



Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanılarak DyCuPb ve YCuPb bileşiklerinin yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi

Investigation of the structural, electronic and magnetic properties of the DyCuPb and YCuPb compounds using density functional theory

Nurettin DAMAR¹  ve Gülten KAVAK BALCI^{2,*} 

¹Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 21280 Türkiye

²Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Diyarbakır, 21280 Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Geliş Tarihi: 20.06.2019

Kabul Tarihi: 23.09.2019

Elektronik Yayın Tarihi: 25.09.2019

Basım: 27.09.2019

ÖZ

Bu çalışmada XCuPb (X= Dy, Y) bileşiklerinin yapısal, manyetik ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, FPLAPW metodu ile Wien2k kodu kullanılarak incelendi. Yapısal optimizasyon PBE-GGA potansiyeli kullanılarak yapıldı. Yapısal optimizasyondan birim hücre parametreleri ve toplam enerji belirlendi. Yapıların durum DOS eğrisi ve spin yönelimine bağlı olarak elektronik band grafiği çizildi. Elde edilen sonuçların deneysel veriler ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), Wien2k, DyCuPb, YCuPb, Yapısal özellikler, Elektronik özellikler

ABSTRACT

In this study, structural, magnetic and electronic properties of XCuPb (X = Dy, Y) compounds were examined by using Density Functional Theory, FPLAPW method and Wien2k code. Structural optimization was performed using PBE-GGA potential. Brim cell parameters and total energy were determined from structural optimization. Electronic band graph was drawn according to the state DOS curve and spin orientation of the structures. The results obtained are consistent with the experimental data.

Keywords: Density Functional Theory (DFT), Wien2k, DyCuPb, YCuPb, Structural properties, Electronic properties

1. Giriş

Doğada bulunan veya yapay olarak üretilen malzemeleri teknolojiye kullanabilmek için malzemelerin özelliklerinin bilinmesi gerekir. Malzemeyi oluşturan molekül veya atomun özellikleri hem deneysel hem de teorik olarak hesaplanabilir. Malzeme üzerinde yapılan yeni araştırmalar eski araştırmalara katkı yapacağı gibi yeni kullanım alanlarında da maliyeti azaltacaktır. Schrödinger dalga denklemi; prensip olarak, bir kuantum sistemi hakkında tüm bilgileri içerir. Bazı sistemler için Schrödinger denklemi çözülerek dalga fonksiyonları elde edilebilir. Daha sonra da sistemin enerji durumları belirlenebilir. Fakat çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denkleminin analitik ve nümerik çözümü henüz mümkün değildir.

Hohenberg ve Kohn (1964), sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu kullanarak çözüm yapmak yerine, konumun ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu kullanarak hesaplama yapma yöntemini geliştirmiştir. Kohn ve Sham (1965) ile Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya konan taban durum yoğunluğunu belirlemek için pratik bir yol ortaya koydu. Kohn-Sham denklemleri olarak adlandırılan eşitliklerin çözülmesi (öz uyum çözümü) ile taban durum yoğunluğu belirlenir [1-3]. Kristal yapıların elektronik yapısının hesaplanması, Kohn-Sham denklemlerine dayanan, elektron sistemlerinin kuantum mekaniksel temel durumlarının tam çözümlerini mümkün kılan ab-inito yöntemlerini temel alan ABINIT, SIESTA, VASP ve Wien2k gibi bilgisayar yazılımlı paket programlar kullanılarak yapılmaktadır [4].

Maddenin özelliklerinin belirlenmesinde en başarılı teorilerden biri olan yoğunluk fonksiyonel teorisi, katıların band yapısını ve moleküler kimyada bağ enerjisinin hesaplanması gibi birçok özelliğin belirlenmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca süper iletkenlik, atomların lazer ile etkileşmesi, ağır çekirdekli atomlarda relativistik etki, klasik sıvılar ve alaşımların manyetik özellikleri YFT ile yapılabilmektedir [5,6]. Yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak yapılan hesaplamalar deneysel çalışmaları desteklemek amacı ile yapılabildiği gibi deneysel olarak yapılmamış çalışmalara öncülük etmek amacı ile de kullanılabilir. Bir bileşik henüz sentezlenmemiş iken birçok özelliği, yapısal olarak kararlı olup olmadığı teorik olarak hesaplanarak deneysel çalışmalara ve mühendislik çalışmalarına öncülük edebilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarının bir diğer avantajı ise maliyeti yüksek çalışmaların yapılabilmesini kolaylaştırdığı gibi ayrıca yüksek basınç gibi olağan üstü koşullarda araştırma yapılabilmesine olanak sağlamasıdır.

2002'lerden bu yana, birçok yapının elektronik, optik, elastik, yapısal ve termodinamik özellikleri, Yoğunluk fonksiyonel teorisi, GGY, LDA, Abinit ve Wien2k programı kullanılarak incelenmiş ve bu tür çalışmalardan elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarla oldukça tutarlı olduğu görülmüştür. Geliştirilen her yeni teknik ile teorinin başarısı giderek artmaktadır. Bu nedenle çok parçacıklı sistemlerin incelenmesi için kullanılan yöntemlerden biri olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi üzerinde durulacaktır [7-9].

RCuPb (R=Y, Tb, Tm ve Lu) bileşiklerinin kristal yapıları X-ışını toz difraksiyonuyla araştırılmış. DyCuPb 'nin kristal yapısı, X-ışını tek kristal metodu ve RCuPb (R=Sm, Gd, Dy, Ho, Er) bileşikleri ise X-ışını toz difraksiyonuyla yeniden incelenmiştir [10]. Bu çalışmada, temeli Yoğunluk Fonksiyoneli teorisi olan Wien2k paket programı kullanarak DyCuPb ve YCuPb bileşiklerinin yapısal, elektronik ve manyetik özellikleri belirlenecektir. Bu bileşikler literatür taramasından belirlenmiş ve oldukça sınırlı özellikleri çalışılmıştır. Bu yüzden bileşiklerin yapısal, manyetik ve elektronik özelliklerinin de çalışılmasının ayrı bir önemi vardır.

2. Hesaplamalı Detaylar

XCuPb (X=Dy, Y) bileşiklerinin yapısal, manyetik ve elektronik özellikleri Wien2k paket programı kullanılarak [4,11] yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan FPLAPW metodu ile gerçekleştirildi [3, 11, 12]. Yapısal özelliklerinin belirlenmesi değiş-tokuş korelasyon potansiyeli olarak Wien2k paketinde sunulan potansiyeller olan PBE-GGA [12] potansiyel seçimine göre yapıldı. Baz setlerinin yakınsaması $R_{mt} * K_{max}$ 'ın kesme değerine bağlı olup, bu çalışmada $R_{mt} * K_{max} = 8$ olarak alındı. Dy, Cu ve Pb atomların muffin-tin kürelerinin yarıçapı sırasıyla 2.45, 2.18, 2.29 olarak seçildi. Burada R_{mt} muffin-tin küresinin en küçük yarıçapıdır.

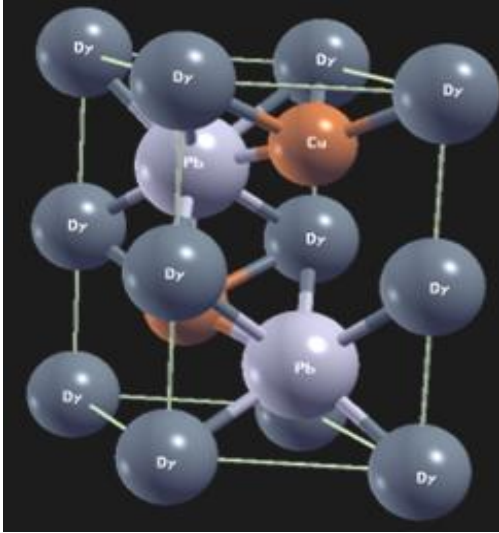
Yük yoğunluğunun Fourier genişlemesindeki en büyük vektörün büyüklük değerini gösteren $G_{max}=12$ (a.u.) olarak seçildi. Kürelerin içindeki dalga fonksiyonlarının genişlemesi için maksimum değer $l_{max} = 12$ olarak ayarlandı. Çekirdek ve değerlik durumlarını ayıran enerji kesilmesi -7 Ry olarak seçildi. Brillouin bölgesi integrasyonu için tetrahedron metoduna göre indirgenemez Brillouin bölgesi için 165 nokta, tüm Brillouin bölgesi için ise 5000 nokta değeri kullanıldı. Bu noktalar her bir SCF döngüsünde yük yoğunluğunu oluşturmak için kullanılırlar.

3. Tartışma ve Sonuçlar

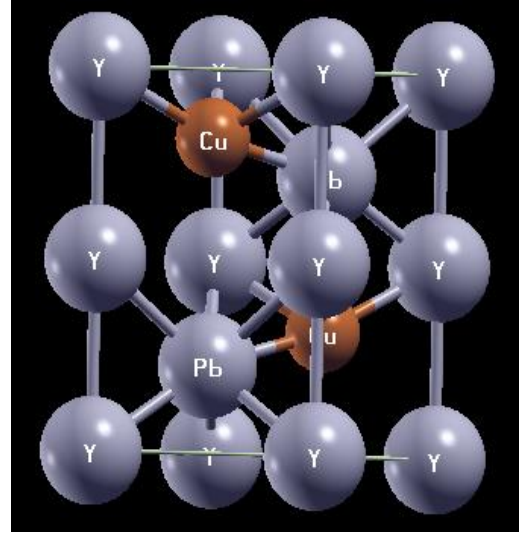
3.1 Yapısal Özellikler

Bu çalışmada $XCuPb$ ($X=Dy$, Y) bileşiklerinin yapısal özellikleri araştırıldı. Bileşikler $LiGaGe$ kristal yapısına sahip olup hexagonal fazda 186 (space group

$P6_3mc$, Pearson code $hP6$) uzay gurubuna sahiptir. İlkel hücrede atomların atomik pozisyonları ise X için $(0,0,0)$, Cu için $(2/3,1/3,0.827: 1/3,2/3,0.724)$ ve Pb için ise $(2/3,1/3,0.224;1/3,2/3,0.724)$ şeklindedir. Burada $Z=2$ olup birim hücrede 2 molekül bulunmaktadır [13-14].



Şekil 1. a) $DyCuPb$ bileşiğinin kristal yapısı



b) $YCuPb$ bileşiğinin kristal yapısı

Çalışmada yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan FPLAPW metodu kullanıldı [12] ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi için değiş tokuş korelasyon potansiyeli olarak Wien2k paketinde sunulan potansiyeller olan PBE-GGA (Perdew ve ark 1996) potansiyel seçimine göre yapıldı [9]. Tablo 1'de verilen deneysel veriler uygulanarak yapısal hesaplamalar yapılmıştır. Murnaghan'ın denklemine göre hesaplanan hacim (V_0), Bulk modülü (B_0) ve birim hücre parametreleri Tablo 1'de

listelenmiştir. Malzemenin Bulk modülü, sıkıştırılabilirliğe karşı dirençlidir. Ancak Bulk modülü, hacim artıca azalmaktadır. Sonuçlarımız, Bulk modülü (B_0) ile hücre hacmi (V_0) arasındaki ilişki iyi bilinen[7]

$$B_0 : V_0^{-1}$$

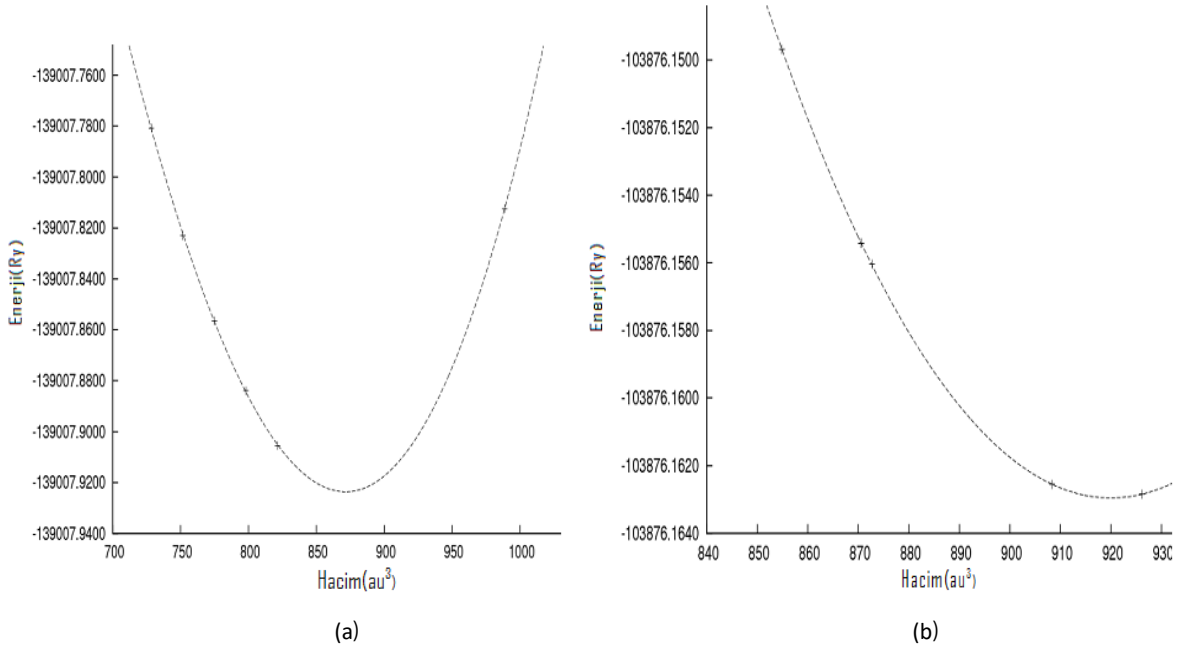
ile uyumludur.

Tablo 1. $DyCuPb$ ve $YCuPb$ bileşiklerinin yapısal parametreleri

Parametre	$DyCuPb$	$YCuPb$
Deneysel a (Å)	4.571(1) ^c 4.5585(3) ^b	4.5585(1) ^b
Deneysel c (Å)	7.345(1) ^c 7.3260(3) ^b	7.3328(2) ^b
Hesaplanan a (Å)	4.739 ^a	4.524 ^a
Hesaplanan c (Å)	7.533 ^a	7.278 ^a
Sapma değeri (a)	% 3.52	% 0.76
Sapma değeri (c)	% 2.48	% 0.75
V_0 (Å^3)	871.62	919.99
B_0 (GPa)	194.29	80.02

Hacim optimizasyonu yapmak için farklı hacim değerlerine karşılık gelen toplam enerji değerleri bulunur. En düşük enerjili durum en kararlı durum olduğundan bu enerji değerine karşılık gelen hacim aranan hacim

değeridir. $XCuPb$ bileşiklerinin PBE-GGA potansiyel seçimine bağlı olarak yapılan hesaplamalar sonucu toplam enerjinin birim hücre hacmine bağlı değişimi Şekil 2 (a) ve (b)' de verilmiştir.



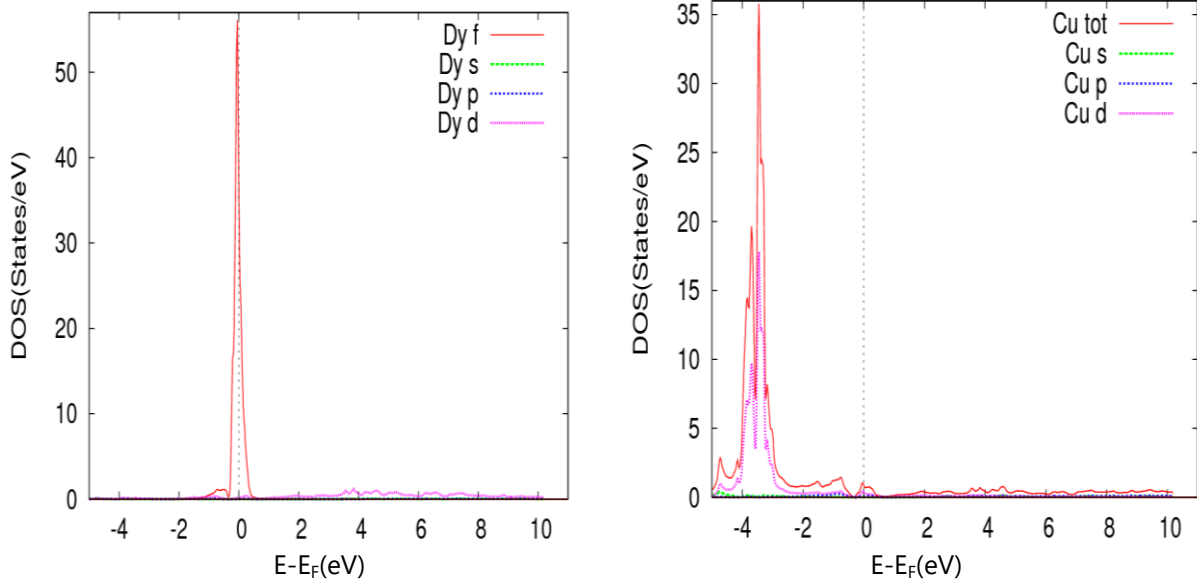
Şekil 2. Toplam enerjinin birim hücre hacmine bağlı değişimi a) DyCuPb b) YCuPb

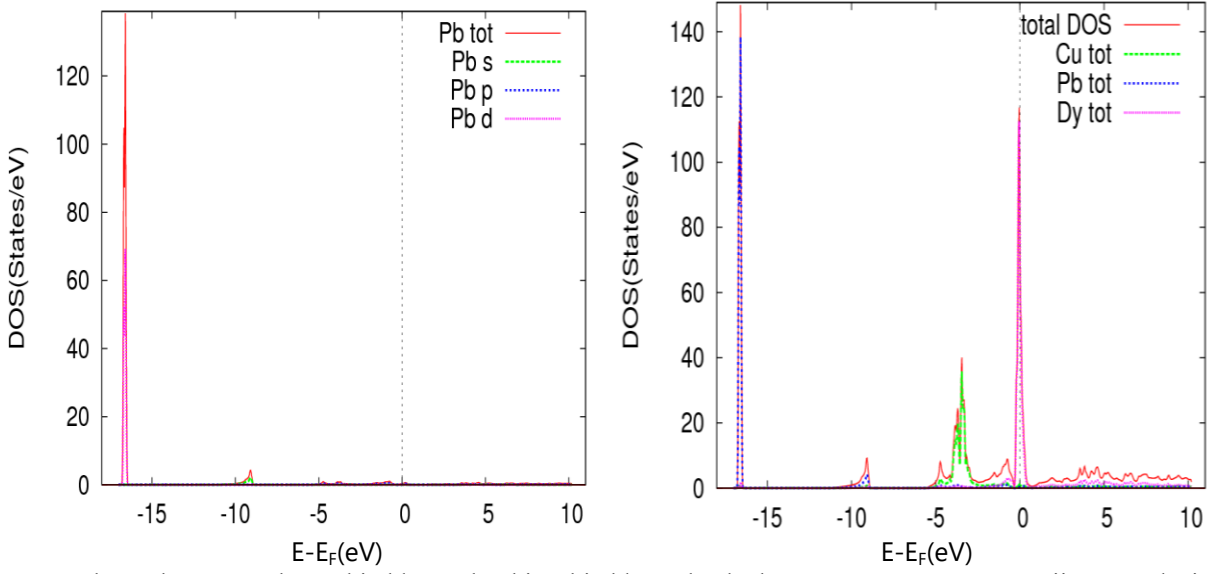
Yapıların hesaplanan hücre boyutları, deneysel veriler ve diğer teorik sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir (Tablo 1). DyCuPb için deneysel verilerden maksimum sapma % 3.4' dür.

3.2 Elektronik ve Manyetik Özellikler

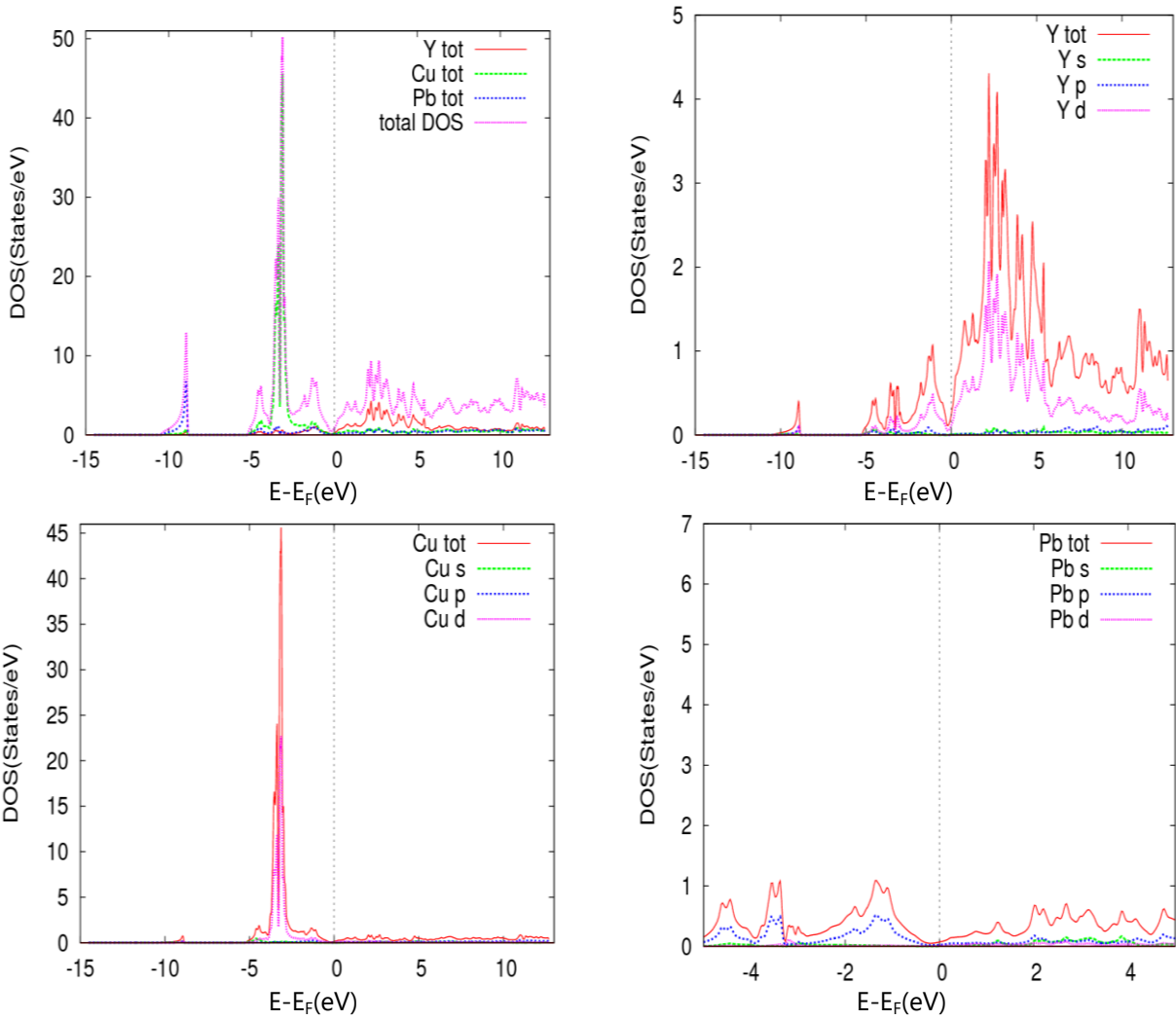
Kristallerde elektronik band yapısı ve durum yoğunlukları (DOS) bir kristali tanımlamak için önemli

parametrelerdir [15]. Yapıların elektronik ve manyetik özellikleri PBE-GGA potansiyeli kullanılarak incelendi. Burada her bir atom için, orbitallerden gelen durum yoğunluğu ile bütün orbitallerden gelen katkı için de toplam DOS'un enerjiye bağlı değişim grafiği oluşturuldu. Her bir atomdan gelen DOS katkıları Şekil 3.' de gösterilmiştir.





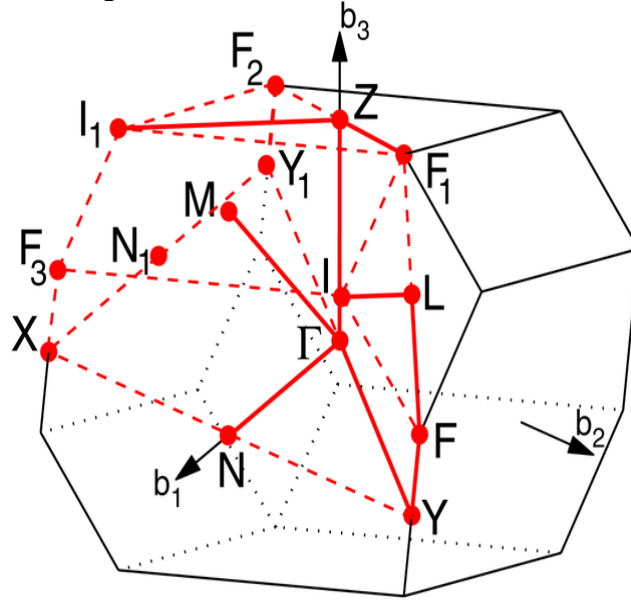
Şekil 3. DyCuPb yapılarının; toplam orbitalden ve her bir orbitalden gelen katkıyı gösteren DOS' un enerjiye göre değişim grafiği



Şekil 4. YCuPb yapılarının; toplam orbitalden ve her bir orbitalden gelen katkıyı gösteren DOS' un enerjiye göre değişim grafiği

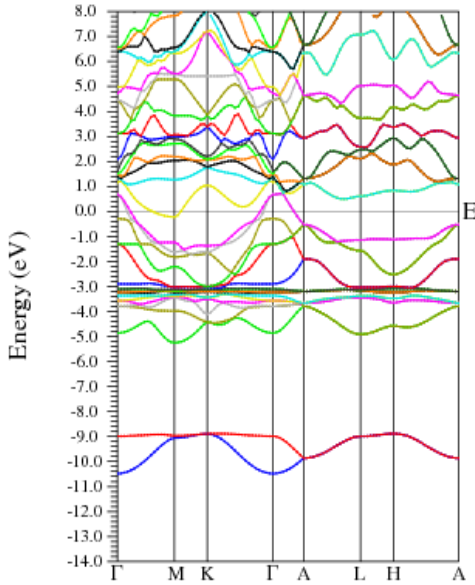
Bu grafiklerde Fermi enerji seviyesi sıfır noktasında sabitlenmiştir. Elektron yoğunluğunun Fermi enerji seviyesinde bulunması, yapının metalik özellik gösterdiğini belirtir. Diğer atomlara göre daha fazla

elektron bulundurduğundan, DOS' a en büyük katkıyı Dy atomu verdiği görülmektedir. Kolaylık olması için çizelgelerde Fermi enerjisi sıfır noktasında verilmiştir.

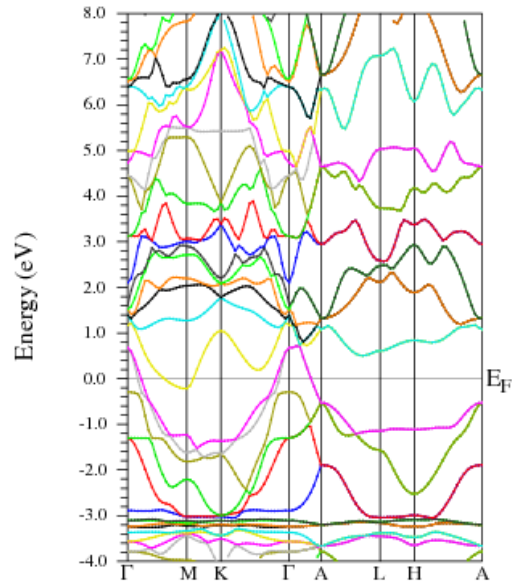


Şekil 5. Hekzagonal yapı için brillouin bölgesi döngüsü: Γ -Y-F-L-I|I₁Z- Γ -M|N- Γ |Z-F₁

Wien2k programında noktaların isimleri farklı verildiğinden aynı döngüde noktalar band grafiğinde Γ -M-K- Γ -A-L-H-A şeklinde verilmiştir. Her bir bileşik için çizilen band grafikleri Şekil 6. a ve b. de verilmiştir.



Şekil 6. (a) DyCuPb bileşiğinin band yapısı grafiği



(b) YCuPb bileşiğinin band yapısı grafiği

4. Sonuçlar

DyCuPb ve YCuPb'nin yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerini, değişim ve korelasyon potansiyelleri için PBE-GGA'ya sahip YFT' ye dayanan tüm elektronlarda tam potansiyel doğrusallaştırılmış güçlendirilmiş düzlem dalgası (FPLAPW) yöntemini kullanarak araştırıldı. Hacim optimizasyon yöntemini kullanarak bu bileşikler için kafes sabitlerinin optimize edilmiş değeri hesaplandı. Yapıların hesaplanmış hücre boyutlarının sonuçları, deneysel verilerle ve diğer teorik çalışmalarla uyumlu oldukları görüldü. DOS ve elektronik band parselleri tüm bileşiklerin metalik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Teşekkür

Bu araştırma Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje no: FEN.17.015). Bununla birlikte, ücretsiz bir Wien2k kodu sağladığı için Karlheinz Schwarz ve Peter Blaha'ya da teşekkür ederiz.

Maddi destek: Bu araştırma DÜBAP tarafından FEN.17.015 nolu proje ile desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması: Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

5. Kaynaklar

- [1] P., Hohenberg and W., Kohn, Phys.Rev., 136B, 864 (1964).
- [2] W., Kohn and L. S., Sham, Phys.Rev. 140 (1965).
- [3] P., Hohenberg and W., Kohn, Phys. Rev., 134, 3583 (2011).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J., Luitz and K., Schwarz, WIEN2k An Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn.Universit Wien, Austria (2001). ISBN3-9501031-1-2.
- [5] D.S., Sholl and J.A., Steckel. Density Functional Theory: A Practical Introduction, wileyOnline Library. (2009). Online ISBN: 978047044771
- [6] Capelle, K., A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory, 13560-970 SP, Brazil (2006).
- [7] F., Tran and P., Blaha, Phys. Rev. Lett. 102(22), 226401 (2009).
- [8] S., Ayhan and G., Kavak Balcı, Mater. Res. Express 6 (2019) 0865e9.DOI: [10.1088/2053-1591/ab250c](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab250c)
- [9] J.P., Perdew and K., Burke, M. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

- [10] D.G. Lubomir, J., Stepien-Damm and M., Wolcyrz, Crystal Structure of LnCuPb (Ln: Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) Compounds, j alloy compd., 32(20)(2001).
- [11] K., Schwarz and P. Blaha, Comput. Mater. Sci., **28**, 259-273 (2003).
- [12] D.J., Singh and L., Nordstrom, Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London (1994).
- [13] L.D. Gulay, J., Stepien-Damm and M., Wolcyrz, Journal of Alloys and Compounds 315, 169–173 (2001)
- [14] L.D. Gulay, J., Stepien-Damm and M., Wolcyrz, Journal of Alloys and Compounds 314, 209–211 (2001)
- [15] B. Erdinc, M.N. Secuk, M. Aycibin, S. E. Gülebagan, E. K. Dogan, H. Akkus, Comp. Condens. Matter **4**, 6 (2015).