
	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder		
	<u>Geliş/Received</u> 27.01.2016 <u>Kabul/Accepted</u> 26.08.2016	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.280188	

Rh₃Sc bileşiğinin dinamik, mekanik ve termal özelliklerinin *ab-initio* çalışması

Osman Örnek*

ÖZ

Rh₃Sc bileşiğinin L₁₂ fazındaki yapısal, elektronik, mekanik ve dinamik özellikleri araştırılmıştır. Bu bileşik için hesaplanan örgü sabitleri, Bulk modülü ve elastik sabitler mevcut teorik ve deneysel verilerle iyi bir şekilde uyumludur. L₁₂ fazda incelenen Rh₃Sc bileşiğinin elastik sabitleri (C₁₁, C₁₂ ve C₄₄) enerji-strain metodu kullanılarak hesaplandı. Rh₃Sc'nin hesaplanan elastik sabitleri mekanik kararlılık şartlarını karşılamaktadır. Rh₃Sc'nin elektronik yapısı ve fonon özellikleri hesaplanmış ve analiz edilmiştir. Rh₃Sc'nin yüksek frekans bölgesi, esas olarak Sc atomlarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Farklı sıcaklık ve sabit hacimde ısı sıçması quasi-harmonik yaklaşım kullanılarak hesaplandı ve bu çerçevede tartışıldı.

Anahtar Kelimeler: DFT, *ab initio*, bant yapısı, fonon

Ab-initio study of dynamic, mechanical and thermal properties of Rh₃Sc compound

ABSTRACT

The structural, electronic, mechanical and dynamic properties of Rh₃Sc compound in the L₁₂ phase have been investigated. The calculated lattice constants, bulk modulus and elastic constants for this compound are in good agreement with the available theoretical and experimental data. The elastic constants (C₁₁, C₁₂ and C₄₄) in L₁₂ phase for Rh₃Sc compound are calculated using the energy-strain method. These calculated elastic constants satisfy the mechanical stability criterion of Rh₃Sc is predicted. The electronic structure and phonon frequency curves of Rh₃Sc are obtained and analyzed. The high-frequency region of Rh₃Sc is mainly due to the vibrations of Sc atoms. The specific heat capacity at constant volume and different temperature is calculated, and this aspect is discussed using quasi-harmonic approximation.

Keywords: DFT, *ab initio*, band structure, phonon

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

Ahi Evran Üniversitesi, Mimarlık-Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü - osmanornek@ahievran.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Rodyum katalizör olarak önemli rol oynamaktadır [1]. L_{12} fazında Rh_3Sc bileşiği, Seramik gibi yapısal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda pek çok grup, farklı deneysel ve teorik yöntemler kullanarak [3-4] Rh_3Sc bileşiğinin yapısal, mekanik, elastik, elektronik ve faz geçişi üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Rodyum bazlı intermetalik Rh_3Sc bileşiğinin elektronik yapısı Sundareswari ve Rajagopalan tarafından TB-LMTO yöntemini kullanılarak incelenmiştir [2]. Popoola ve Oluyamo [3] Rh_3Sc bileşiğinin fiziksel özelliklerini kuantum mekaniksel yoğunluk fonksiyonel teori çerçevesinde araştırmışlardır. Munieswaran ve ark. [4] yoğunluk fonksiyonel teorisini (DFT) kullanarak Rh_4 ve Rh_3X 'in elektronik yapısını ($X = Sc$ ve V) detaylı olarak çalıştılar. Mevcut çalışma, DFT kullanarak L_{12} fazında Rh_3Sc bileşiğinin yapısal, elektronik ve fonon özelliklerini teorik olarak incelenmesine odaklanmaktadır.

Fonon özellikleri, örgü dinamiklerinin mikroskopik olarak anlaşılması için gereklidir. Fonon spektrumunun bilinmesi faz geçişi, termodinamik kararlılık, iletim ve termal özellikler gibi çeşitli materyal özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Rh_3Sc bileşiğinin elektronik bant yapısı Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (GGA) içinde, düzlem dalga pseudopotansiyel yöntem uygulanarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar daha sonra Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi içinde fonon dağılım eğrilerini ve durum yoğunluğunu hesaplamak için kullanılır.

2. YÖNTEM (METHOD)

Bu çalışmada, değiş-tokuş potansiyeli için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [5] parametreleştirilmesi kullanarak, Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (GGA) ile yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde bir düzlem dalga pseudopotansiyel yöntem kullandık. Elektron-iyon etkileşimi ultrasoft pseudopotansiyel ile tanımlanmıştır [6]. Dalga fonksiyonları 40 Ry'lik bir kinetik enerji kesme değeri ile ayarlanmış bir düzlem dalga temelinde genişletildi. Elektronik yük yoğunluğu 400 Ry kinetik enerji kesintisine kadar değerlendirildi. Brillouin bölge entegrasyonları, $10 \times 10 \times 10$ k noktalı örgü parametreleri kullanılarak gerçekleştirildi. Fermi yüzeyine kadar entegrasyon, smearing parametresi $\sigma=0,02$ Ry [7] kullanılarak gerçekleştirildi.

Kohn-Sham denklemlerinin kendi kendine tutarlı çözümleri elde edildikten sonra, örgü dinamik özellikleri

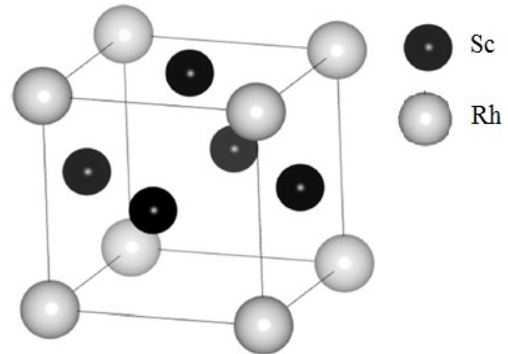
kendinden tutarlı yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisini çerçevesinde hesaplandı [8, 9].

Tüm fonon dispersiyonlarını ve durum yoğunluğunu elde etmek için, 8 dinamik matris $4 \times 4 \times 4$ q-noktalı örgü üzerinde hesaplandı. Keyfi dalga vektörlerindeki dinamik matrisler, bu örgü üzerinde Fourier dönüşümü kullanılarak değerlendirildi. Tüm hesaplamalar Quantum-ESPRESSO kodu kullanarak yapılmıştır [10]. Sabit hacimde sıcaklığa karşı ısı sığası quasi-harmonik yaklaşım (QHA) kullanılarak hesaplandı.

3. SONUÇLAR (RESULTS)

Yapılan çalışmada L_{12} fazında ikili intermetalik Rh_3Sc bileşiği incelendi. L_{12} fazında, Rh_3Sc bileşiği Cu_3Au fazda, $Pm\bar{3}m$ uzay grubunda ve kübik yapıda kristalleşir (X -Işını Tablolarında No 221). Rh_3Sc bileşiğinin kristal yapısı şekil 1'de sunulmuştur. Rh_3Sc 'nin kristal yapısı, birbiri ardına dört atom içeren basit kübik örgü şeklinde; üçü Rh atomlarıyla, bir tanesi de Sc atomlarıyla tamamen birbiri içine girmiş olarak görülebilir. Atomlar aşağıdaki Wyckoff konumlarına göre yerleştirilir: Rh: $3c$ (0, 1/2, 1/2) ve Sc: $1a$ (0, 0, 0). Bu çalışmada teorik örgü sabitleri ve bulk modülü, toplam enerji verilerinin Murnaghan durum denkleminde uygulanmasıyla elde edilir [11]. Rh_3Sc bileşiğinin hesaplanan yapısal özellikleri (örgü sabiti a , bulk modülü B ve bulk modülünün basınçta göre türevi B') Tablo 1'de özetlenmiştir. Bulduğumuz sonuçlarda, hesaplanan örgü sabiti deneysel örgü sabit değerinden %1.17 sapma göstermektedir. Bu veri DFT hesaplamaları için iyi bir sonuçtur. Bu malzeme için hesaplanan örgü parametreleri, daha önceki yapılan deneysel ve teorik sonuçlarla iyi bir uyum içindedir.

Şekil 1. L_{12} fazındaki Rh_3Sc bileşiğinin kristal yapısı (Crystal



structure of Rh_3Sc compound in the L_{12} phase)

Tablo 1. Mevcut deneysel ve teorik verilerle karşılaştırılan, Rh₃Sc bileşiği için hesaplanmış örgü sabiti *a* (Å cinsinden), bulk modülü *B* (GPa cinsinden) ve elastik sabitler *C_{ij}* (GPa) verileri. Calculated lattice constant *a* (in Å), bulk modulus *B* (in GPa) and elastic constants *C_{ij}* (GPa) for Rh₃Sc compound, compared with the available experimental and theoretical data.

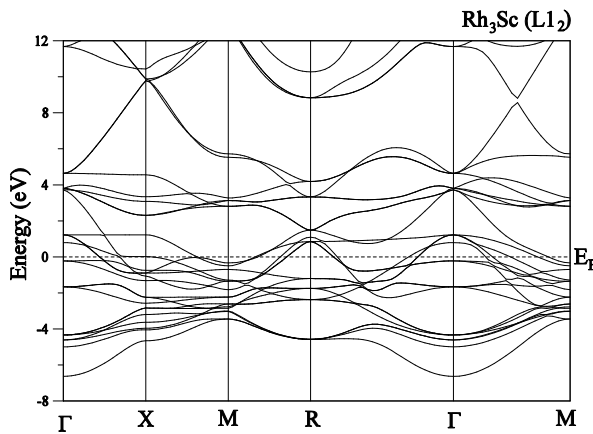
Materyal	Ref.	<i>a</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>	<i>C₁₁</i>	<i>C₁₂</i>	<i>C₄₄</i>
Rh ₃ Sc	Mevcut çalışma	3.945	188.63	3.41	377.25	94.31	565.915
	FP-LAPW[2]	3.862	233.1				
	Deney. [2]	3.899					

Kübik kristallerin mekanik kararlılığı, elastik sabitleri için çok iyi sonuç veren Born kararlılık kriterlerini karşılaması gerekir[12]:

$$C_{44} > 0; C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + C_{12} > 0 \text{ ve } B > 0:$$

Bir önceki makalede, elastik sabitler ve Bulk modülünün hesaplanması için formül ve işlemlerini kullandık [13]. Hesaplanan elastik sabitleri, Born kararlılık kriterlerine göre uyum içindedir. Bu maddenin elastik sabitlerinin deneysel değerleri literatürde mevcut değildir. Bu nedenle, Rh₃Sc için hesaplanan bu sonuçları karşılaştırmak için daha çok deneysel çalışmalara ihtiyaç vardır.

Rh₃Sc bileşiğinin elektronik bant yapıları Şekil 2'de Birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri yönleri boyunca gösterilmektedir. Şekle 2'de görüldüğü gibi Fermi seviyesinde yasak enerji aralığı yoktur. Valans ve iletim bantları Fermi seviyesinde önemli derecede çakışmaktadır. Sonuç olarak, Rh₃Sc metalik bir karakter gösterir.

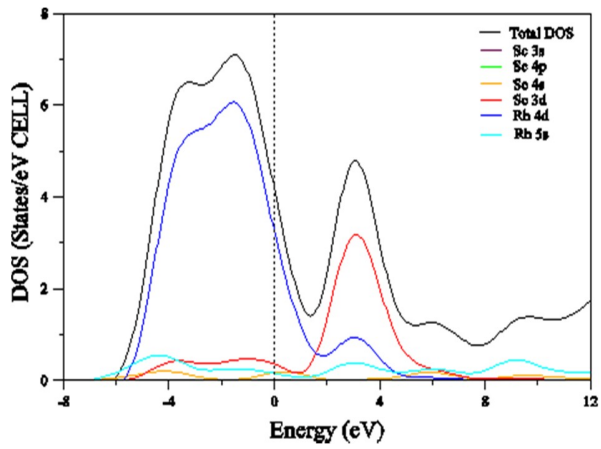


Şekil 2. L₁₂ fazında Rh₃Sc bileşiklerinin elektronik bant yapıları (The electronic band structures of Rh₃Sc compounds in L₁₂ phase)

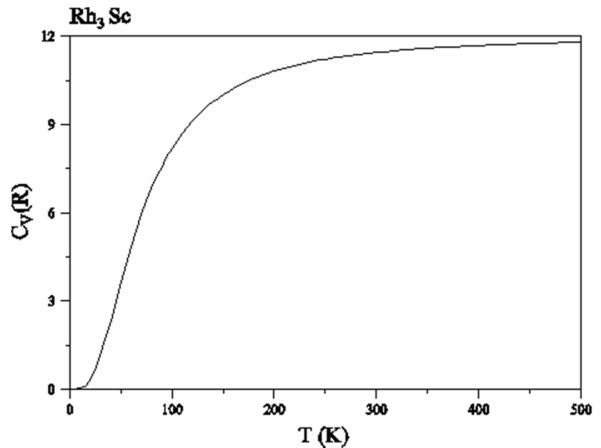
Rh₃Sc bileşiği için Fermi seviyesi civarında, durumların toplam ve kısmi yoğunlukları (DOS) incelenmiştir (Şekil 3'de). Fermi seviyesindeki durum yoğunluğuna baskın katkılar sırasıyla Rh-4d ve Sc-3d bantlarından

gelmektedir. Şekil 3'te görüldüğü gibi, Fermi seviyesinde başlayıp yaklaşık -6 eV civarına kadar uzanan bir pik mevcuttur. Bu pik başlıca Rh-4d durumlarından kaynaklanmaktadır. Fermi seviyesinin üstünde ise, yaklaşık olarak 1.75 eV ile 4.8 eV arasında yerleşen pik için ana katkı Sc-3d durumlarından gelirken, Rh-4d ve Rh-5s durumlarından da küçük bir katkı sağlanmaktadır.

Çalıştığımız bileşiğinin hesaplanan elektronik yapısı, eldeki mevcut teorik sonuçla iyi derecede uyum içerisindedir [2, 4]



Şekil 3. L₁₂ fazındaki Rh₃Sc bileşiğinin Fermi seviyesi civarındaki toplam ve kısmi durum yoğunluğu (DOS) grafikleri (The graphics of the total and partial density of states (DOS) around the Fermi level of Rh₃Sc compounds in L₁₂ phase)

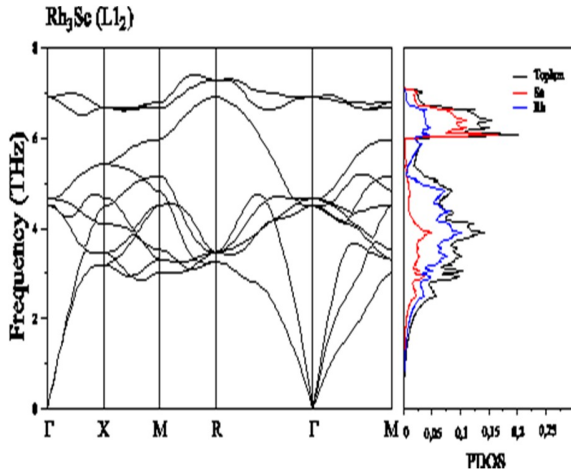


Şekil 4. Rh₃Sc bileşiği için L₁₂ fazında sabit hacimde sıcaklığa bağlı ısı sığası (specific heat capacity at constant volume versus temperature for the Rh₃Sc compound in the L₁₂ phase)

Rh₃Sc bileşiğinin örgü dinamik özellikleri, Quantum-ESPRESSO paket programı [10] ile lineer-tepki yaklaşımı kullanılarak ilk kez bu çalışmada incelenmiştir. Şekil 4'te L₁₂ fazındaki Rh₃Sc bileşiği için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri

boyunca hesaplanan fonon dağılım eğrileri ve bunlara karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunlukları (DOS) gösterilmektedir.

L₁₂ fazının birim hücresi dört atom içerdiğinden, 12 fonon dalı bulunmaktadır. Bu fonon dallarından üçü akustik ve dokuzu optik moddan oluşmaktadır. Simetriden dolayı, farklı sayıda fonon dalları, simetri yönleri Γ -X ve M-R- Γ boyunca azalır. Bu durum Şekil 4'te görülebilir. L₁₂ fazındaki bu bileşiğin tüm fonon modları, dinamik kararlılığını belirten pozitif frekanslara sahiptir. Çalışılan bu malzeme için akustik ve optik dallar arasındaki uzaklık, bir boşluk oluşturmak için yeterli değildir.



Şekil 5. Rh₃Sc bileşiğinin L₁₂ fazındaki fonon dağılım eğrileri ve tasarlanmış durum yoğunluğu (pDOS)(Phonon dispersion curves and designed density of states (pDOS) of Rh₃Sc compounds in L₁₂ phase)

Şekil 4'ün sağ panelinde görülmekte olan toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrilerinden, hafif olan Sc atomları en üst optik modlarda titreşirken, ağır olan Rh atomları ise alt optik ve akustik modlarda titreştiği görülür. Rh₃Sc'nin Γ noktasındaki optik fonon modları sırasıyla 4.46, 4.55 ve 6.92 THz olarak hesaplanmıştır. İncelenen malzeme ile ilgili fonon frekanslarını karşılaştırabilecek mevcut teorik veya deneysel veri literatürde bulunmamaktadır. Bundan dolayı, Rh₃Sc bileşiğinin fonon özelliklerini kıyasladığımızda, aynı fazdaki Zr₃Al [14], Rh₃La [15] ve Ir₃Ta [16] bileşiklerinin fonon özellikleri ile büyük oranda benzerlik göstermektedir.

Çalışmamızda, Rh₃Sc bileşiğinin sabit hacimde ve sıcaklığa bağımlı ısı sığası (C_v), hesapladığımız fonon dağılım frekanslarına dayalı quasi-harmanik yaklaşımı içinde belirlenerek hesaplanmış ve Şekil 5'te gösterilmiştir. Düşük sıcaklık bölgesinden 200 K sıcaklığa kadar yüksek sıcaklıklarda hesaplanan Rh₃Sc

bileşiğinin ısı sığası Dulong-Petit limitine yaklaşıyor [17]. Maalesef bu bileşik için ısı sığasının deneysel bir değeri eldeki literatürde mevcut değildir.

4. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME (DISCUSSING AND ASSESMENT)

Bu çalışmada, intermetallik Rh₃Sc bileşiğinin yapısal, elektronik, elastik ve fonon özellikleri hakkında teorik bir çalışma sunulmaktadır. Bu materyal için örgü sabitinin hesaplanan değeri, eldeki hem teorik hem de deneysel sonuçlarla oldukça uyumluluk göstermektedir. Elastik sabitlerinin analizi yapıldığında, bu bileşiğin mekanik olarak kararlı olduğu görülmüştür. Rh₃Sc bileşiğinin hesaplanan elektronik bant yapısı, eldeki mevcut teorik sonuç ile iyi derecede uyum içerisindedir. Rh₃Sc bileşiğinin fonon dağılım eğrileri ve durum yoğunluğu, Yoğunluk Fonksiyonel Perturbasyon Teorisi (DFPT) çerçevesinde ilk kez hesaplanmıştır.

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] C. N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, Malabar, FL: Krieger Publishing Company, 1996
- [2] M. Sundareswari and M. Rajagopalan, "Band structure and high pressure study of Rh₃Sc, Rh₃Y and Rh₃La," Eur. Phys. J. B, cilt 49, no.1, pp. 67–75, 2006.
- [3] A. I. Popoola and S. S. Oluyamo, "Physical Properties Of Some Noble Metal Compounds From Paw-Dft Calculations," Journal of Science and Technology, cilt 34, no. 3, pp. 47-54, 2014.
- [4] P. Munieswaran, S. Seenithurai, R. K. Pandyan, S.V. Kumar. M. Mahendran, "A First Principles Study on the Adsorption of CO Molecule on Rh₄ and Rh₃X clusters," International Journal of Chem Tech Research, cilt 7, no. 3, pp. 1223-1229, 2014.
- [5] P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," Phys. Rev.Lett., cilt 77, no.18, pp. 3865-3868, 1996.
- [6] D. Vanderbilt, "Soft self consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," Phys. Rev.B, cilt 41, no. 11, pp. 7892-7895, 1990.
- [7] M. Methfessel and A.T. Paxton, "High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals," Phys. Rev. B, cilt 40, no. 6, pp. 3616-3621, 1989.
- [8] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, "Green's-Function Approach to Linear Response in Solids," Phys. Rev. Lett., cilt 58, no.18, pp. 186-1864, 1987.

- [9] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, “Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory,” *Rev. Mod. Phys.*, cilt 73, pp. 515-562,2001.
- [10] S. Baroni, A. dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, G. Ballabio, S. Scandolo, G. Chiarotti, P. Focher, A. Pasquarello, K. Laasonen, A. Trave, R. Car, N. Marzari, A. Kokalj, <<http://www.quantum-espresso.org>>.
- [11] F.D. Murnaghan, “The compressibility of media under extreme pressures,” *Proc. Natl. Aca Sci.*, cilt 30, no.1, pp. 244-247,1944.
- [12] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford:At the Clarendon press, 1954.
- [13] O. Örnek and N. Arıkan, “Structural, electronic, elastic, thermodynamic and phonon properties of LaX (X = Cd, Hg and Zn) compounds in the B₂ phase,” *International Journal of Modern Physics B*, cilt 30, no. 24, pp.1650169-1650179,2016.
- [14] N. Arıkan, “The first-principles study on Zr₃Al and Sc₃Al in L1₂ structure,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, cilt 74, pp. 794-798, 2013.
- [15] O. Örnek, “*Ab Initio* Study Of Rh₃La Compound in L1₂ Phase,” *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, cilt 20, no. 3, pp. 591-595,2016.
- [16] N. Arıkan, O. Örnek, Ş. Uğur and G. Uğur, “Structural, elastic, electronic, phonon and thermal properties of Ir₃Ta and Rh₃Ta alloys,” *Philosophical Magazine Letters*, cilt 95, no. 7, pp. 392-400, 2015.
- [17] A. T. Petit and P. L. Dulong, “Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur,” *Ann. Chim. Phys.*, cilt 10, pp. 395-413,18.