



## L1<sub>2</sub> fazda Rh<sub>3</sub>La bileşiğinin *ab initio* çalışması

Osman Örnek\*

11.07.2016 Geliş/Received, 22.08.2016 Kabul/Accepted

doi: 10.16984/saufenbilder.44024

### ÖZ

Rh<sub>3</sub>La bileşiğinin yapısal, elastik, elektronik ve fonon özelliklerini yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmiştir. Bu bileşiğin hesaplanan örgü sabiti elde edilen veri ile uyum içindedir. Rh<sub>3</sub>La bileşiği için L1<sub>2</sub> fazda ki elastik sabitleri ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{44}$ ) enerji-strain metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Bu elastik sabitleri mekanik kararlılık şartlarını karşılıyor ve Rh<sub>3</sub>La bileşiğinin sünekliği Pugh kriterleri tarafından doğrulanmıştır. L1<sub>2</sub>-Rh<sub>3</sub>La bileşiğinin sunulan elektronik bant yapısı metalik karaktere sahip olduğunu göstermiştir. Bu bileşiği fonon özellikleri yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi kullanılarak elde edilmiştir. Son olarak, sıcaklığa karşı sabit hacimde ısı sığası yarı-harmonik yaklaşımı kullanılarak hesaplandı ve tartışıldı.

**Anahtar Kelimeler:** DFT, band yapısı, elastik sabiti, fonon

## *Ab initio* study of Rh<sub>3</sub>La compound in L1<sub>2</sub> phase

### ABSTRACT

The structural, elastic, electronic and phonon properties of Rh<sub>3</sub>La compound within density functional theory have been investigated. The calculated lattice constant for this compound is in good agreement with the available data. The elastic constants ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$ ) in L1<sub>2</sub> phase for Rh<sub>3</sub>La compound are calculated using the energy-strain method. These calculated elastic constants satisfy the mechanical stability criterion and the ductility of Rh<sub>3</sub>La is predicted by Pugh's criterion. The present electronic band structure calculations predict that the L1<sub>2</sub>-Rh<sub>3</sub>La compound has metallic characters. Phonon properties of this compound have been obtained using the density-functional perturbation theory. Finally specific heat at constant volume versus temperature is calculated and discussed using the quasi harmonic approximation.

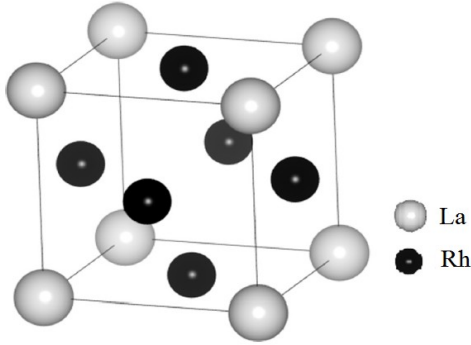
**Keywords:** DFT, band structure, elastic constant, phonon

---

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

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Rodyum bazlı intermetalik bileşikler (A<sub>3</sub>B), iyi korozyon özellikleri, termal nötronlar için düşük tesir kesitli ve potansiyel olarak yüksek sıcaklık kullanım dayanıklılığından dolayı bu bileşiklerin yapısal uygulamaları için potansiyel olarak ilgi görmektedir [1-3]. Rodyum bazlı bileşik Rh<sub>3</sub>La Pm-3m uzay grubuna ait L1<sub>2</sub> yapısı ile ikili intermetalik bir bileşiktir. Bu bileşiklerin kristal yapısını şekil 1'de göstermiştir. farklı fazlardaki Rh<sub>3</sub>La bileşiğinin mekanik özelliklerini inceleyen çok az araştırmacıdan ikisi olan Sundaeswari ve Rajagopalan ,TB-LMTO methodu kullanarak elektronik band yapısı, ısı ısıması, kohesiv enerji ve yüksek basınç özellikleri farklı iki çalışmada incelemişlerdir [4,5]. L1<sub>2</sub> yapıda Rh<sub>3</sub>La bileşiğinin fonon özellikleri henüz deneysel veya teorik yöntemin kullanarak çalışılmamıştır. Bu makalenin amacı, bulk modülü, elastik sabitleri ve bant yapısı ve fonon özellikleri gibi temel durum özelliklerini , yoğunluk - fonksiyonel teorisi (DFT) kullanarak incelemektir.



Şekil 1. L1<sub>2</sub> yapıdaki Rh<sub>3</sub>La bileşiğinin kristal yapısı (Crystal structure of Rh<sub>3</sub>La compound in the L1<sub>2</sub> structure)

## 2. YÖNTEM (METHOD)

Ab initio hesaplamaları için, Quantum- ESPRESSO paket programı [6]. kullanarak düzlem dalga pseudopotansiyel yaklaşımı ile Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [7] şemasında Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GGA) kullanıldı. Electron–ion etkileşmesi ultrasoft Vanderbilt pseudopotential [8] tarafından tanımlandı. Tek parçacık dalga fonksiyonları 40 Ry'lik bir kinetik kesme değerine kadar bir düzlem dalga setine genişletildi. Elektronik yük yoğunluğu kinetik enerji kesme 400Ry kadar değerlendirildi. Khon-Sham denklemlerinin öz uyum çözümleri Brillouin bölgesinin indirgenemez parçası içinde 60 k noktalı bir takım kümesi kullanılarak elde edilmiştir. Sekiz dinamik matris tam fonon dağılımlarını ve titreşim durum yoğunluğunu elde etmek 4×4×4 q-nokta örgüsü üzerinden hesaplandı. Brillouin bölgesindeki hesaplamalar için *k-nokta*

kümüleri 10×10×10 olarak seçildi. Fermi yüzey integrasyonu,  $\sigma=0,02$  Ry smearing parametresi kullanılarak gerçekleştirildi [9]. Keyfi dalga vektörlerindeki bu dinamik matrisler, ters Fourier dönüşümü kullanılarak değerlendirildi. Ayrıca, sabit hacimde sıcaklığa karşı ısı ısıması quasi harmonik yaklaşım (QHA) kullanılarak hesaplandı [10].

Elastik sabitler kübik simetriyi kırarak hacim-korunumlu zorlamanın bir fonksiyonu olarak toplam enerji hesaplanarak elde edilebilir. Hacim modülü  $B$ ,  $C_{44}$ , ve kayma modülü  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ , sırasıyla; hidrostatik basınç  $e = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$ , tri-axial kayma modülü  $e = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta)$  ve hacim korunumlu orthorhombic gerilim  $e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0)$ ' den hesaplanmışlardır [11]. Böylece,  $B$  aşağıdaki eşitlikten hesaplanır:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad (1)$$

Burada,  $V$  basınç uygulanmamış örgü hücresinin hacmidir,  $\Delta E$ ,  $e = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$  vektör ile uygulanan basıncın bir sonucu olarak enerji farklarıdır.  $C'$  aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C' \delta^2 + 0\delta^3 \quad (2)$$

Yukarıdaki iki ifade  $C_{11} = (3B + 4C')/3$  ve  $C_{12} = (3B - 2C')/3$  ve  $C_{44}$  aşağıdaki eşitlik tarafından verilir:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 \quad (3)$$

Elastik sabitlerinin hesaplanmasında ayrıntılar daha önceki çalışmada tanımlanmıştır [12,13]. Genel olarak sertlik, elastik veya plastik deformasyona direnç gösteren bir malzeme parametresi olarak bilinir, bu parametre hacim modülü  $B$  veya kayma modülü  $G$  dir. Bir kübik yapının kayma modülü aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (4)$$

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (CONCLUSION AND DISCUSSION)

İlk olarak, hesaplamalar Rh<sub>3</sub>La bileşiğinin L1<sub>2</sub> fazının denge örgü parametrelerini belirlemek için yapılmıştır. Toplam enerji örgü parametresinin farklı değerleri için hesaplanmış, ve denge toplam enerjinin en düşük değerine karşılık gelmektedir. İkinci adımda, bu enerji değerleri örgü parametrelerini elde etmek için Murnaghan eşitliğine [14] uygulandı. Böylece, bulk modülü ve bulk modülünün birinci dereceden basınç

türevi elde edildi ve tablo 1’de sunuldu. Elastik sabitleri bir malzemenin önemli parametrelerdir ve genellikle yapısal kararlılık hakkında değerli bilgiler vermektedir. Bir kübik sistemin üç bağımsız elastik sabiti  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{44}$  vardır. Bu elastik sabitleri ve bulk modülü kübik simetriyi kırarak, hacim korunumlu sıkıştırmanın bir fonksiyonu olarak toplam enerjinin hesaplanmasıyla bulunabilir. Bulk modülü  $B$ ,  $C_{44}$  ve kayma modülü:

$$C' = (C_{11}-C_{12})/2 \quad (5)$$

hidrostatik basınçtan hesaplanır. Sırasıyla, hidrostatik basınç  $e = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$ , üç eksenli kesme zorlaması  $e = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta)$ , ve hacim koruyucu ortorombik

gerginlik,  $e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^2 - 1, 0, 0, 0)$  [15]. L1<sub>2</sub> yapısındaki Rh<sub>3</sub>La için hesaplanan değerler,  $B$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ,  $dB/dP$  Tablo 1’de listelenmiştir. Kübik yapıdaki malzemeler için mekanik kararlılık şartlarını oluşturan Born kararlılık kriterleri ikinci derece elastik sabitler için aşağıdaki gibi verilir [16]:

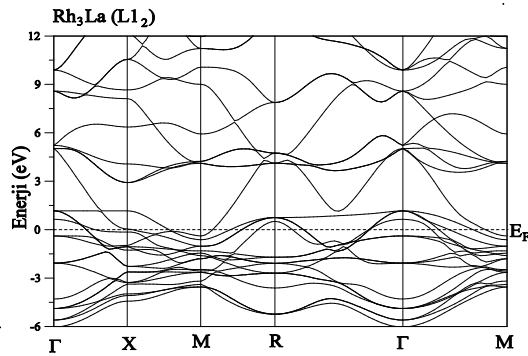
$$C_{44} > 0; C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + C_{12} > 0 \quad (6)$$

Tablo 1’de gösterilen ve hesaplanan elastik sabitleri L1<sub>2</sub> fazında bu malzemelerin mekanik kararlı olduğu görülür. Ne yazık ki, biz bu malzemenin elastik sabitleri için elde edilen verilerde herhangi bir deneysel veya teorik veri bulunamamıştır.

Tablo 1. Rh<sub>3</sub>La bileşiği için hesaplanan örgü sabiti (Å), bulk modülü (B), bulk modülünün basınç türevi (dB/dP) ve ikinci elastik sabitleri (Tüm birimler GPa) ( Calculated lattice constant (in Å), bulk modulus derivative of the bulk modulus and second elastic constants (all GPa) for Rh<sub>3</sub>La)

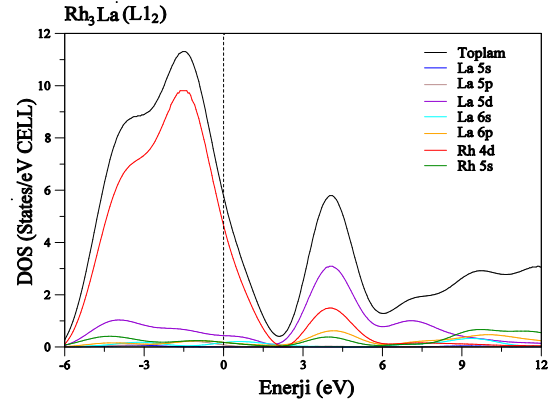
Bileşik	Referans	$a$	$B$	$dB/dP$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G$	$B/G$
Rh <sub>3</sub> La	Bu çalışma	3.945	252.843	4.18	505.548	126.422	101	227.449	1.112
	Teori [18]	4.107							

Şekil 2’de Brillouin bölgesinin Rh<sub>3</sub>La bileşiği için yüksek simetri yönlerinde denge örgü parametrelerinde hesaplanan elektronik band yapısı verilmiştir, Fermi enerjisinin düzeyi sıfır olarak ( $E_F=0$ ) gösterilmiştir. Bant yapıları geliştirilmiş eğim yaklaşım içinde, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplandı. Bu malzeme için, Fermi seviyesi önemli ölçüde valans ve iletim bandlarının üst üste binmesinden dolayı, hesaplanan elektronik yapının açıkça metalik doğasını ortaya çıkarmıştır (Şekil.2).



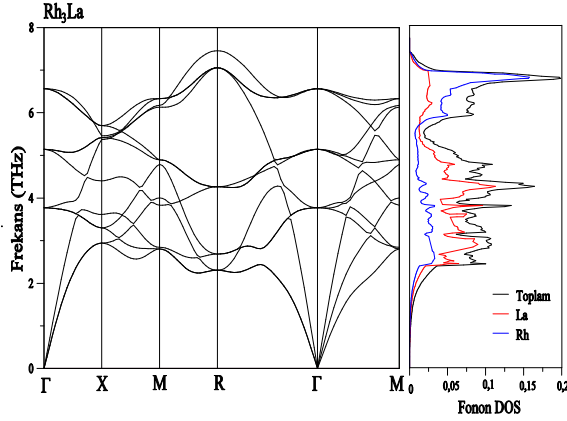
Şekil 2. L1<sub>2</sub> fazında Rh<sub>3</sub>La bileşiğinin elektronik band yapısı (the electronic band structure of Rh<sub>3</sub>La in the L1<sub>2</sub> phase)

Rh<sub>3</sub>La bileşiği için şekil 3’de görüleceği üzere, Fermi seviyesindeki durum yoğunluğuna başlıca katkı Rh-4d durumlarından gelmektedir. Yine Şekil 3’te görülen, 2 eV civarında bir poseudogap vardır. Rh<sub>3</sub>La için hesaplanan elektronik bant grafiği daha önceden hesaplanan aynı gruptaki Ir<sub>3</sub>Ta ve Rh<sub>3</sub>Ta bileşiklerinin ilgili çalışması ile uyum içerisindedir [17].



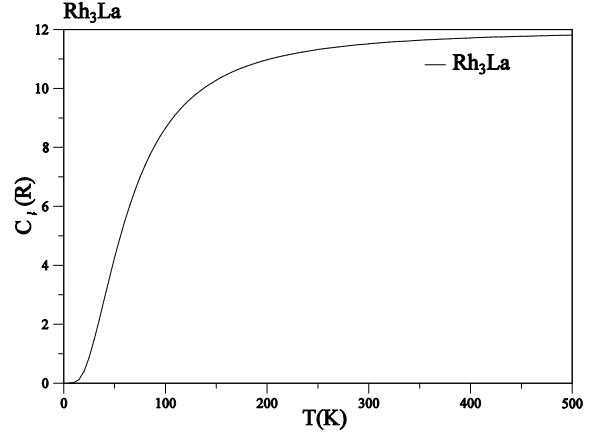
Şekil 3. L1<sub>2</sub> fazında Rh<sub>3</sub>La bileşiği için toplam ve kısmi durum yoğunlukları(DOS) ( the total and partial density of states (DOS) of Rh<sub>3</sub>La in the L1<sub>2</sub> phase)

Şekil 4’te Rh<sub>3</sub>La bileşiği için yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri ve toplam durum yoğunluğu gösterilmiştir.



Şekil 4. Brillouin bölgesinde hesaplanan yüksek simetri çizgisinde fonon dispersiyon eğrileri ve Rh<sub>3</sub>La bileşiğinin fonon yoğunlukları (Calculated phonon dispersion curves and phonon densities of states of Rh<sub>3</sub>La along several lines of high symmetry in the Brillouin zone)

L1<sub>2</sub> fazında A<sub>3</sub>B bileşiklerinin ilkel hücresinde dört atom ve toplam 12 fonon dalı mevcuttur. Bunların üçü akustik ve dokuzuda optik moddur. Enine optik (TO) ve boyuna akustik (LA) fonon modları önemli ölçüde üst üste bindiği için fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğunda boşluk yoktur. Rh<sub>3</sub>La için, Brillouin bölge merkezi fonon modları (Γ noktası) sırasıyla, 3.810, 5.253 ve 6.573 THz olarak bulunmuştur. Tüm fonon frekansları sanal (imaginer) olmadığından dolayı bu bileşik dinamik olarak kararlıdır. Bu materyalin fonon dispersiyon eğrileri için elde edilen verilerde herhangi bir teorik veya deneysel veriye ulaşılammıştır. Böylelikle, L1<sub>2</sub> fazdaki Rh<sub>3</sub>La için aynı bileşik ailesinde olan ScRh<sub>3</sub> [12] ve Y<sub>3</sub>Al [19] bileşiklerinin fonon özellikleriyle benzer eğilimde oldukları görülmektedir. L1<sub>2</sub> fazında Rh<sub>3</sub>La bileşiğinin sıcaklığa bağlı sabit hacimli ısı sığası C<sub>v</sub>, hesaplanan fonon dispersiyon ilişkilerine dayalı yarı-harmonik yaklaşım içinde belirlenir ve şekil 5'te gösterilmiştir ki düşük sıcaklıktan sıcaklık artışıyla C<sub>v</sub> hızlı bir şekilde artar. Bu bileşik için, artan sıcaklık ile birlikte, klasik asimptotik Dulong-Petit sınırına yaklaşır, bu değer 12R'dir [20]. Bu durumda R mükemmel bir gaz sabiti olmak üzere (R = 8.3145 Jmol<sup>-1</sup>) dir. Ne yazık ki, literatürde C<sub>v</sub>'nin hesaplanan sonuçlarını karşılaştırıp test için hiç bir veri bulunmamaktadır.



Şekil 5. L1<sub>2</sub> fazında Rh<sub>3</sub>La bileşiği için sıcaklığa karşı sabit hacimde hesaplanan ısı sığası (Calculated specific heat capacity at constant volume versus temperature for the Rh<sub>3</sub>La compound in the L1<sub>2</sub> phase)

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSION)

Bu çalışmada, Rh<sub>3</sub>La bileşiğinin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (DFT) geliştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) içinde *ab initio* pseudopotansiyel yöntemle kullanılarak incelenmiştir. Rh<sub>3</sub>La bileşiğinin denge örgü sabitleri ve Bulk modülü mevcut literatürde daha önce yapılmış bir çalışma olmamasından dolayı karşılaştırılmamıştır. Hesaplanan elastik sabitlerinin analizi sonucunda; malzemenin mekanik kararlı olduğu bulunmuştur. Rh<sub>3</sub>La için elektronik hesaplamalarından L1<sub>2</sub> yapısı için metalik bir karakter gösterir. L1<sub>2</sub> yapıda fonon frekansları hesaplanmış, tüm hesaplanan fonon frekansları pozitif değerdedir. Böylece bu yapıda Rh<sub>3</sub>La bileşiği dinamik olarak kararlıdır. Sabit hacimli ısı sığası sıcaklığa bağlı yarı-harmonik bir yaklaşım kullanılarak fonon spektrumdan elde edilmiştir.

#### KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] E.M. Schulson, "The tensile and corrosion behavior of ordered Zr<sub>3</sub>Al-based alloys", Journal of Nuclear Materials, 50 (2), 127-138, 1974.
- [2] A. Laik, K. Bhanumurthy, G.B. Kale, "Correlation factors in β-Zr(Al) phase", J. Alloys Compd. 372(1-2), 176-179, 2004.
- [3] R. Tewari, G.K. Dey, S. Banerjee, N. Prabhu, "Microstructural Evolution in Zr<sub>3</sub>Al-Based Alloys during Various Long-Time Annealing Treatments", Metall. Mater. Trans. A, 37(1), 49-58, 2006.
- [4] M. Sundareswari and M. Rajagopalan "Band structure and high pressure study of Rh<sub>3</sub>Sc,

- Rh<sub>3</sub>Y and Rh<sub>3</sub>La”, Eur. Phys. J. B, 49(1) 67–75, 2006.
- [5] M.Sundareswari and M.Rajagopalan,” Electronic topological transition and phase transition in rhodium and iridium based inter metallic compounds”,Physica B, 403(17), 2530–2541,2008.
- [6] P. Giannozzi,S. Baroni,N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, GL. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli,S.Fabris, G. Fratesi,R. Gebauer,U. Gerstmann,C. Gougoussis,A. Kokalj,M. Lazzeri,L. Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto,C. Sbraccia,S. Scandolo,G. Sclauzero,A.P. Seitsonen, A. Smogunov,P.Umari,andR.M.Wentzcovitch,”Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials”, Journal of Physics: Condensed Matter, 21(39), 395502-19, 2009.
- [7] P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, Phys. Rev.Lett.,77(18), 3865-3868,1996.
- [8] D. Vanderbilt, “Soft self consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, Phys. Rev.B, 41(11),7892-7895, 1990.
- [9] M. Methfessel and A.T. Paxton, “High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals” Phys. Rev. B,40(6),3616-3621,1989.
- [10] S.Baroni, P. Giannozzi, E.Isaev, “Density-Functional Perturbation Theory for Quasi-Harmonic Calculations”, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 71, 39-57, 2010.
- [11] Wang, S.Q. ve Ye, H.Q., “First-principles study on elastic properties and phase stability of III–V compounds”, Physica Status Solidi (B), 240 (1), 45–54, 2003.
- [12] Arıkan, N., İyigör, A., Candan, A., Uğur, Ş., Charifi, Z., Baaziz, H., Uğur, G., “Structural, elastic, electronic and phonon properties of scandium-based compounds ScX<sub>3</sub> (X = Ir, Pd, Pt and Rh): An ab initio study”, Computational Materials Science, (79) 703-709, 2013.
- [13] Uğur, Ş., İyigör, A., Charifi, Z., Baaziz, H. and Ellialtıoğlu, M.R., “Structural, electronic and vibrational properties of ordered intermetallic alloys CoZ (Z = Al, Be, Sc and Zr) from first-principles total-energy calculations”, Philosophical Magazine, 93 (24), 3260-3277, 2013.
- [14] F.D. Murnaghan, “The compressibility of media under extreme pressures”,Proc. Natl. Acad. Sci.,30(1),244-247,1944.
- [15] S.Q. Wang, H.Q. Ye,“First-principles study on elastic properties and phase stability of III–V compounds”, Phys. Stat. Sol., (b) 240(1),45-54,2003.
- [16] M. Born, K. Huang, “Dynamical Theory of Crystal Lattices”, American Journal of Physics, 23,454,1955.
- [17] N. Arıkan, O. Örnek, Ş. Uğur and G. Uğur, “Structural, elastic, electronic, phonon and thermal properties of Ir<sub>3</sub>Ta and Rh<sub>3</sub>Ta alloys”, Philosophical Magazine Letters, 95 (7) 392–400, 2015.
- [18] J.E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol, B. Meredig, C. Wolverton,”Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: the open quantum materials database (OQMD)”, The Minerals, Metals & Materials Society,65(11), 1501-1509,2013.
- [19] N. Arıkan, M. Ersen, H. Y. Ocak, A. İyigör, A. Candan, Ş Uğur, G. Uğur, R. Khenata, D. Varshney, “Ab initio study of phonon dispersion and elastic properties of L1<sub>2</sub> intermetallics Ti<sub>3</sub>Al and Y<sub>3</sub>Al” Modern Physics Letters B, 27 (30), 1350224, 2013.
- [20] A. T. Petit and P. L. Dulong, “Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur”, Ann. Chim. Phys.,10, 395-413 ,1819.