




Süperiletken CoZr₂ Bileşiğinin Termodinamik Özelliklerinin Teoriksel Olarak İncelenmesi

Yasemin Öztekin Çiftci* , İrem Gemici , Gülçin Çorbacı 

Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 06500, Ankara, Türkiye

Öne Çıkanlar

- CoZr₂ bileşiği süperiletken bir malzemedir.
- CoZr₂ mekaniksel olarak kararlıdır.
- CoZr₂ elektronik özelliklerden metalik özellik seğılediğı görülmektedir.
- Termodinamik özellikleri incelenmiştir.

Makale Bilgileri

Geliş: 26/10/2023

Kabul: 22/11/2023

Anahtar Kelimeler

İlk-prensip metot,
Süperiletken,
CoZr₂,
Termodinamik,
Mekanik özellikler.

Öz

Tetragonal CuAl₂ yapıda kristalleşen CoZr₂ bileşiği T_c= 5.5- 6K geçiş sıcaklığına sahip olan süperiletken bir malzemedir. Kuşkusuz, malzemelerin yapı-özellik korelasyonlarının araştırılması, söz konusu malzeme ailesinin temel yönlerinin anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Sonuç olarak, süperiletkenlik mekanizmasını daha iyi anlamak için CoZr₂ süperiletken malzemesinin yapısal, mekanik, elektronik, ve termodinamik yönlerini analiz etmek için ilk-prensip hesaplamaları yapılmıştır. İlk olarak hesapladığımız örgü parametresi daha önceki verilerle mükemmel uyum göstermektedir. Ayrıca, mekanik parametreler, bulk modülü, kayma modülü, Young modülü, Poisson oranı, anizotropi faktörü elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre anizotrop ve kırılğan bir malzemedir. Elektronik band yapısı CoZr₂ nin metalik özelliğini göstermektedir. CoZr₂ ile ilgili bazı makroskopik özellikleri üzerindeki termal etkiler yarı-harmonik Debye modeli kullanılarak 0-1000K ve 0-20 GPa hidrostatik basınç aralığında tahmin edilmiştir.

Theoretical Investigation of Thermodynamic Properties of Superconducting CoZr₂ Compound

Highlights

- The compound CoZr₂ is a superconducting material.
- CoZr₂ is mechanically stable.
- CoZr₂ appears to exhibit metallic properties from electronic properties.
- Thermodynamic properties were investigated.

Article Info

Received: 26/10/2023

Accepted: 22/11/2023

Keywords

First-principles methods,
Super conductivity,
CoZr₂,
Thermodynamic,
Mechanic properties.

Abstract

The compound CoZr₂ crystallized in a tetragonal CuAl₂ structure is a superconducting material with a transition temperature of T_c=5.5-6 K. Undoubtedly, the investigation of structure-property correlations of materials helps to understand the fundamental aspects of this family of materials. Consequently, first-principles calculations have been performed to analyze the structural, mechanical, electronic, and thermodynamic aspects of CoZr₂ superconducting material to better understand the mechanism of superconductivity. First, the lattice parameter we calculated is in excellent agreement with previous data. Furthermore, the mechanical parameters, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, anisotropy factor were obtained. According to the results obtained, it is an anisotropic and brittle material. The electronic band structure shows the metallic characteristic of CoZr₂. Thermal effects on some macroscopic properties of CoZr₂ were predicted using the quasi-harmonic Debye model in the range of 0-1000K and 0-20 GPa hydrostatic pressure.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yasemin Çiftci, yasemin@gazi.edu.tr



1. GİRİŞ

Süperiletkenlik, direncin kaybolduğu ve manyetik akının dışarı atıldığı sadece belirli malzemelerde meydana gelen ilgi çekici bir fiziksel özelliktir [1, 2]. Temel olarak, bir süper iletken belirli bir kritik sıcaklığa (T_c) sahiptir. Normal bir metalik iletkenin aksine, direnç hızla sıfıra düşer, sıcaklık arttığında direnci giderek azalan mutlak sıfıra yakın bir değere kadar düşmüştür [1-3]. Böylece, herhangi bir güç kaynağı, bir elektrik akımı süper iletken tel bir bobin boyunca sonsuza kadar akabilir [1-3]. Elbette, süper iletkenler çok sayıda manyetik rezonans görüntüleme cihazlarından cep telefonu kulelerine ve rüzgar türbinleri için yüksek performanslı jeneratörlere kadar çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanılır [1-7].

Geçiş metali zirkonidler (TrZr_2) geniş bir geçiş sıcaklığı aralığına sahip süperiletkenlerdir: $\text{Tr} = \text{Ni, Co, Rh, Ir}$ için sırasıyla $T_c = 1.6, 5.5-6.0, 11.3, 7.5 \text{ K}$ [8]. Mükemmel termal dayanım direnci ve termal korozyon direncine sahip Co bazlı süper alaşımlar, havacılık jet motorları, endüstriyel gaz türbinleri, deniz gaz türbinleri için kılavuz kanatlar ve otomatik süperşarj nozul halka kanatları alanlarında geniş uygulama olanaklarına sahiptir. Negatif termal genleşme veya sıfır termal genleşme sergileyen malzemeler, hassas aletler de dâhil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılabilirler için çok çeşitli malzemeler için geliştirilmiştir [8-12]. Süperiletkenlerin negatif termal genleşme katsayısının (NTE) çoğu durumunda, nedeni süperiletken düzen parametresinin ortaya çıkmasıyla bağlantılıdır; bu nedenle, NTE tipik olarak geçiş sıcaklığının (T_c) altında gözlenir [10]. Deneysel olarak, CoZr_2 , a eksenini boyunca sürekli pozitif termal genleşme (PTE) ve c eksenini boyunca NTE sergilemiştir. Zıt genleşmelerin bir sonucu olarak, örgü hacmi sıcaklıktaki bir düşüşle kayda değer bir şekilde azalmamıştır [13]. Bu yüzden tetragonal CuAl_2 yapıda CoZr_2 süperiletken malzemesinin termodinamik özelliklerinin ortaya çıkarılması önemlidir. Termodinamik özellikleri ile ilgili herhangi bir teoriksel çalışma mevcut değildir. Bu çalışmada, CoZr_2 bileşiği için Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kullanılarak yapısal, mekanik, elektronik ve termodinamik özellikleri incelenmiştir.

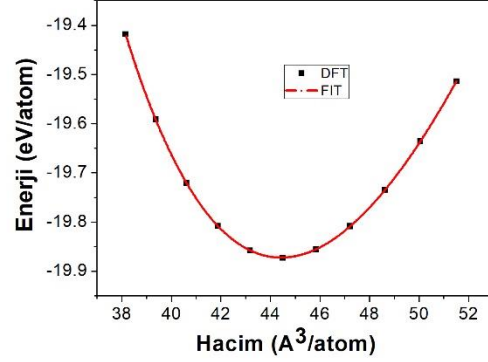
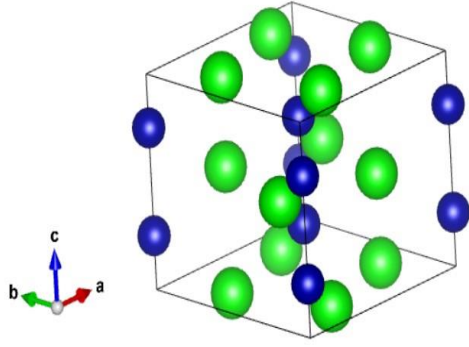
2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada sunulan tüm sonuçlar, Viyana ab initio Simülasyon (VASP) kodu [14-18] aracılığı ile, çekirdek ve çekirdek elektronları ile etkileşimi tanımlayan projektör-artırılmış dalga uygulaması (PAW) yöntemi [17] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taban durum parametrelerini hesaplamak için değiş-tokuş korelasyon potansiyeli olarak Perdew-Burgh-Ernzerh tarafından geliştirilen genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (GGA-PBE) [19] kullanılmıştır. Dikkatli testlerden sonra, tüm hesaplamalar için düzlem dalga açılımı için kinetik enerji kesme 700 eV , Brillouin bölgesi $16 \times 16 \times 18$ özel k-noktalı ızgara kullanılarak örneklenmiş ve yapısal optimizasyon için yakınsama kriteri 10^{-7} eV olmuştur. Geometrik optimizasyon tam yapı gevşemesi ile gerçekleştirilmiştir. Elektronik durum yoğunluğunun hesaplanması için yoğun bir ağı ihtiyacı vardır ve bu nedenle $24 \times 24 \times 27$ k-noktalı bir ızgara ile gerçekleştirilmiştir. Elastik sabitleri zorlanma yöntemine göre hesaplanmıştır. Termodinamik nicelikler ise yarı- harmonik Debye yaklaşımı kullanılarak farklı sıcaklık ve basınç değerleri için elde edilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. Yapısal Özellikler

CoZr_2 tetragonal $I4/mcm$ (140) uzay grubunda kristalleşmektedir [8] (Şekil.1). Örgü parametreleri, toplam enerjinin minimum yapıldığı optimizasyon sonucunda elde edilmiştir. Farklı hacimlerden elde edilen toplam kristal enerjisi (Şekil 2) Murnaghan'ın hal denklemine fit edilmiştir [20]. CoZr_2 için hesaplanan denge örgü sabiti (a, c) ve bulk modülü (B) ve bulk modülün basınç türevi (B') değerleri, mevcut diğer literatür sonuçlarıyla birlikte Çizelge 1'de listelenmiştir. Çizelge 1'den, mevcut hesaplanan örgü sabiti değerlerinin teorik sonuçlarla iyi bir uyum içinde olduğu görülebilir. CoZr_2 bileşiğinin elde edilen enerji-hacim eğrisi Şekil 2'de gösterilmiştir.

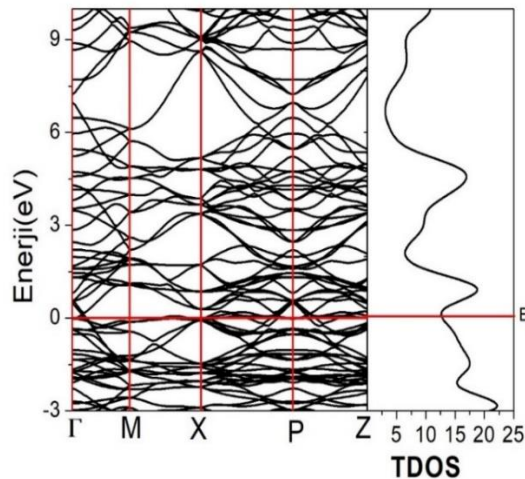
Şekil 1. CoZr₂'nin birim hücresiŞekil 2. CoZr₂ için enerji-hacim eğrisi

Çizelge 1. CoZr₂ için hesaplanmış denge örgü sabiti (a_0, c_0), bulk modülü (B), bulk modülünün basınç türevidir (B') ve toplam enerji (eV) değerleri

	a_0 (Å)	c_0 (Å)	Vol (Å ³)	B(GPa)	B'	E_{toplam} (eV)/atom
Bu çalışma	6.338	5.537	221.58	128.24	3.74	-19.87
Diğer sonuç	6.327	5.52				
Deney[5](7K)						
Teori[6]	6.33	5.56	221.04			

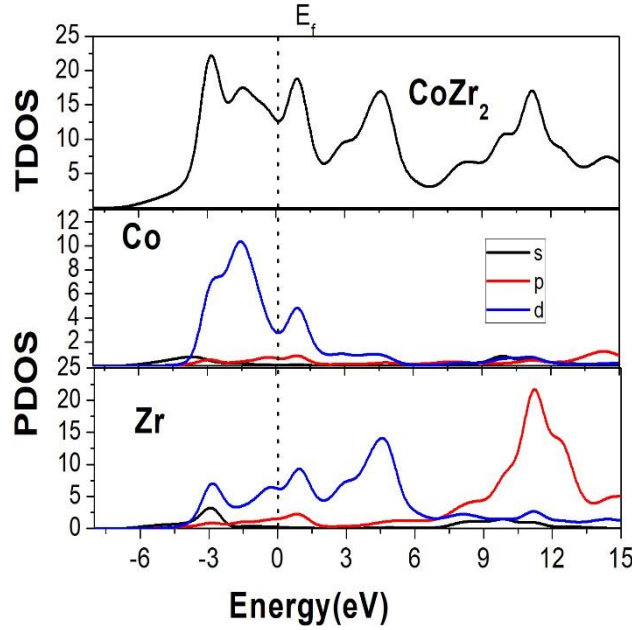
3.2. Elektronik Özellikler

CoZr₂ bileşiğinin elektronik özelliklerini doğrulamak için elektronik enerji bandları hesaplanmıştır. Şekil 3'te, CoZr₂ için sıfır basınç ve sıcaklık altında Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları boyunca elektronik bant yapısını ve toplam durum yoğunluğunu (TDOS) bir araya getirdik. Valans ve iletim bantlarının Fermi seviyesinde önemli ölçüde örtüştüğünü ve sonuç olarak E_f 'de enerji boşluğu olmadığından dolayı bu bileşik metal özellik göstermektedir. Bu sonuç daha önceki literatür sonuçları [8] ile uyumludur.



Şekil 3. Elektronik band yapısı ve toplam durum yoğunluğu

Bu atomların her bir orbitalinin katkısını netleştirmek için, CoZr_2 'nin kısmi durum yoğunluğunun (PDOS) grafiği, GGA- PBE yaklaşımı kullanarak hesaplandı ve Şekil 4'de verildi. PDOS, hibridizasyon ve durumların orbital karakteri hakkında bilgi verdiği için çok kullanışlıdır. Toplam DOS eğrisinde üç ana pik vardır. Bu Şekil 4'de, en düşük valans bantlarında ve Fermi enerjisi civarında esasen Co ve Zr-d durumları tarafından domine edildiği görülebilir. İletkenlik bandında ise Zr-p bandı baskındır. TDOS'taki enerji boşluğunun kaybolması bu bileşiğin metalik doğasını doğrulamaktadır. Ayrıca, CoZr_2 'yi içeren elementler arasındaki elektronegatiflik farkından dolayı, bir miktar iyonik karakter beklenebilir.



Şekil 4. Kısmi Durum Yoğunluğu

3.3. Mekanik Özellikler

Elastik sabitler, elastik malzemelerin kuvvet dağılımını anlamak için çok önemlidir. Kristal katı malzemenin dinamik ve mekanik özellikleri, temel olarak, malzemedeki kuvvetin kapsamlı bir tepkisini verir. Ayrıca, elastik sabitlerin ölçümü kararlılık, sertlik, anizotropi, kırılma, süneklik gibi nicelikler hakkında bilgi vermektedir ve ab initio hesaplamaları gibi hassas yöntemler gerektirir. Kuvvetler ve elastik sabitler, potansiyellerin birinci dereceden ve ikinci dereceden türevlerinin fonksiyonları olduğundan, bunların hesaplanması katılardaki kuvvetlerin hesaplanmasının doğruluğu hakkında daha fazla kontrol sağlayacaktır. Bu nedenle, bu bileşiğin tetragonal yapısındaki kararlılığını incelemek için, denge örgü parametresindeki elastik sabitleri hesaplandı. İkinci dereceden elastik sabitler (C_{ij}) 'zor-zorlanma' [21-24] tekniği kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 2'de listelenmiştir. Tetragonal kristal yapılar için Born kararlılık kriterleri[25] :

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, \\ C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + C_{33} - 2C_{12} > 0, \\ 2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13} > 0. \end{aligned} \quad (1)$$

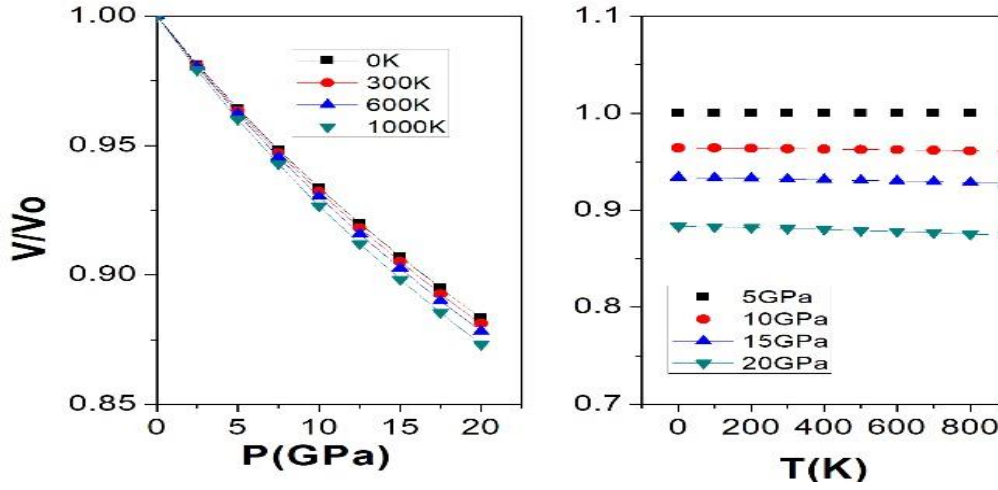
şeklinde. İncelenen bileşik Born kararlılık kriterlerini sağladığı için mekanik olarak kararlıdır ve elde edilen sonuçlar mevcut diğer teorik sonuçlarla uyumludur. Poisson oranı değeri 0.41 dir ve bu değer malzemenin metalik bağın baskın olduğunu göstermektedir. 0.66 ve 3.48 anizotropi değeri ise elastik olarak farklı doğrultularda farklı özellik sergilediğini göstermektedir.

Çizelge 2. $CoZr_2$ için hesaplanan elastik sabitler(GPa), shear modulu (GPa), poisson oranı ve anizotropi sabiti

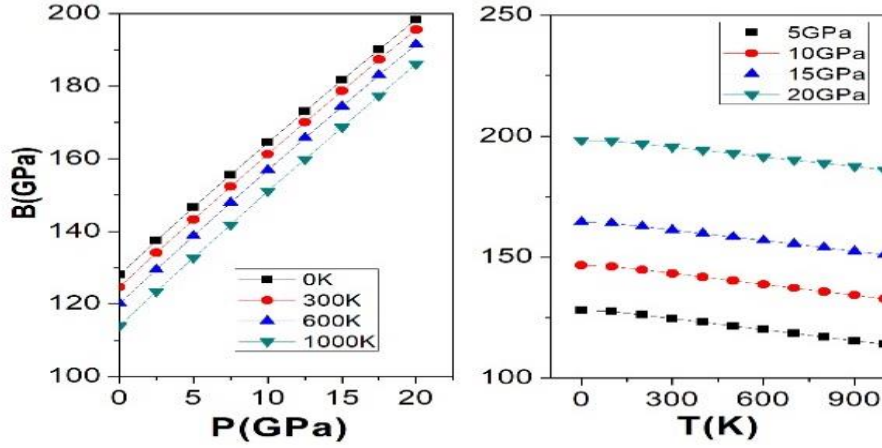
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	G	V	$A_1=A_2$	A_3
Bu çalışma	163.2	148.2	77.1	137.5	24.3	26.1	21.9	0.41	0.66	3.48
Diğer sonuç Teori[6]	161	152	89	171	23	24				

3.4. Termodinamik Özellikler

$CoZr_2$ 'nin termodinamik özelliklerini araştırmak için yarı- harmonik Debye modeli [26] uygulanmıştır. Yarı harmonik Debye modeli, Debye sıcaklığı Θ_D , sabit hacimde ısı kapasitesi C_V ve Gibbs serbest enerji, ΔH_f entalpisini elde etmemizi sağlar [27-29]. Termal özellikler yarı- harmonik yaklaşımın geçerli olduğu 0-1000 K sıcaklıklarda ve 0-20 GPa basınç etkisi altında belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda, hacim oranının basınçla ve farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi Şekil 5'te verilmiştir. Hacim artan sıcaklıkla birlikte çok az miktarda azalmaktadır. Basınç arttıkça, artış oranı biraz daha fazladır. Basınç arttığında hücredeki atomlar birbirine yaklaşır ve bunlar arasındaki etkileşimler atomları daha güçlü hâle gelir.

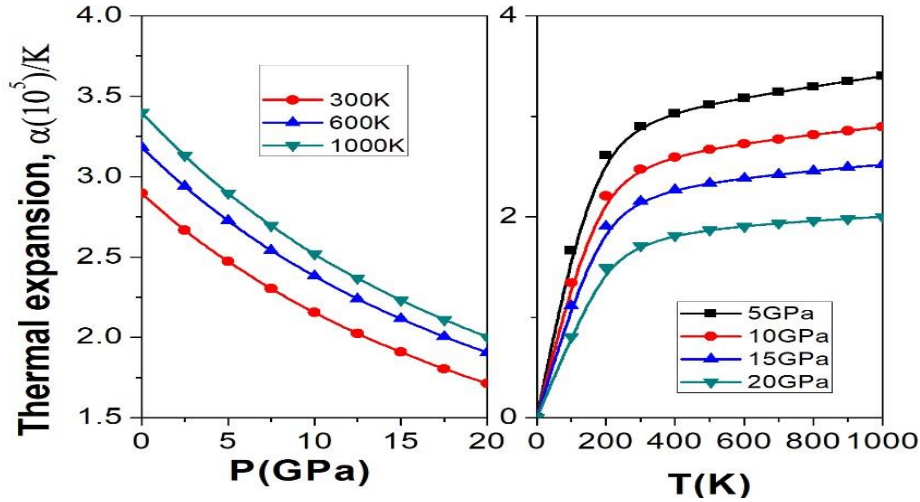


Şekil 5. $CoZr_2$ için farklı sıcaklık ve basınçlarda hacmin değişimi



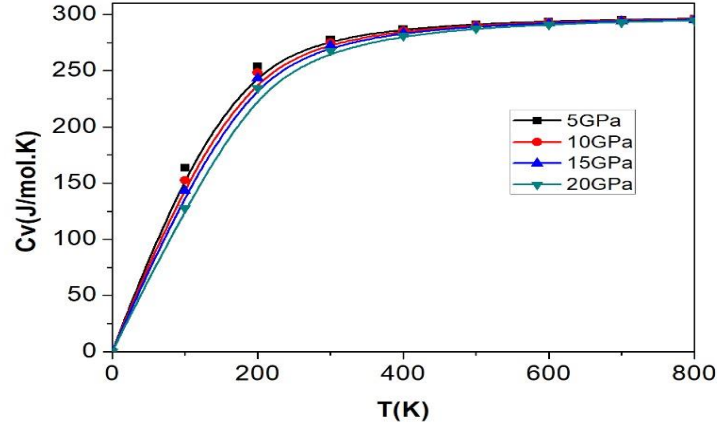
Şekil 6. $CoZr_2$ için sıcaklık ve basınca göre bulk modülün değişimi

Şekil 6, bulk modülünün basınç ve sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Farklı sıcaklıklar için basınç ile birlikte artmaktadır. Sıcaklıkla ise azalmaktadır. Bulk modülünün sıcaklıkla azalmasına hacmin azalması sebep olmaktadır. Bu malzemenin bulk modülü üzerine basınç etkisi sıcaklık etkisinden daha baskındır.



Şekil 7. $CoZr_2$ için farklı sıcaklık ve basınçlarda termal genleşme katsayısının değişimi

Şekil 7'den görüldüğü gibi termal genleşme katsayısı (α) düşük sıcaklıklarda T^3 ile artar ve kademeli olarak yüksek sıcaklıklarda doğrusal bir artış ve daha sonra artan eğilim daha yumuşak hale gelir. Şekil 7'den termal genleşme katsayısı üzerindeki basınç etkisinin küçük olduğu görülmektedir. Basınç arttıkça, termal genleşme katsayısı azalır ve sıcaklığın etkileri daha az belirgin hâle gelir.



Şekil 8. $CoZr_2$ için farklı basınçlarda sabit hacim altındaki ısı kapasitesinin (C_v) sıcaklıkla değişimi

Belirli basınç altında ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 8’de verilmiştir. Sıcaklık 400 K'nin altına düştüğünde ısı kapasitesi sıcaklığa güçlü bir şekilde bağlıdır ve sıcaklık arttıkça hızla artar, bu da Debye'nin anharmonik yaklaşımı nedeniyledir. Ancak, anharmonik etki sıcaklık arttığında ısı kapasitesi üzerindeki etkisi bastırılır. Isı kapasitesi 400 K'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda tüm katılar için ortak olan Dulong-Petit limiti ile sabit değere ulaşır.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada süperiletken $CoZr_2$ bileşiği üzerine yoğunluk fonksiyoneli yöntemi kullanılarak yapısal, elektronik, mekanik ve termodinamik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen yapısal parametreler ve elastik sabitleri literatürdeki deney ve teori sonuçları ile uyumludur. Hesaplanan elastik sabitleri değeri bu malzemenin mekanik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Elektronik band yapısı metalik özellik gösterdiğini doğrulamaktadır. Ayrıca yarı-harmonik Debye metoduna göre $CoZr_2$ 'nin farklı sıcaklık ve basınçla hacim, bulk modülü, termal genleşme ve ısı kapasitesi gibi termodinamik nicelikler incelenmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması bulunmamaktadır.

YAZAR KATKI ORANLARI

Yasemin Öztekin Çiftci: Kavramlaştırma, Metodoloji, Araştırma, Yazılım, Makalenin yazımı, **İrem Almına Gemici:** İnceleme ve Düzenleme, Kontrol. **Gülçin Çorbacı:** İnceleme ve Düzenleme, Kontrol.

KAYNAKLAR

- [1] Castelvechi D.(2020). First room-temperature superconductor excites and baffles scientists. *Nature*, 5867829.
- [2] Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R. (1957). Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 108 (5), 1175–1204.
- [3] Chajewski G., Wiśniewski P., Gnida D., Pikul A.P., Kaczorowski D. (2019). Crystal growth and physical properties of the YPd_2Si_2 superconductor. *Cryst. Growth Des.*, 19(5), 2557–2563.
- [4] Van Delft D., Kes P. (2010). The discovery of superconductivity. *Phys. Today*. 63(9), 38–44.
- [5] Rahaman M.Z., Rahman M.A. (2017). ThCr₂Si₂-type Ru-based superconductors $LaRu_2M_2$ (M = P and As): An ab-initio investigation. *J. Alloy. Compd.*, 695, 2827–2834.
- [6] Rahaman M.Z., Rahman M.A. (2017). Novel 122-type Ir-based superconductors $BaIr_2Mi_2$ (Mi = P and As): A density functional studyç *J. Alloy. Compd.*, 711, 327–334.
- [7] Snider E., et al. (2020). Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride. *Nature*, 586 (7829), 373–377,

- [8] Takenaka K. (2012). Negative thermal expansion materials: technological key for control of thermal expansion, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 13, 013001.
- [9] Barrera G. D., Bruno J. A. O., Barron T. H. K, and Allan N. L. (2005). Negative thermal expansion. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, R217.
- [10] Chen J., Hu L., Deng J., and X. Xing. (2015). Negative thermal expansion in functional materials: controllable thermal expansion by chemical modifications. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 3522.
- [11] Mary T. A., Evans J. S. O., Vogt T., and Sleight A. W. (1996). Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8 . *Science*, 272, 90.
- [12] Takenaka K., Okamoto Y., Shinoda T., Katayama N., and Sakai Y. (2017). Colossal negative thermal expansion in reduced layered ruthenate. *Nat. Commun.*, 8, 14102.
- [13] Mizuguchi Y., Kasem Md. R., and Matsuda T. D. (2021). Superconductivity in $CuAl_2$ -type $Co_{0.2}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Rh_{0.3}Ir_{0.3}Zr_2$ with a high-entropy-alloy transition metal site. *Mater. Res. Lett.*, 9, 141.
- [14] Kresse G., Hafner J. (1993). *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47, 558.
- [15] Kresse G., Furthmüller J. (1996). Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mat. Sci.*, 6, 15.
- [16] Kresse G., Furthmüller J. (1996)ç Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 5, 11-169.
- [17] Kresse G., Hafner J.(1994). Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *J.Phys.:Condens.Matt.*, 6, 8245.
- [18] Kresse G., Joubert D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev.*, 59, 1758.
- [19] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18), 3865.
- [20] Murnaghan F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 50, 697.
- [21] Le Page Y., Saxe P. (2002). Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from *ab initio* calculations of stress. *Phys. Rev. B*. 65, 104104.
- [22] W. Voigt (1928). Lehrbuch der Kristallphysik. *Taubner Leipzig*, 29.
- [23] A. Reuss A., Angew. Z. (1929)ç ZnikBerechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *Math Mech.*, 9-49.
- [24] Hill R. (1952). Proc. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Phys. Soc.*, 65, 349.
- [25] Sinko C. V., Smirnow N. A. (2002). *Ab initio* calculations of elastic constants and thermodynamic properties of bcc, fcc, and hcp al crystals under pressure. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, 6989.
- [26] Blanco M. A., Francisco E., Luana V. (2004). GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Comput. Phys. Commun.*, 158, 57.
- [27] Lu Y., Li D. F., Wang B. T., Li R. W and Zhang P. (2011), Electronic structures, mechanical and thermodynamic properties of ThN from first-principles calculations. *J. Nucl. Mater.*, 408, 136.
- [28] Wang R., Wang S. F., Wu X. Z. (2013). First-principles phonon calculations on the lattice dynamics and thermodynamics of rare-earth intermetallics TbCu and TbZn. *Intermetallics*, 43, 65.
- [29] Wen X. L., Liang Y. X., Bai P. P., Luo B. W., Fang T., Yue L., An T., Song W. Y., Zheng S. Q. (2017). First-principles calculations of the structural, elastic, and thermodynamic properties of mackinawite (FeS) and pyrite (FeS₂). *Physica B Condens. Matter.*, 525, 119.