

B2 fazda intermetalik RuTi alaşımının elektronik, elastik ve fonon özelliklerinin incelenmesi

Osman ÖRNEK^{1*}

¹ Ahi Evran Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kırşehir

Makale Gönderme Tarihi: 14.04.2017

Makale Kabul Tarihi: 30.05.2017

Öz

Bu çalışmada, B2 (CsCl) fazında RuTi alaşımının yapısal, elastik, elektronik, termodinamik ve fonon özellikleri genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı içinde ilk-prensip hesaplamaları kullanarak incelenmiştir. RuTi alaşımının örgü sabiti, statik bulk modülü, bulk modülünün basınç türevi ve elastik sabitleri belirlenmiştir.

B2 fazındaki RuTi alaşımının kırılma ve süneklik özellikleri Poisson sigma oranı kriteri ve Pugh kriteriyle değerlendirilmiştir. B2 yapısındaki RuTi alaşımının B/G değeri 1.977 'dir. Bu kriterlere göre RuTi alaşımının sünek bir malzeme olduğu söylenebilir.

RuTi alaşımının elektronik yapısı ve fonon frekans eğrileri elde edildi. Bu sistemlerin Fermi seviyesinin durumu hesaplandı ve tartışıldı. RuTi alaşımının elektronik bant yapısı, toplam elektronik ve kısmi durum yoğunlukları hesaplandı ve eldeki mevcut verilerle karşılaştırılarak analiz edildi. Fermi enerjisi (E_F) civarındaki durum yoğunluğuna, d-elektronlarının katkısı incelenerek ayrıntılı olarak tartışılmıştır. RuTi alaşımının kısmi durum yoğunluğu ve bant yapısı hesaplandı ve analiz edildi. Durum yoğunluğu ve bant yapısından, B2 fazında bu alaşımın metalik karakter gösterdiği belirlenmiştir.

B2 fazındaki RuTi alaşımının sabit hacimde özgül ısı kapasitesi gibi bazı termodinamik özelliklerini hesaplamak ve tahmin etmek için fonon durum yoğunluğu ve quasi-harmonik yaklaşımlar kullanılmıştır. Bu çalışmada, Fonon dağılım eğrileri ve bunlara karşılık gelen toplam ve öngörülen yoğunlukları, yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi çerçevesinde ilk kez hesaplanmıştır. Sabit hacimde RuTi alaşımı için özgül ısı kapasitesi (Cv) hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: DFT; Elastik sabiti; Elektronik ve Bant yapısı; Fonon

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Osman ÖRNEK. osmanornek@ahievran.edu.tr; Tel: (386) 286 38 18

Giriş

Rutenyum (Ru), platin grubu metallerinin en reaktif elementi olarak kabul edilir. Kimyasal ve elektronik endüstrisi uygulamaları için alaşım maddesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Loferski, 2010). Pratik uygulamalar için en önemli özelliği, mükemmel bir katalitik aktivitede olmasıdır (Hartley, 1991). Özellikle yüksek korozyon direncine, iyi süneklige, yüksek gerilme mukavemetine ve termal kararlılığa sahip olan RuTi, 'd' geçiş intermetalik alaşımıdır.

Ru-Ti sisteminin faz ilişkileri ve termodinamik tanımını (Gao vd., 2009) tarafından incelenmiştir. Ru-Ti sistem faz diyagramlarını (Eremenko ve Shtepa, 1973; Boriskina ve Kornilov, 1976; Raub ve Roeschel, 1963) tarafından detaylıca çalışmıştır. B2 safhasındaki RuTi intermetalik karışımının yapısal, elastik ve elektronik özellikleri, (Jain vd., 2016) tarafından WIEN2k kodunda gerçekleştirilen FP-LAPW yönteminin uygulanmasıyla incelendi. (Jahnatek vd., 2011) 28 geçiş metali içeren rutenyum ikili sistemler üzerinde bir çalışma yaptı.

Bu çalışma, B2 fazındaki RuTi alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin (Yoğunluk fonksiyon Teorsisi) DFT kullanılarak incelenmesine odaklanmaktadır. Titreşim özellikleri, örgü dinamiğinin doğasının mikroskobik düzeyde anlaşılması için gereklidir. Fonon spektrumunu, termodinamik kararlılık, faz geçişi, termal ve taşıma özellikleri gibi çeşitli materyal özelliklerinin tanımlanmasında önemli bir işleve sahiptir.

Bu alaşımın Elektronik yapısı, düzlem dalga pösdöpotansiyel metot uygulamasından, genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) kullanılarak elde edildi. Quasi-harmonik (doğrusal-tepki) yaklaşımı, genişletilmiş malzemelerin titreşim özelliklerini hesaplamak için kullanılır. RuTi alaşımının fonon dağılım eğrilerini ve fonon durum yoğunluğu (PDOS) hesaplamak için lineer-tepki yaklaşımı kullanıldı.

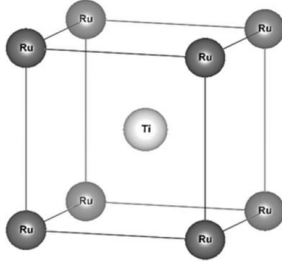
Materyal ve Yöntem

Tüm gerçekleştirilen hesaplamalar için Quantum-ESPRESSO paket programı (Baroni vd., 2016) kullanıldı. Yoğunluk fonksiyonel teori ve düzlem-dalga temel seti, bu programın ana yapı unsurlarıdır. Elektronik değişim korelasyon potansiyeli Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) şemasını kullanarak Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımıyla (GGA) hesaplanmıştır (Perdew vd., 1996). Elektron-iyon etkileşimini Ultrasoft Vanderbilt pösdöpotansiyel (Vanderbilt, 1990) tarafından temsil edildi. Dalga fonksiyonları 40 Ry'e kadar kinetik enerjileri olan düzlem dalgalarına genişletildi. Elektronik yük yoğunluğu 400 Ry'lik kinetik enerji kesme enerjisine kadar değerlendirildi. Brillouin-zone entegrasyonları 10x10x10 k-nokta mesh kullanılarak gerçekleştirildi. Fermi yüzeyine kadar olan entegrasyon, smearing tekniği kullanılarak (Methfesse ve Paxton, 1989) smearing parametresi 0.02 Ry ile gerçekleştirildi. Örgü-dinamik özellikler, Kohn-Sham denklemlerinin kendinden tutarlı çözümleri yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (Baroni ve Giannozzi, 1987; Baroni vd., 2001) çerçevesinde hesaplandı. Tam fonon spektrumlarını ve durum yoğunluğunu elde etmek için sekiz adet dinamik matris 4x4x4 q-nokta örgü üzerinde hesaplandı. Rasgele dalga vektörlerindeki dinamik matrisler, bu örgü üzerinde bir Fourier dönüşümüyle değerlendirildi.

Hacim Modülü (B), bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılmasıyla malzemenin hacminde meydana gelecek değişime karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Kayma Modülü (G), bir malzemenin sertliği, onun yüzeyi üzerine başka bir malzemenin gerginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Elastik sabitler, kübik simettriye kran hacim koruma zorlamalarının bir fonksiyonu olarak toplam enerjii kullanarak hesaplanabilir. Hacim modülü B , C_{44} ve $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ sırasıyla, hidrostatik basıncından, $e = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$, üç eksenel kayma zoru $e = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta)$ ve hacim korunumlu ortorombik zordan $e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0)$ (Wang ve Ye, 2003) elde edilmişlerdir.

Bulgular

Bu çalışmada, İkili intermetalik RuTi alaşımı B2 (CsCl) fazında incelenmiştir. İki atom arasındaki koordinatlar $\tau_{Ru}=(0, 0, 0)$ ve $\tau_{Ti}=(0.5, 0.5, 0.5)$ 'tir. B2 Yapıdaki RuTi alaşımının Kristal yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. B2 Yapıdaki RuTi alaşımının Kristal yapısı

RuTi'nin temel durum özellikleri, hesaplanan toplam enerjileri kullanılarak incelenmiştir. Hesaplanan toplam enerjiler denge örgü sabiti ve diğer yapısal özelliklerin elde edilmesi için Murnaghan denklemine (Murnaghan, 1994) uygulanmasıyla elde edilmiştir.

RuTi alaşımı için alınan a_0 , B ve $B' = dB/dP$ değerleri mevcut teorik ve deneysel verilerle birlikte Tablo1'de sunulmuştur. Esneklik uygulanan bir dış zorlanmaya karşı malzemenin gösterdiği tepkinin ölçüsü elastik sabitleri tanımlanır ve malzemenin sertliğini, mekaniksel kararlılığını gösterir. Bir kübik kristalin elastik özellikleri üç bağımsız elastik sabit, yani C_{11} , C_{12} ve C_{44} tarafından tam olarak tanımlanır. Kübik kristallerin mekanik kararlılığı, elastik sabitleri için çok iyi sonuç veren Born kararlılık kriterlerini karşılaması gerekir (Born ve Huang, 1954):

$$C_{44} > 0; C_{11}-C_{12} > 0, C_{11}+C_{12} > 0 \text{ ve } B > 0 \quad (1)$$

Tablo 1. B2 fazdaki RuTi alaşımının hesaplanan a_0 :örgü sabiti (Å), B:hacim modülü (GPa), dB/dP:hacim modülünün basın türevi, C_{ij} :elastik sabitleri (GPa) ve B/G:hacim modülü/kayma modülü.

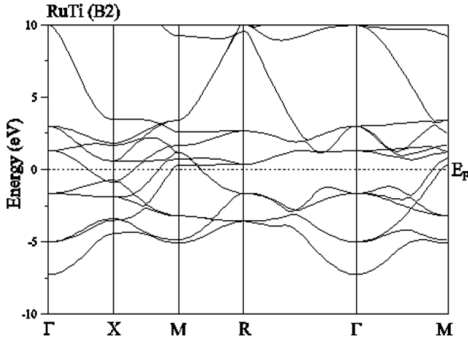
Materyal	Referanslar	a_0 (Å)	dB/dP	B	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	B/G
RuTi	Mevcut Çalışma	3.076	4.23	231.255	453.482	129.14	92.838	116.971	1.977
	VASP (Loferski, 2010)	3.598	-						
	LMTO (Gao vd., 2009)	3.510							
	VASP (Hartley, 1991)	3.514							
	EXP.(Baroni vd., 2016)	3.550							

Hesaplanan elastik sabitleri, Born kararlılık kriterlerine göre uyum içerisindedir. RuTi alaşımının elastik sabitlerinin deneysel değerleri eldeki literatürde mevcut değildir. RuTi alaşımının kırılma ve süneklik özellikleri B/G hesaplanarak araştırılmıştır. Kırılma veya sünekliği ayıran kritik değer 1.75 civarındadır.

Pugh (Pugh, 1954) kriterine göre, B/G değeri 1.75' den küçükse, malzemenin kırılma özellik gösterdiği ortaya çıkar; aksi takdirde, malzeme sünek bir doğaya sahiptir denebilir. B2 yapısındaki RuTi alaşımının B/G değeri 1.977'

dir. Bu ampirik yasaya göre, RuTi alaşımı sünek bir malzemedir.

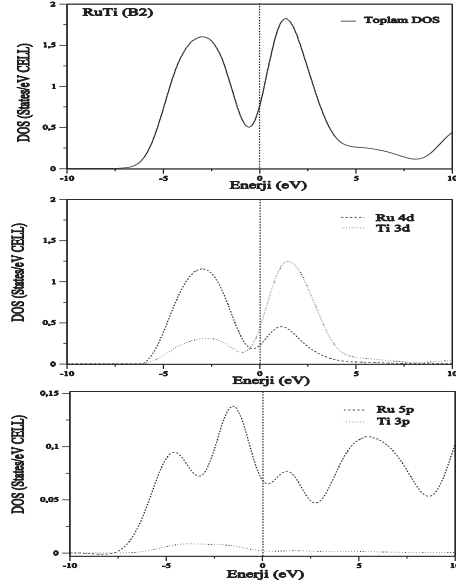
RuTi' nin B2 fazının bant yapıları ve ayrıca basit kübik Brillouin-bölgesindeki (BZ) yüksek simetri yönleri, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) kullanılarak hesaplanmıştır, $E_F = 0$ 'ın alındığı Şekil 2'de gösterilmiştir. Bir malzemenin elektronik durumunu tanımlamak için kullanılan parametrelerden biri, durum yoğunluğudur (DOS). Bir enerji bandındaki durum yoğunluğu, belirli bir enerji aralığında elektronlar tarafından işgal edilebilecek durumların sayısını verir.



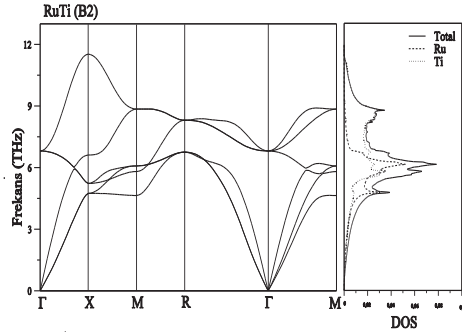
Şekil 2. RuTi alaşımının B2 fazdaki hesaplanan bazı yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı

RuTi alaşımının bant profilleri daha önceki çalışmalarla iyi bir uyum içindedir (Jain vd., 2014). Bu durum, Şekil 2'de gösterildiği gibi Fermi seviyesinde sınırlı bir (DOS) durum yoğunluğu değeriyle sonuçlanan ve çeşitli yönlerde Fermi seviyesini kesen bantlardan dolayı normal metalik davranışı gösterir.

Bu alaşım için bant karakterleri Şekil 3' deki toplam durum yoğunluğu ve kısmi durum yoğunlukları (DOS) hesaplanarak elde edilmiştir. Fermi seviyesinde ve toplam durum yoğunluğunda (DOS) $0.746 \frac{\text{durum}}{\text{eV Hücre}}$ bir değer ile bir band aralığı olmadığı görülmektedir. Sonuçta, durum yoğunluğunun Fermi düzeyinde başlıca katkılarının RuTi için Ti 3d ve Ru 4d durumlarından kaynaklandığı görülmektedir. RuTi için Hesaplanan RuTi alaşımının toplam durum yoğunluğundan, Fermi seviyesinin altında bir pik bulunduğu görülür. Bu pik -3.7 eV civarında ve baskın olarak Ru 4d durumundan kaynaklanmaktadır. Buna ek olarak, bu alaşım için Fermi seviyesinin üzerinde bir pik vardır. Bu pik ise başlıca Ti 3d durumları katkı sağlar. B2 fazındaki RuTi alaşımının Tam fonon dağılım eğrilerinin deneysel veya teorik verileri eldeki literatürde mevcut değildir. RuTi alaşımı için hesaplanan fonon dağılım eğrisi ve durum yoğunluğu Şekil 4'te gösterilmektedir.



Şekil 3. RuTi alaşımının B2 fazdaki hesaplanan toplam ve parçalı durum yoğunluğu

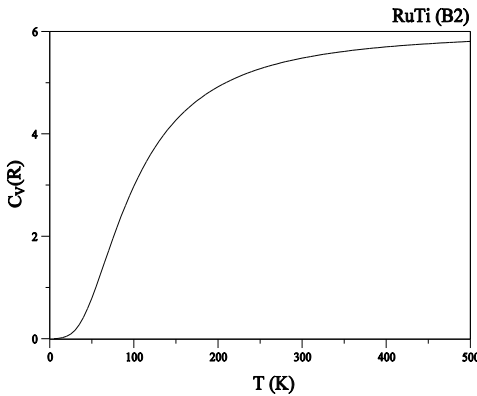


Şekil 4. RuTi alaşımının B2 fazda hesaplanan tam fonon dağılım eğrileri ve parçalı durum yoğunluğu.

RuTi alaşımının ilkel hücresinde toplam 6 atom içerdiğinden, bunların üçü akustik, üçüde optik moddur. Şekil 4'teki akustik ve optik fonon dalları arasında boşluk yoktur, çünkü enine optik (TO) ve boyuna akustik (LA) fonon dalları arasında bir üst üste binme vardır.

B2 fazındaki fonon durum yoğunluğunun düşük frekans bölgesine çoğunlukla daha ağır Ru atomlarının katkısından oluşurken, daha hafif Ti atomlarının katkısı ise 7 THz' in üzerindeki yüksek frekans bölgesinde görülür.

Bu alaşımın fonon hesaplamaları, aynı uzay grubu ve aynı faz yapısına ait olan ScRh, ScRu, AlSc, MoNb ve ZrRu (Arıkan ve Uğur, 2010; Uğur vd., 2010; Bayhan vd., 2010; Arıkan ve Bayhan, 2011) alaşımların önceki çalışmalarıyla iyi bir şekilde uyumludur.



Şekil 5. RuTi alaşımının B2 fazdaki hesaplanan farklı sıcaklık, sabit hacim özgül ısı sığası eğrisi.

Bir malzemenin ısı kapasitesi, birim kütesinin sıcaklığını birim derece arttırmak için gerekli olan ısı enerjisi miktardır. Özgül ısı kapasitesi maddenin ayırt edici özelliklerinden biridir. Özgül ısı maddenin bulunduğu fiziksel hal, basınç ve sıcaklığa göre değişebilir. RuTi'nin (B2) sabit hacimdeki özgül ısı kapasitesi, şekil 5'te sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Yüksek sıcaklıktaki RuTi alaşımı için hesaplanan özgül ısı kapasitesi, 250 K'in üzerindeki sıcaklıklarda doyum değerine ulaşmıştır. Bu sebeple; Hesaplanan RuTi'nin (B2) özgül ısı kapasitesi, Dulong-Petit limiti (Petit ve Dulong, 1819) ile oldukça uyumludur.

Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmanın temel amacı, B2 fazında RuTi alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerini incelemektir. Psödöpotansiyel metot, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımıyla (GGA) kullanılmıştır. RuTi örgü sabitleri, basınç modülü ve elastik sabitler hesaplandı ve mevcut eldeki literatür ile karşılaştırıldı. Bu bileşik için Pugh kriterlerine göre yapılan hesaplamalarda; sünek bir malzeme olduğu ortaya çıkmıştır. Hesaplanan elektronik bant yapısı, RuTi alaşımının metalik bir yapıya sahip olduğunu açıkça göstermektedir. RuTi'nin elektronik bant yapısından Fermi seviyesine ana katkının Ru 4d ve Ti 3d durumlarından kaynaklandığı gözlenmiştir. B2 fazındaki fonon dağılım eğrileri ve durum yoğunluğu, yoğunluk fonksiyon pertürbasyon teorisi kullanılarak hesaplandı. Ru ve Ti atomları arasındaki çok az kütle farkından dolayı, fonon spektrumundaki akustik ve optik dallar arasında herhangi bir boşluk mevcut değildir. Son olarak, B2 fazdaki RuTi alaşımının sabit hacimdeki özgül ısı kapasitesi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplandı. RuTi alaşımının ısı sığası değeri 250 K'in üzerindeki sıcaklıklarda doyum değerine ulaştığı gözlemlendi.

Kaynaklar

- Arıkan, N., Uğur, Ş., (2010). Electronic and phonon properties of Sc-TM (TM = Ag, Cu, Pd, Rh, Ru) compounds, Computational Materials Science, **47**, 668-671.
- Arıkan, N., Bayhan, Ü., (2011). Ab initio calculation of structural, electronic and phonon properties of ZrRu and ZrZn in B2 phase, Physica B., **406**, 3234-3237.
- Bayhan, Ü., Arıkan, N., Uğur, Ş., Uğur, G., Çivi, M., (2010). Structural, electronic and phonon properties of MoTa and MoNb: a density functional investigation, Physica Scripta, **82**, 015601-015604.
- Baroni, S., Giannozzi P., Testa, A., (1987). Green's-Function Approach to Linear Response in Solids, Phys. Rev. Lett., **58**, 1861-1864.

- Baroni, S., Gironcoli, S. D., Corso, A. D., Giannozzi, P., (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 515-562.
- Baroni, S., Corso, A.D., Gironcoli, S. D., Giannozzi, P., Cavazzoni, C., Ballabio, G., Scandolo, S., Chiarotti, G., Focher, P., Pasquarello, A., Laasonen, K., Trave, A., Car, R., Marzari, N., Kokalj, A. <<http://www.quantum-espresso.org>>, (20.10.2016).
- Boriskina, N.G., Kornilov, I.I., (1976). Equi Diagram. *Meta Phases. Izv. Akad. Nauk SSSR Met*, **2**, 162-165
- Born, M., Huang, K., (1954). *Elasticity and stability, Dynamical Theory of Crystal Lattices*, 142, Clarendon, Oxford.
- Eremenko, V.N., Shtepa, T.D., Khoruzhaya, V.T., (1973). Ti--Ru phase diagram. *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.*, **2**, 204-206.
- Gao, Y., Guo, C., Li, C., Cui, S., Du, Z., (2009). Thermodynamic modeling of the Ru–Ti system, *Journal of Alloys and Compounds*, **479**, 148-151.
- Hartley, F.R, (1991). The occurrence, extraction, properties and uses of the platinum group metals, in the chemistry of the platinum group metals, recent developments, **35**, *Elsevier Science*, Amsterdam.
- Jahnatek, M., Levy, O., Hart, G. L. W., Nelson, L. J., Chepulskaa, R. V., Xue, J., Curtarolo, S., (2011). Ordered phases in ruthenium binary alloys from high-throughput first-principles calculations, *Physical Review B*, **84**, 214110-214118.
- Jain, E., Pagare, G., Chouhan, S. S., Sanyal, S. P., (2014). Electronic structure, phase stability and elastic properties of ruthenium based four intermetallic compounds: Ab-initio study, *Intermetallics*, **54**, 79-85.
- Loferski, P.J., (2010). *Minerals year book, Platinum Group-Metals*, 8, *Geological Survey*, Washington DC, USA.
- Methfessel, M., Paxton, A.T., (1989). High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*, **40**, 3616-3621.
- Murnaghan, F. D., (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Aca Sci.*, **30**, 244-247.
- Perdew, P., Burke, K., Ernzerhof, M., (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868.
- ugh, S.F., (1954). XCII. Relation 8 between the Elastic Moduli and the Plastic Properties of Polycrystalline Pure Metals, *Philos. Mag.*, **45**, 823-843.
- Raub, E., Roeschel, E., (1963). The alloys of Ruthenium with Titanium and Zirconium, *Z. Metallkd.*, **54**, 455-459.
- Uğur, Ş., Arıkan, N., Soyalp, F., Uğur, G., (2010). Phonon and elastic properties of AlSc and MgSc from first-principles calculations, *Computational Materials Science*, **48**, 866-870.
- Vanderbilt, D., (1990). Soft self consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892-7895.
- Wang, S.Q., Ye, H.Q., (2003). First-principles study on elastic properties and phase stability of III–V compounds, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **240**, 45-54.

Investigation of electronic, elastic and phonon properties of B2-phase intermetallic RuTi alloy

Extended abstract

The basis of density function theory (DFT) is the work done by Thomas and Fermi in 1927. Density function theory (DFT), which can calculate electronic structures of atoms, molecules and solids; Is a successful theory that is widely used both in solid-state physics and material science and is compatible with experimental results. This success of the density function theory is based on the fact that the methods are based on the first principles and aims to explain the properties of the materials by taking advantage of the basic quantum mechanics laws.

One of the basic quantities used to describe the electronic state of a material is the electronic state density (DOS). The state density for electrons in an energy band gives the number of states that can be occupied by electrons at a given energy interval.

Elasticity defines the elastic constant which is the measure of the response of the crystal to an external force applied and plays a very important role when it is desired to investigate the rigidity, mechanical stability of the material, and the bond strengths between the nearest neighbor atoms of the constituent atoms.

The Volume Module(B) is an important feature that represents the theoretical and experimental rigidity of a material (especially cubic crystals). It is defined as a measure of the energy required to resist a change in the volume of a material by compression of a material under hydrostatic pressure, or to produce a deformation. The Shear Module(G) is the most important parameter that determines the hardness of a material and is a measure of resistance of a material to its surface against the strain of another material.

In this work, structural, elastic, electronic, thermodynamic and phonon properties of RuTi alloy in B2 (CsCl) phase were investigated by employing first-principles calculations in the generalized gradient approach.

The lattice constant, the static bulk modulus, the pressure derivative and the elastic constants of the bulk modulus of the RuTi alloy were found.

The brittleness and ductility properties of the RuTi alloy at the B2 phase were evaluated by the Poisson sigma ratio criterion and the Pugh criterion. The B / G value of the RuTi alloy in the B2 structure is 1.977. According to these criteria, it can be said that the RuTi alloy is a ductile material.

The electronic structure of the RuTi alloy and the phonon frequency curves were gathered. The position of Fermi level of these systems was calculated and discussed. The electronic band structure, total electronic and partial state densities of the RuTi alloy were calculated and analyzed based on the comparison of the current available data.

The density of states around the Fermi energy (EF) has been argued elaborately by examining the contribution of the d-electrons. It was determined from the density of the state and band structure that this alloy showed metallic character in the B2 phase.

Phonon distribution curves and their corresponding total and predicted intensities are calculated for the first time in the context of density functional perturbation theory. In this work, Phonon density states and quasi-harmonic approximations were used to estimate and some thermodynamic properties, such as the specific heat capacity of the RuTi alloy in the B2 phase at constant volume.

A linear-response approach was used to calculate the full phonon spectrum and state density. The specific heat capacity (Cv) for the RuTi alloy in the fixed volume was calculated.

Keywords: DFT, elastic constants, Elektronik band structure, phonon

mühendislik dergisi

