin araştırılması için gerilim-gerilme metodu kullanılmıştır [85,86]. TiIrSi malzemesi, basit ortorombik bir yapıya sahiptir

ve simetrisinden dolayı 21 elastik sabiti 9'a indirgenebilir. Elastik sabitler C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , ve C_{66} olarak temsil edilir. Tablo 4.12.'de TiIrSi'nin elastik sabitleri ve üç Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{66}$, $C_{13}-C_{55}$, $C_{23}-C_{44}$) verilmektedir. Tabloya göre, TiIrSi'nin üç Cauchy basıncı pozitif değerlere sahiptir, bu da güçlü metalik bağlara işaret eder. C_{44} elastik sabiti küçüktür (109.54 GPa), bu da TiIrSi malzemesinin shear deformasyonuna karşı daha zayıf bir dirence sahip olduğunu gösterir. Diğer yandan, C_{11} ve C_{33} elastik sabitleri diğer elastik sabitlere göre daha büyüktür, bu da malzemenin x ve z eksenleri boyunca sıkıştırmaya karşı daha dirençli olduğunu gösterir. Özellikle C_{33} değeri, C_{11} değerinden daha büyük olduğu için, TiIrSi bileşiğinin x eksenini boyunca sıkıştırılmama özelliğini daha fazla sergilediğini söylebiliriz. TiIrSi'nin elastik özellikleri ilk kez bu tez kapsamında hesaplanmıştır. Bu nedenle elde edilen sonuçlar gelecekte bir referans olarak kullanılabilir. Tablo 4.12.'de, sıfır basınçta elastik özellikler için elde ettiğimiz sonuçlar listelenmiştir. Son olarak, ortorombik kristallerin mekanik kararlılığı, elastik sabitlere ilişkin teori kısmında verilen Denklem 2.45 ile belirlenebilir [87]. Tablo 4.12.'deki veriler ele alındığında TiIrSi bileşiğinin ortorombik yapıda mekanik olarak kararlı olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.13. Ortorombik TiIrSi bileşiği için hesaplanmış elastik sabitler (GPa biriminde C_{ij}).

Kaynak	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	$C_{12}-C_{66}$	$C_{13}-C_{55}$	$C_{23}-C_{44}$
TiIrSi	307.34	140.90	135.93	323.48	169.88	389.50	109.54	118.84	107.41	33.49	17.09	60.34

TiIrSi bileşiği için elastik sabitler kullanılarak elde edilen hacim modülü (B_{VRH}), shear modülü (G_{VRH}), Young modülü (E), B_H/G_H oranı ve Poisson oranı hesaplamaları Tablo 4.14.'de sunulmuştur. TiIrSi bileşiğinin elastik modülleri daha önce deneysel veya teorik olarak çalışılmamıştır. Ancak belirlenen B_H değeri (211.04 GPa), Murnaghan durum denklemi (ayrıca bkz. Tablo 4.11) kullanılarak yapılan toplam enerji hesaplamalarıyla elde edilen hacim modülü değeri olan 209.06 GPa değeriyle uyum içindedir. Bu durum, GGA hesaplamalarımızın hassasiyetini ve doğruluğunu göstermektedir. TiIrSi malzemesi iki sebepten dolayı esnektir. Birinci sebep, B_H/G_H oranının Pugh kriterleri tarafından belirlenen kritik değer olan 1.75'i aşmasıdır. İkinci sebep ise hesaplanan Poisson oranının kritik değer olan 0.26'dan daha yüksek olmasıdır. Bu veriler, çalışılan bileşiğin esnek bir yapıya sahip olduğunu ve atomlar arası bağ kuvvetlerinin merkezi kuvvete ait olduğunu göstermektedir.

Bulk modülünün C_{44} 'e oranı (B/C_{44}), işlenebilirlik indeksi olarak adlandırılır ve TiIrSi için hesaplanan değeri $\mu_m = 1.92$ olarak elde edilmiştir. Bu bilgiler, TiIrSi malzemesinin özellikle süperiletkenlik alanında değerlendirilmesi ve kullanımı için önemli olabilir.

Tablo 4.14. TiIrSi malzemesi için hesaplanmış elastik modüller.

Kaynak	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	B_H/G_H	σ	A^U	A_B	A_G
TiIrSi	212.64	209.41	211.04	105.40	103.71	104.55	269.21	2.018	0.287	0.0969	0.014	0.0061

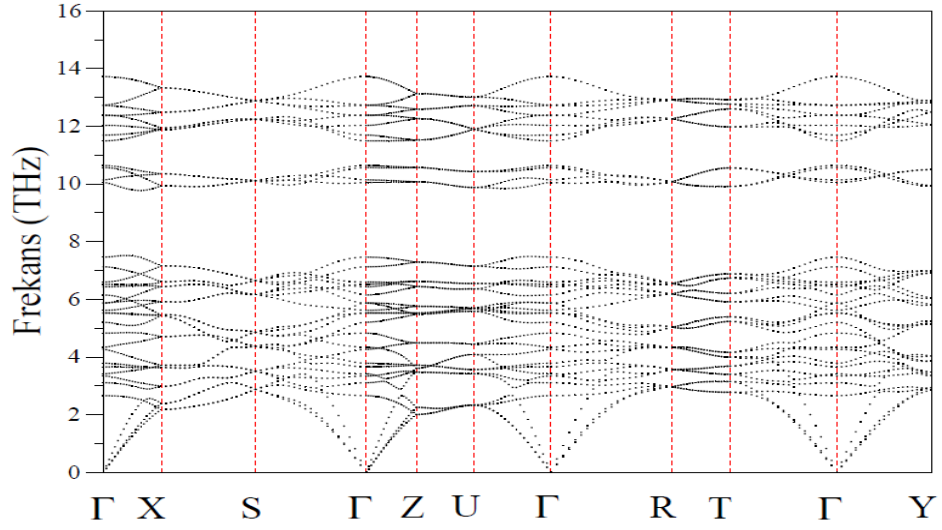
Elastik anizotropi, bir malzemenin farklı yönler için farklı elastik özelliklere sahip olması durumunu ifade eder. Elastik anizotropiyi karakterize etmek için çeşitli anizotropik indeksler kullanılabilir. Bu çalışmada, evrensel indeks (A^U) ve yüzde anizotropi indeksleri (A_B ve A_G) tezin ikinci bölümünde verilen (2.53) denklemlerinden elde edilmiştir. Eğer bir malzemenin anizotropik indeksleri sıfırdan farklıysa, malzeme anizotropik özellik gösterir. Bu durumda, malzemenin mekanik davranışı farklı yönler için farklıdır. TiIrSi malzemesinin anizotropik sabitleri Tablo 4.14.'de verilmiştir ve hepsi de sıfırdan farklı bulunmuştur. TiIrSi'nin A_B değeri, A_G değerinden oldukça küçüktür. Bu bilgi, süperiletkenin bulk modülünde zayıf bir anizotropi olduğunu göstermektedir. Yani, malzemenin elastik özellikleri farklı yönler için değişiklik gösterir. TiIrSi için Debye sıcaklığı, teorik elastik modüller kullanılarak hesaplanarak 436 K olarak bulunmuş ve Tablo 4.15.'te verilmiştir. TiIrSi için elde edilen Debye sıcaklığının daha önce HfIrSi ve ZrIrSi için hesaplanan Debye sıcaklıklarına göre daha büyük olduğu bulunmuştur. Bu sonuçtan, TiIrSi'nin örgü termal iletkenliğinin, HfIrSi ve ZrIrSi'nin örgü termal iletkenliklerinden daha yüksek olması beklenmektedir.

Tablo 4.15. TiIrSi'nin için enine (V_T), boyuna (V_L), ortalama elastik dalga hızları (V_M) ve Debye sıcaklığın (Θ_D) hesaplanan değerleri.

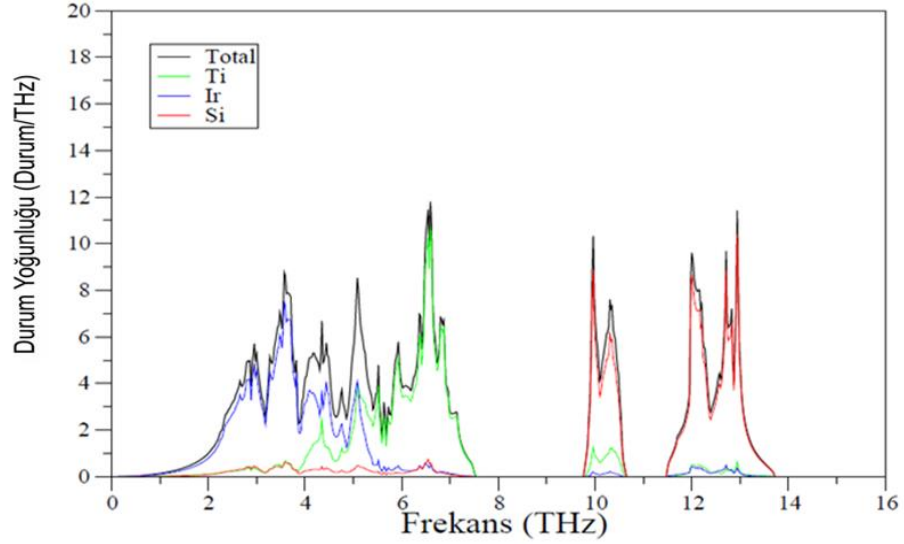
Kaynak	V_T (m/s)	V_L (m/s)	V_M (m/s)	Θ_D (K)
TiIrSi	3221	5897	3587	436
Denesel [22]				358

4.5.4. TiIrSi malzemesinin titreşim ve süperiletkenlik özellikleri

Bir malzemenin süperiletkenlik özelliklerini BCS teorisine göre incelemek için, o malzemenin fonon özellikleri de araştırılmalıdır. TiIrSi bileşiğinin birim hüresinde 12 atom olduğundan 36 fonon modu bulunmaktadır. Bu fonon modlarının 3'ü akustik ve 33'ü optik modlardır. Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönlerinde hesaplanan fonon dağılım eğrileri Şekil 4.14.'te gösterilmiştir. Bu eğriler, farklı frekans ve dalga vektörlerine sahip fononların yayılma karakteristiklerini temsil eder. Fonon dispersiyon grafiği sadece pozitif frekanslara sahiptir, bu da TiIrSi'nin ortorombik kristal yapıda dinamik olarak kararlı bir malzeme olduğunu gösterir. TiIrSi'nin fonon spektrumu, ZrIrSi'nin spektrumundan farklıdır, ancak HfIrSi'nin spektrumuyla neredeyse aynıdır. Bu farklılık, bileşikleri oluşturan atomların kütleleri ile yakından ilişkilidir. TiIrSi bileşiğinin fonon spektrumunda, 2.7 ve 0.6 THz büyüklüklerinde iki belirgin boşluk bölgesi bulunmaktadır. Bu boşluklar, malzemedeki Ti, Ir ve Si atomlarının özellikle kütle farklarından kaynaklanır. Düşük frekans bölgesinde (DFB) 0.0-7.4 THz aralığında 24 fonon modu (3 akustik ve 21 optik) bulunurken, orta frekans bölgesinde (OFB) 10.1 -10.8 THz 4 optik fonon modu ve yüksek frekans bölgesinde (YFB) 11.6-13.8THz aralığında 8 optik fonon modu bulunmaktadır. Fonon modlarının kaynağı, Şekil 4.15'te sunulan toplam ve kısmi fonon durum yoğunluklarının analiziyle daha iyi anlaşılabilir. Üç atom türü frekans aralığının tamamında titreşim modlarında yer almaktadır. Bununla birlikte Şekil 4.15.'den görüldüğü gibi 0-4.5 THz aralığında Ir atomlarının titreşimleri baskın iken, 4.5-7.4 THz aralığındaki fonon modlarının oluşumunda Ti atomları önemli rol oynamaktadır. OFB ve YFB bölgelerindeki fonon modları ise diğerlerine göre daha küçük kütleli olan Si atomlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.14. Ortorombik Brillouin bölgesinin seçilen simetri yönleri boyunca TiIrSi bileşiği için hesaplanmış fonon spektrumları.



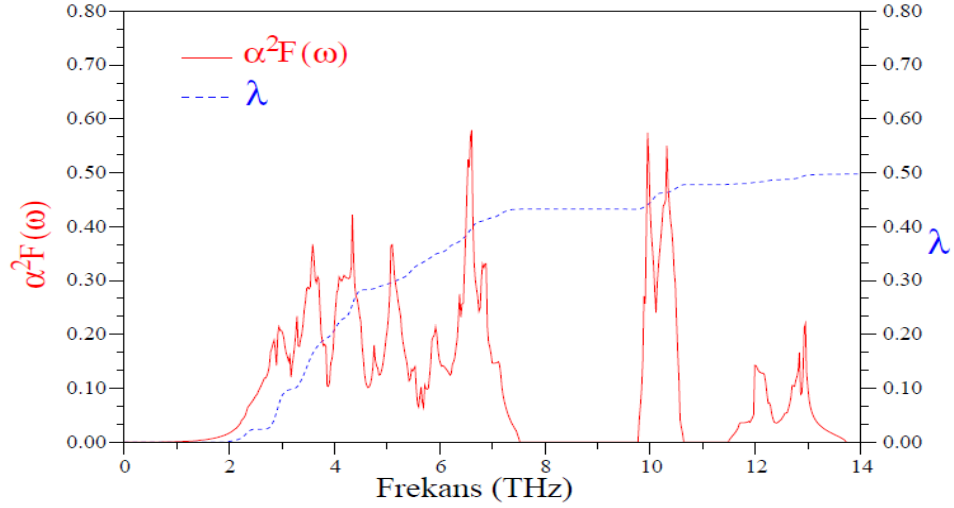
Şekil 4.15. TiIrSi bileşiği için hesaplanmış toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu.

Bu hesaplamaların ana amacı malzemelerin T_c değerine elektron-fonon etkileşiminin etkisini araştırmaktır. Bu nedenle tüm malzemeler için Eliashberg spectral fonksiyonunun ($\alpha^2F(\omega)$) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin (λ) frekansla değişimi Şekil 4.16.'da verilmiştir. Ayrıca $\alpha^2F(\omega)$ ve fonon DOS grafikleri kıyaslandığında 4.7 THz'nin altındaki bölgede elektron-fonon etkileşimine daha düşük frekanslı bölgelerden daha fazla katkı geldiği görülmektedir. Bu, TiIrSi'nin Fermi seviyesindeki elektronlarla akustik fonon dalları ve düşük frekanslı optik fonon dallarının güçlü bir şekilde etkileşime girdiğini göstermektedir. Elde edilen toplam elektron-fonon etkileşim parametresi λ değeri 0.49 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.16. incelendiğinde bu değer oluşumunda özellikle 0-4.7 THz frekans

aralığındaki Ti atomlarının titreşimlerinin önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir. λ değeri, yaklaşık % 85'lik bir katkıyla özellikle 0-7.5 THz aralığındaki Ti ve Ir atomlarının güçlü titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. TiIrSi'nin daha yüksek frekanslı fonon modlarının λ değerine katkısı % 15 olarak belirlenmiştir bu katkı da özellikle OFB ve YFB bölgesindeki Si atomlarının titreşiminden gelmektedir. Bu durum, yüksek frekanslı fonon modlarının süperiletkenlik üzerinde daha az etkili olduğunu gösterir. Bu sonuç, TiIrSi'nin geleneksel BCS tipi bir süperiletken olduğunu göstermektedir. Ayrıca, TiIrSi malzemesi için hesaplanan teorik elektronik durum yoğunluğu $N(E_F)$, ortalama logaritmik fonksiyon ω_{ln} , elektron-fonon etkileşim parametresi (λ) ve süperiletkenlik geçiş sıcaklığı T_c değerleri Tablo 4.16.'da sunulmuştur. Hesaplamalarımızda μ^* değeri 0.13 olarak alınmıştır. Aynı kristal yapıya sahip TiIrSi için önceki deneysel veriler de tabloda yer almaktadır. TiIrSi bileşiğinin süperiletken geçiş sıcaklığı Allen-Dynes tarafından modifiye edilmiş McMillan formülü kullanılarak hesaplanabilir. TiIrSi bileşiği için T_c değeri 1.63 K olarak belirlenmiştir ve bu sonuç, deneysel değer olan 1.4 K ile son derece uyumlu bir sonuçtur. Yukarıdaki tartışmadan, geleneksel elektron-fonon etkileşim teorisinin TiIrSi bileşiğinin altında yatan süperiletkenlik mekanizmasını başarılı bir şekilde açıklayabileceği söylenebilir. TiIrSi için hesaplanan elektron-fonon etkileşme parametresinin $\lambda=0.49$, daha önce ZrIrSi ve HfIrSi için hesaplanan 0.53 ve 0.59 değerleriyle karşılaştırılması faydalı olabilir. Bu sonuçlar gösteriyor ki üç bileşik de fonon aracılı süper iletkenler olmasına rağmen, TiIrSi'deki daha zayıf elektron-fonon etkileşimi TiIrSi'nin süperiletken geçiş sıcaklığının, hem ZrIrSi hem de HfIrSi için elde edilene göre daha düşük olması sonucunu ortaya çıkarmıştır. TiIrSi için geçiş sıcaklığı 1.63 K iken, bu değer ZrIrSi ve HfIrSi için sırasıyla 2 ve 2.7 K olarak elde edilmiştir.

Tablo 4.16. TiIrSi bileşiği için hesaplanmış bazı süperiletkenlik parametreleri ve önceki teorik sonuçlarla karşılaştırılması.

Kaynak	$N(E_F)$ (Durum/eV)	ω_{ln} (K)	λ	T_c (K)
TiIrSi	8.54	226.969	0.49	1.63
Deneysel [22]	9.54		0.44	1.4



Şekil 4.16. TiIrSi bileşikleri için hesaplanmış Eliashberg spektral fonksiyonunun $\alpha^2 F(\omega)$ (kırmızı çizgiler) ve elektron-fonon etkileşim parametresinin (λ) (mavi çizgiler) frekansa göre değişim grafiği.

4.6. Sonuç

Ortorombik TrIrSi (Tr = Ti, Zr, and Hf) bileşiklerinin yine yapısal, elektronik, elastik, mekanik, fonon ve elektron-fonon etkileşim özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisinin genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı ve düzlem dalga psödopotansiyel yöntemi kullanılarak analiz edilmiş ve daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. İlk olarak HfIrSi, ZrIrSi ve TiIrSi bileşiklerinin yapısal özellikleri hesaplanmıştır ve her üç bileşik için de hesaplanan örgü parametrelerinin daha önceki deneysel değerlerle son derece uyumlu olduğu bulunmuştur. Yapısal özelliklerin incelenmesi kapsamında tüm bileşikler için iç parametreler ile B ve B' değerleri de hesaplanmıştır. Daha sonra yapısal özelliklerden yararlanarak, her bileşik için elektronik bant yapısı grafikleri elde edilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde hepsinin de yapısal olarak birbirine benzediği ve her bileşiğin metalik bir yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Elektronik bant yapısı grafiklerinin daha detaylı bir analizinin yapılabilmesi için üç bileşik için de elektronik DOS grafikleri de tez kapsamında sunulmuştur ve her üçü için de düşük enerji bölgelerinde Si atomlarının etkili olduğu bulunmuştur. Bu grafiklerden yararlanılarak BCS teoriye göre süperiletkenlik özelliklerinin belirlenmesinde çok önemli bir rolü olan $N(E_F)$ değerleri elde edilmiştir. Bu değerler HfIrSi, ZrIrSi ve TiIrSi için sırasıyla 6.64 Durum/eV, 6.87 Durum/eV ve 8.54 Durum/eV olarak bulunmuştur. Elektronik özelliklerin incelenmesinden sonra her üç bileşik için de, yine hesaplanan yapısal

özelliklerinden yararlanılarak, elastik özellikleri hesaplanmıştır. HfIrSi, ZrIrSi ve TiIrSi için hesaplanan elastik sabitleri ele alındığında her üç bileşiğin de ortorombik kristal yapıda mekanik olarak kararlı oldukları bulunmuştur. Ayrıca her üç bileşik için de C_{33} elastik sabitinin diğer elastik sabitlere göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu sonuç her üç bileşiğin de x eksenini boyunca sıkıştırılmasının daha zor olduğunu göstermektedir. HfIrSi, ZrIrSi ve TiIrSi bileşiklerinin teknolojiye kullanım alanlarının belirlenmesinde kullanılabilecek bir diğer özellikleri olan mekanik özelliklerinin hesaplanmasında elastik sabitleri kullanılmıştır. Her üç bileşiğin B_H/G_H oranları kritik değer olan 1.75 değerinden ve Poisson oranları da yine kritik değer olan 0.26'dan daha büyük olduğu için hepsinin de esnek oldukları sonucuna varılmıştır. Elastik sabitlerden yararlanılarak elde edilen Debye sıcaklıkları karşılaştırıldığında TiIrSi'nin Debye sıcaklığının HfIrSi ve ZrIrSi'den daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu nedenle TiIrSi'nin örgü termal iletkenliğinin bu kısımda incelenen diğer bileşiklere göre daha iyi olacağı sonucu çıkarılabilir. TiIrSi ($T_r = Ti, Zr, \text{ and } Hf$) bileşiklerinin titreşim özellikleri incelendiğinde, her üçünün de fonon dispersiyon grafiklerinde negatif fonon frekansı olmadığı bulunmuştur. Bu nedenle her üç bileşiğin de ortorombik kristal yapısının dinamik olarak kararlı oldukları bulunmuştur. Son olarak, HfIrSi, ZrIrSi ve TiIrSi bileşiklerinin elektronik ve titreşim özellikleri kullanılarak süperiletkenlik özellikleri incelenmiştir. Bu kapsamda elektron fonon etkileşme parametreleri HfIrSi, ZrIrSi ve TiIrSi için sırasıyla 0.59, 0.53 ve 0.49 olarak elde edilmiştir. Her üç bileşik için süperiletken geçiş sıcaklığı Allen-Dynes tarafından modifiye edilmiş McMillan formülü kullanılarak HfIrSi için 2.7 K, ZrIrSi için 2.0 K ve TiIrSi için 1.6 K olarak hesaplanmıştır. Her üç bileşik için elde edilen T_c değerleri deneysel değerlerle son derece uyum içinde bulunmuştur.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında MoRuP ve WRuP gibi TT'P-tipi yapıdaki kristaller ile HfIrSi, ZrIrSi ve TiIrSi gibi TT'Si-tipi yapıdaki kristallerin fiziksel özellikleri DFT'nin GGA ve ab-initio düzlem dalga psödopotansiyel yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmanın temel amacı, TT'X bileşiklerindeki elektron-fonon etkileşiminin gücünü araştırmak ve bu malzemelerde BCS tipi süperiletkenliğin nasıl geliştiğini daha iyi anlamaktır. Materyallerin fiziksel özelliklerini anlamak onların çeşitli uygulamaları için önemlidir.

MoRuP ve WRuP bileşikleri TT'P-tipi yapıda kristallerdir. Bu bileşikler için hesaplanan örgü parametreleri ve iç koordinatlar, mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla çok iyi uyum göstermektedir. Elastik sabitlerin ve elastik modüllerin incelenmesi, ortorombik MoRuP ve WRuP'nin mekanik olarak kararlı, dayanıklı ve esnek olduklarını göstermektedir. Değerlik ve iletkenlik bantlarının Fermi seviyesini kesmesi, bu bileşiklerin metalik bir yapıya sahip olduklarını açıkça göstermektedir. ZrRuP'deki zirkonyum atomlarının molibden ve wolfram atomlarıyla değiştirilmesi, MoRuP için $N(E_F)$ değerini 6.48 Durum/eV'den 9.89 Durum/eV'ye artırmıştır. Bu artış MoRuP'nin, WRuP'den daha yüksek bir T_c değerine sahip olmasının ilk nedenidir. Çünkü daha yüksek bir $N(E_F)$ değeri, daha yüksek bir λ ve dolayısıyla daha yüksek bir T_c değerine sahip olmayı açıklayabilir. Bu iki bileşik için fonon dispersiyon grafikleri sadece pozitif frekanslara sahiptir. Bu durum, MoRuP'nin ve WRuP'nin dinamik olarak kararlı olduklarını gösterir. Ayrıca, elektron-fonon etkileşimi hesaplamaları, zirkonyum atomlarının molibden ve wolfram atomlarıyla değiştirilmesinin λ değerini artırdığını göstermektedir. Bu artış, MoRuP'nin WRuP'den daha yüksek bir T_c değerine sahip olmasının diğer bir nedeni olarak ortaya çıkmaktadır. Son olarak, hesaplanan MoRuP ve WRuP için T_c değerleri sırasıyla 16.5 K ve 5.68 K'dir ve bu değerler, deneysel olarak belirlenen 15.5 K ve 5.5 K değerleriyle çok iyi bir uyum göstermektedir.

TrIrSi (Tr = Ti, Zr, ve Hf) bileşikleri ortorombik kristal yapıya sahiptirler ve hesaplanan yapısal parametreleri, mevcut teorik ve deneysel sonuçlarla son derece

uyumlu bulunmuştur. Elastik sabitlerin incelenmesi, HfIrSi, ZrIrSi ve TiIrSi süperiletken sistemlerinin mekanik olarak kararlı ve esnek olduğunu göstermektedir. Ayrıca, üç bileşik için de elektronik bant yapısı grafiklerinde Fermi enerji seviyesini kesen en az bir enerji bandı olduğundan hepinin de metalik karakterde olduğu elde edilmiştir. Daha sonra HfIrSi, ZrIrSi ve TiIrSi bileşiklerinin toplam ve kısmi elektronik durum yoğunluğu grafikleri sunulmuştur. Bu grafiklerin en önemli bölgesi süperiletkenlikle önemli bir ilişkisi olan Fermi seviyesi civarındaki durumların yoğunluğu $N(E_F)$ değeridir. Bu değer HfIrSi, ZrIrSi ve TiIrSi için sırasıyla 6.64, 6.87 ve 8.5 Durum/eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçların oluşmasına en büyük katkı ise Hf 5d, Zr 4d ve Ti 3d elektronlarından gelmektedir. Ayrıca, her üç bileşiğin elastik sabitleri de hesaplanmış ve elastik sabitleri incelendiğinde her üç bileşimde ortorombik yapıda mekanik olarak kararlı oldukları bulunmuştur. Sonrasında elastik sabitleri kullanarak tez kapsamında çalışılan TrIrSi bileşiklerinin elastik modülleri de hesaplanmıştır. Tüm bileşikler için B_H/G_H oranının 1.75 ve Poisson oranının da 0.26 referans değerlerinden büyük olması tüm malzemelerin esnek olduğunu işaret etmektedir. Bununla birlikte üç malzemenin esnekliklerinin sıralaması da büyükten küçüğe doğru TiIrSi > HfIrSi > ZrIrSi şeklindedir. Sonuçlar incelendiğinde HfIrSi ve ZrIrSi'nin esneklikleri birbirinden çok yakın iken TiIrSi onlardan açık bir şekilde daha esnektir. Elektron-fonon etkileşimi hesaplamaları sonucunda, HfIrSi için ortalama λ değeri 0.59, ZrIrSi için 0.53 ve TiIrSi için 0.49 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, tüm bileşiklerin fonon aracılığıyla süperiletken olduğunu gösterirken, TiIrSi'de daha zayıf bir elektron-fonon etkileşimi olduğu ve bu nedenle TiIrSi'nin süperiletken geçiş sıcaklığının HfIrSi ve ZrIrSi'den daha düşük olduğunu ortaya koymaktadır. Süperiletken geçiş sıcaklığı HfIrSi için 2.7 K, ZrIrSi için 2.0 K ve TiIrSi için 1.6 K olarak hesaplanmıştır. Her üç bileşik için elde edilen T_c değerleri deneysel değerlerle son derece uyum içinde bulunmuştur.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında MoRuP, WRuP, HfIrSi, ZrIrSi ve TiIrSi bileşiklerinin fiziksel özellikleri araştırılarak elektron-fonon etkileşiminin süperiletkenlik özellikleri üzerine etkisi detaylı bir şekilde ele alınmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, bu tür malzemelerin süperiletkenlik özelliklerinin incelenmesi için elektronik özelliklerinin yanı sıra mutlaka fonon özelliklerinin de detaylı bir şekilde incelenmesinin gerekliliği ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Onnes, H.K., Further experiments with liquid helium. Proceedings of the Knaw, 13, 1910-1911, 1911.
- [2] Meissner, W., Ochsenfeld, R., Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. Die Naturwissenschaften, 21, 787-788, 1933.
- [3] Bardeen, J., Cooper, L.N., Schrieffer, J.R., Microscopic theory of superconductivity. Physical Review, 106, 162-164, 1957.
- [4] Shoemaker, C.B., Shoemaker, D.P., A ternary alloy with PbCl₂-type structure: TiNiSi (E). Acta Crystall., 18, 900-905, 1965.
- [5] Dwight, A., Mueller, M., Conner, R., Downey, J., Knott, H., Ternary compounds with the Fe₂P-type structure. Trans. Met. Soc. AIME, 242, 1968.
- [6] Kleinke, H., Franzen, H., Synthesis, Crystal Structure, and Properties of HfM'P (M'= Fe, Co, Ni) in comparison to ZrNiP. Zeit.für anorgani allgem Chem., 622, 1893-1900, 1996.
- [7] Dinges, T., Eul, M., Poettgen, R., Tarhge with TiNiSi-type structure. Zeit. für Nat. B, 65, 95-98, 2010.
- [8] Shirogami I, Takaya M, Kaneko I, Sekine C and Yagi , Superconductivity of Binary and Ternary molybdenum phosphides prepared at high pressure ,Physica C 357-360, 329, 2001.
- [9] Heying, B., Haverkamp, S., Rodewald, U.C., Eckert, H., Peter, S.C., Poettgen, R., The germanides ScTGe (T= Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au)–structure and 45Sc solid state NMR spectroscopy. Solid State Scien., 39, 15-22, 2015.
- [10] Hoffmann, R.-D., Rodewald, U.C., Haverkamp, S., Benndorf, C., Eckert, H., Heying, B.,Pöttgen, R., The high-temperature modification of ScRuSi–Structure, 29Si and 45Sc solid state NMR spectroscopy. Solid State Scien., 72, 109-115, 2017.
- [11] Kanomata, T., Kawashima, T., Utsugi, H., Goto, T., Hasegawa, H., Kaneko, T., Magnetic properties of the intermetallic compounds MM'X (M= Cr, Mn, M'= Ru, Rh, Pd, and X= P, As). J. of Appl. Phys., 69, 4639-4641, 1991.
- [12] Eriksson, T., Bergqvist, L., Burkert, T., Felton, S., Tellgren, R., Nordblad, P., Eriksson, O., Andersson, Y., Cycloidal magnetic order in the compound IrMnSi. Phys. Rev. B, 71, 174420, 2005.
- [13] Li, G., Liu, E., Zhang, H., Zhang, Y., Chen, J., Wang, W., Zhang, H., Wu, G., Yu, S., Phase diagram, ferromagnetic martensitic transformation and magnetoresponsive properties of Fe-doped MnCoGe alloys. J. of Magn Magn. Mater., 332, 146-150, 2013.

- [14] Ma, S., Hou, D., Yang, F., Huang, Y., Song, G., Zhong, Z., Wang, D., Du, Y., The antiferromagnetic-ferromagnetic conversion and magnetostructural transformation in Mn-Ni-Fe-Ge ribbons. *App. Phys Lett*, 104, 202412, 2014.
- [15] Dutta, P., Pramanick, S., Majumdar, S., Das, D., Chatterjee, S., Multifunctional behavior of Fe-doped MnNiGe magnetic equiatomic compound. *J. of Magn Magn. Mater.*, 395, 312-315, 2015.
- [16] Liu, J., Si, Y., Gong, Y., Xu, G., Liu, E., Xu, F., Wang, D., Enhanced magnetic refrigeration performance in metamagnetic MnCoSi alloy by high-pressure annealing. *J. of Alloy. Compnd.*, 701, 858-863, 2017.
- [17] Zhao, J., Zhu, H., Zhang, C., Nie, Y., Shi, H., Ye, E., Han, Z., Wang, D., Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in a MnCoSi-based material system. *J. of Alloy. Compnd.*, 735, 959-963, 2018.
- [18] Onoue, M., Kobayashi, R., Mitsui, Y., Hiroi, M., Takahashi, K., Kondo, A., Kindo, K., Uwatoko, Y., Koyama, K., Magnetic and Structural Properties of MnCoGe with Minimal Fe and Sn Substitution. *Mat. Trans.*, 59, 1645-1650, 2018.
- [19] Müller, R., Shelton, R., Richardson Jr, J., Jacobson, R., Superconductivity and crystal structure of a new class of ternary transition metal phosphides TT/T'P (T=Zr, Nb, Ta and T/T'= Ru, Rh). *J. of the Less Comm. Metals*, 92, 177-183, 1983.
- [20] Shirotni, I., Konno, Y., Kato, D., Sekine, C., Todo, S., Yaagi, T., Superconductivity of ternary equiatomic compounds with T_c of above 10 K. *Japanese Journal of Applied Phys.*, 39, 525, 2000.
- [21] Shirotni, I., Superconductivity of ternary metal compounds prepared at high pressures. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 76, 1291-1307, 2003.
- [22] Wang, X. Z., Chevalier, B., Etourneau, J. & Hagenmuller, P. New superconducting equiatomic ternary silicides M₂IrSi (M = Y, Zr, Hf) with TiNiSi-type structure (anti-PbCl₂). *Mater. Res. Bull.* 20, 517–523, 1985.
- [23] Shirotni, I., Tachi, K., Takeda, K., Todo, S., Yagi, T., Kanoda, K., Superconductivity of ZrRuSi prepared at high pressure. *Phys. Rev. B*, 52, 6197, 1995.
- [24] Kase, N., Suzuki, H., Nakano, T., Takeda, N., Superconductivity in the ternary silicide TrIrSi (Tr= Ti, Zr, and Hf). *Superconductor Science and Technology*, 29, 035011, 2016.
- [25] Ruan, B.-B., Wang, X.-C., Yu, J., Pan, B.-J., Mu, Q.-G., Liu, T., Chen, G.-F., Ren, Z.-A., Superconductivity at 3.1 K in the orthorhombic ternary silicide ScRuSi. *arXiv preprint arXiv:1711.05474*, 2017.
- [26] Barz, H., Ku, H., Meisner, G., Fisk, Z., Matthias, B., Ternary transition metal phosphides: High-temperature superconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 77, 3132-3134, 1980.
- [27] S. Bağcı, M. Cin, H. Y. Uzunok, Ertuğrul Karaca, H. M. Tütüncü, and G. P. Srivastava, Investigating the normal state and superconducting state properties of orthorhombic and hexagonal ZrRuP: A first-principles study, *Phys. Rev. B* 100, 184507, 2018.

- [28] Shirotani, I., Takaya, M., Kaneko, I., Sekine, C. & Yagi, T. Superconductivity of MRuP and MNiP (M = Mo or W) prepared at high pressure. *Solid State Commun.* 116, 683–686, 2000.
- [29] Wong-Ng, W., Ching, W.Y., Xu, Y.N. et al. Structure and electronic properties of the orthorhombic MoRuP superconductor prepared at high pressure. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 67, 1–9, 2003.
- [30] Ching, W., Xu, Y.-N., Ouyang, L., Wong-Ng, W., Comparative study of the electronic structure of ternary superconductors MoRuP and ZrRuP in the orthorhombic and hexagonal phases. *Journal of applied Phys.*, 93, 8209-8211, 2003.
- [31] Hase, I., Electronic structure of the superconducting compounds o-ZrRuP and MoRuP. *Phys. Rev. B*, 68, 064506, 2003.
- [32] Keiber, H., Wühl, H., Meisner, G., Stewart, G., Phonon anomalies in ZrRuP. *J. of Low Temp. Phys.*, 55, 11-15, 1984.
- [33] Shirotani, I., Ichihashi, N., Nozawa, K., Kinoshita, M., Yagi, T., Suzuki, K., Enoki, T., Superconductivity of ZrRuP. *Japanese Journal of Applied Phys.*, 32, 695, 1993.
- [34] Shirotani, I., Tachi, K., Konno, Y., Todo, S., Yagi, T., Superconductivity of the ternary ruthenium compounds HfRuP and ZrRuX (X= P, As, Si or Ge) prepared at a high pressure. *Philosophical Magazine B*, 79, 767-776, 1999.
- [35] Seo, D.-K., Ren, J., Whangbo, M.-H., Canadell, E., Electronic band structure study of the transport properties of the intermetallic compounds ZrRuP and ZrRuSi. *Inorganic chemistry*, 36, 6058-6063, 1997.
- [36] Shirotani, I. Konno, Y. Okada, Y., Sekine Tachi, C., Todo, S., Yagi , T. Superconductivity of MRhSi (M = Ti, Zr and Hf) prepared at high pressure. *Solid State Commun.* 108, 967–970 , 1998.
- [37] Harmening, T., Eckert, H., Fehse, C.M., Sebastian, C.P., Poettgen, R., 45Sc Solid State NMR studies of the silicides ScTSi (T= Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt). *J. of Solid State Chem.*, 184, 3303-3309, 2011.
- [38] Ruan, B. Bin. et al. Superconductivity at 3.1 K in the orthorhombic ternary silicide ScRuSi. *Supercond. Sci. Technol.* 30, 1–16, 2017.
- [39] Meisner, G., Ku, H., The superconductivity and structure of equiatomic ternary transition metal pnictides. *Appl. Phys. A*, 31, 201-212, 1983.
- [40] Zhong ,W. X., Chevalier,B., Etourneau,J., Hagenmuller, P., *Solid State Commun.* 22, pp. 331-336, 1987.
- [41] Panda, K., Bhattacharyya, A., et al. *PHYSICAL REVIEW B* 99 , 174513 (2019) Probing the superconducting ground state of ZrIrSi: A muon spin rotation and relaxation study. *Phys. Rev. B* 99, 174513, 2019.
- [42] Bhattacharyya, A. , Panda, K ., et al. Investigation of superconducting gap structure in HfIrSi using muon spin relaxation/rotation. *J. Phys. Condens. Matter* 32, 1–8 , 2020.

- [43] Pyon, S., Kudo, K., Matsumura, J.-i., Ishii, H., Matsuo, G., Nohara, M., Hojo, H., Oka, K., Azuma, M., Garlea, V.O., Superconductivity in noncentrosymmetric iridium silicide Li_2IrSi_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 83, 093706, 2014.
- [44] Lu, H.-Y., Wang, N.-N., Geng, L., Chen, S., Yang, Y., Lu, W.-J., Wang, W.-S., Sun, J., Novel electronic and phonon-related properties of the newly discovered silicide superconductor Li_2IrSi_3 . *EPL (Europhysics Letters)*, 110, 17003, 2015.
- [45] Matthias, B.T., Geballe, T.H., Compton, V.B., Superconductivity. *Reviews of Modern Physics*, 35, 1, 1963.
- [46] Haldolaarachchige, N., Schoop, L., Khan, M. A., Huang, W., Hettiarachchilage, H. Ji, K., Young, D. P., Ir 5d -band derived superconductivity : *Condens. Matter* 29, 475602, 2020.
- [47] Sato, Y. J. Nakamura, A., Shimizu, Y., Maurya, A., Homma, Y., Honda, D. Li, F., Aoki, D. Superconducting Properties of CeIr_3 Single Crystal. *J. Phys. Soc. Japan* 87, 1–5 ,2018.
- [48] Bhattacharyya, A., Adroja, D. T., Biswas, , P. K., Sato, Y. J., Lees, M. R., Aoki, D. and Hillier, A. D., Ir 5d-band derived superconductivity, *arXiv:1901.04796*, 2020.
- [49] Haldolaarachchige, N., Gibson, Q., Schoop, L.M., Luo, H., Cava, R., Characterization of the heavy metal pyrochlore lattice superconductor CaIr_2 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27, 185701, 2015.
- [50] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of phys.: Condensed matter*, 21, 395502, 2009.
- [51] Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M.B., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Phys.: Condensed Matter*, 29, 465901, 2017.
- [52] Dal Corso, A., Elastic constants of beryllium: a first-principles investigation, *J. Phys.: Condens. Matter* 28, p. 075401, 2016.
- [53] Voigt, W., *Lehrbuch der kristallphysik*. Vol. 962. Teubner Leipzig, 1928.
- [54] Reuss, A., Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9, 49-58, 1929.
- [55] Hill, R., The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Phys. Society. Section A*, 65, 349, 1952.
- [56] Migdal, A., Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. *Sov. Phys. JETP*, 7, 996-1001, 1958.
- [57] Eliashberg, G., Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Sov. Phys. JETP*, 11, 696-702, 1960.

- [58] McMillan, W., Transition temperature of strong-coupled superconductors. Phys. Rev., 167, 331, 1968.
- [59] Allen, P.B., Neutron spectroscopy of superconductors. Phys. Rev. B, 6, 2577, 1972.
- [60] Timm, C., Theory of superconductivity. Institute of theoretical Phys. Dresden, 2012.
- [61] Kittel, C., 'Katı Hal Fiziğine Giriş', Çev: Önengüt, G., Önengüt, D., Sekizinci baskıdan çeviri. Palme Yayınları, 1-22, 2014.
- [62] Smidman, M., Superconducting and magnetic properties of non-centrosymmetric systems. University of Warwick, 2014.
- [63] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Simple_Orthorhombic_Lattice_%28Brillouin_zone%29.png.
- [64] İnternet: Japan Agency For Marine-Earth Science and Technology, URL: <http://www.jamstec.go.jp/esc/index.en.html>, Son Erişim Tarihi: 25.02.2022.
- [65] Aperis, A., Maldonado, P., Oppeneer, P.M., Ab initio theory of magnetic-field-induced odd-frequency two-band superconductivity in MgB₂. Phys. Rev. B, 92, 054516, 2015.
- [66] Bekaert, J., Vercauteren, S., Aperis, A., Komendova, L., Prozorov, R., Partoens, B., Milošević, M., Anisotropic type-I superconductivity and anomalous superfluid density in OsB₂. Phys. Rev. B, 94, 144506, 2016.
- [67] Bekaert, J., Aperis, A., Partoens, B., Oppeneer, P.M., Milošević, M.V., Advanced first-principles theory of superconductivity including both lattice vibrations and spin fluctuations: The case of FeB₄. Phys. Rev. B, 97, 014503, 2018.
- [68] Allen, P.B., Dynes, R., Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. Phys. Rev. B, 12, 905, 1975.
- [69] Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev B., 136, 864-871, 1964.
- [70] Kohn, W., Sham, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140, A1133, 1965.
- [71] Gürler, S., Yoğunluk fonksiyonel teorisi metoduyla ideal oktahedral Co(ii) bileşiklerinde kovalensi faktör analizi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [72] Capelle, K., A bird's-eye view of density-functional theory, Brazilian J. Phys., 36, 4a, 1318–1343, 2006.
- [73] Güler, S., Örgü sabiti uyuşmayan tek cins atomlu hetero yapıların elektronik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.

- [74] Özdoğan, K., Katkı ve düzensizliğin yarı-metalik ferromanyetik heusler alaşımların manyetik özelliklerine etkisinin teorik incelenmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora Tezi, 2009.
- [75] Thomas, L.H., The calculation of atomic fields. Cambridge University Press, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 23, 542-548, 1927.
- [76] Fermi, E., Statistical method to determine some properties of atoms. Rend. Accad. Naz. Lincei, 6, 5, 1927.
- [77] Parr, R.G., Yang, W., Density-functional theory of the electronic structure of molecules. Annual Review of Physical Chemistry, 46, 701-728, 1995.
- [78] Gross, E.K., Dreizler, R.M., Density functional theory. Vol. 337. Springer Science & Business Media, 2013.
- [79] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 77, 3865, 1996.
- [80] Becke, A.D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical review A, 38, 3098, 1988.
- [81] Harrison, W.A., Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond. Courier Corporation, 2012.
- [82] Srivastava, G.P., The Physics of Phonons. Adam Hilger, Bristol, 1990.
- [83] Narayan, V., Verpoort, P., Dann, J., Backes, D., Ford, C., Lanius, M., Jalil, A., Schüffegen, P., Mussler, G., Conduit, G., Long-lived non-equilibrium superconductivity in a non-centrosymmetric Rashba semiconductor. arXiv preprint arXiv:1902.04675, 2019.
- [84] Kittel .C, 1986, "Introduction to Solid State Physics 6th edition,, John Wiley&Sons, Inc.
- [85] Blademore .J. S, J. Sydney, 1991, "Solid State Physics,, Cambridge University Press, Cambridge.
- [86] Murnaghan, F., The compressibility of media under extreme pressures. Proceedings of the National Academy of Sciences, 30, 244-247, 1944.
- [87] Fast, L., Wills, J., Johansson, B., Eriksson, O., Elastic constants of hexagonal transition metals: Theory. Phys. Rev. B, 51, 17431, 1995.
- [88] Tütüncü, H., Uzunok, H., Karaca, E., Bağcı, S., Srivastava, G., Ab initio investigation of spin orbit coupling effect on the physical properties of IrGe superconductor. Intermetallics, 106, 107-114, 2019.
- [89] Wu, Z.-j., et al., Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles. Physical Review B, 76(5): p. 054115, 2007.
- [90] Pugh, S., XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45, 823-843, 1954.
- [91] Haines, J., Leger, J., Bocquillon, G., Synthesis and design of superhard materials. Annual Review of Materials Research, 31, 1-23, 2001.

- [92] Anderson, O.L., A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *Journal of Phys. and Chemistry of Solids*, 24, 909-917, 1963.
- [93] Duan .Li, R., Y., Structural and anisotropic elastic properties of hexagonal MP (M= Ti, Zr, Hf) monophosphides determined by first-principles calculations. *Philosophical Magazine*, 96, 3654-3670, 2016.
- [94] Dal Corso, A., Elastic constants of beryllium: a first-principles investigation, *J. Phys.: Condens. Matter* 28, p. 075401, 2016.
- [95] Nye .J.F, physical properties of crystals, Oxford University press, Oxford (1957).
- [96] Wallace.D.C, Thermodynamics of crystals, J.Wiley and Sons,(1972), Dover edition (1998)
- [97] Deligöz, E. Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007, 20-22.
- [98] Grimvall, G. Thermophysical Properties of Materials, North-Holland, Amsterdam, 1986, 8-29.
- [99] Stumpf, R., Gonze, X., Scheffler, M., A list of separable, norm-conserving, ab-initio pseudopotentials: Fotocopia. Fritz-Haber-Institute, 1990.
- [100] Fischer, T.H., Almlof, J., General methods for geometry and wave function optimization. *The Journal of Phys. Chemistry*, 96, 9768-9774, 1992.
- [101] Monkhorst, H.J., Pack, J.D., Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13, 5188, 1976.
- [102] Wu, ZJ, Z.E., Xiang, H., Hao, X., Liu, X., Meng, J., Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles [J]. *Phys. Rev. B*, 76, 054115, 2007.
- [103] Bağcı S., Uzunok H. Y., Israa A. Al-Chalabi.,and Tütüncü H. M., Elucidating the underlying mechanism of relatively high T_c value of the orthorhombic MoRuP: a firstprinciples study, *Phys. Rev. B* 100, 184507, 2021.
- [104] Benndorf, C., Heletta, L., Heymann, G., Huppertz, H., Eckert, H., Pöttgen, R., NbOsSi and TaOsSi–Two new superconducting ternary osmium silicides. *Solid State Sciences*, 68, 32-38, 2017.
- [105] Meisner, G., Ku, H., The superconductivity and structure of equiatomic ternary transition metal pnictides. *Appl. Phys. A*, 31, 201-212, 1983.



EKLER

EK A: Tez kapsamında yayımlanmış makaleler

[1] Bağcı S., Uzunok H. Y., Israa A. Al-Chalabi.,and Tütüncü H. M., Elucidating the underlying mechanism of relatively high T_c value of the orthorhombic MoRuP: a firstprinciples study, Phys. Rev. B 100, 184507, 2021.

Konferans tutanakları

[1] Al-Chalabi, I. A., Bağcı, S.,ve et all, The determination of the superconductivity mechanism of the ternary metal phosphide WRuP "38. Uluslararası Fizik Kongresi".



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Israa AL-CHALABI

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2009, Diyalâ Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü
- **Yükseklisans** : 2015, Diyalâ Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi Fizik Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Diyalâ Elektrik Bakanlığında Çalıştım

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Bağcı S., Uzunok H. Y., Israa A. Al-Chalabi.,and Tütüncü H. M., Elucidating the underlying mechanism of relatively high T_c value of the orthorhombic MoRuP: a firstprinciples study, Phys. Rev. B 100, 184507, 2021.
- Al-Chalabi, I. A., Bağcı, S.,ve et al, The determination of the superconductivity mechanism of the ternary metal phosphide WRuP "38. Uluslararası Fizik Kongresi".