

NADİR TOPRAK ARSENATLARI $DyAsO_4$ VE $TbAsO_4$ KRİSTALLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİYLE İNCELENMESİ

Rana Eda BİÇER

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Van Türkiye
redabicer@gmail.com

Harun AKKUŞ

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Van Türkiye
physicisthakkus@gmail.com

ÖZET

$DyAsO_4$ ve $TbAsO_4$ nadir toprak arsenatları ailesinden ferroelektrik özellik gösteren bileşiklerdendir. Bu çalışmada $DyAsO_4$ ve $TbAsO_4$ 'ün bazı fiziksel özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisiyle incelenmiştir. Öncelikle bu bileşiklerin yapısal optimizasyonu için Brillouin bölgesindeki optimal k noktalarının sayısı ve kesme enerjisi değerleri hesaplandı. Daha sonra kristal yapı için optimize edilmiş örgü parametreleri hesaplandı. Optimal birim hücre parametreleri kullanılarak elektronik yapı ve elektronik durum yoğunlukları hesaplandı. Son olarak lineer dielektrik tensörün reel ve sanal bileşenleri ve kırılma indisi, enerji kayıp fonksiyonu, etkin dielektrik sabit, soğurma, sönüm katsayısı gibi optik bileşenler hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Disprozyum arsenat, Terbiyum arsenat, Elektriksel özellikler, Optik özellikler, Yapısal özellikler

ABSTRACT

$DyAsO_4$ and $TbAsO_4$ belong to the family of rare earth arsenates and exhibit ferroelectric property. In this study, some physical properties of $DyAsO_4$ and $TbAsO_4$ crystals have been investigated using the density functional theory. First, for the crystal structure optimization of these crystals, the optimal number of k-points in the Brillouin zone and the value of cutoff energy have been computed. Then, the optimized lattice parameters were computed for the crystal structures. The electronic structure and the electronic density of states were calculated using the optimal lattice parameters. Finally, the real and imaginary parts of components of the linear dielectric tensor and some optical constants of the crystals, such as refractive index, loss function, effective dielectric constant, and absorption and extinction coefficients have been computed.

Keywords: Dysprosium arsenate, Terbium arsenate, Electronic properties, Optical properties, Structural properties,

GİRİŞ

Nadir toprak elementleri güneş enerjisi panelleri, elektrikli taşıt, rüzgar türbinleri gibi bir çok temiz enerji teknolojisi ürünün yapımında ayrıca ilaç ve tıbbi cihaz endüstrisi, savunma sistemleri ve telekomünikasyonu da kapsayacak şekilde geniş bir teknolojik alanda kullanılmaktadır. Nadir toprak elementlerin az miktar kullanımı, ürünün kalitesini önemli ölçüde artırmaktadır. Yüksek teknoloji ürünlerinde de kullanım miktarı az olmaktadır. Ancak birim performans etkisi kritik düzeydedir. Renkli ekranlarda, mikrofonlarda cep telefonu devreleri ve ünitelerinin küçük ve fonksiyonel olmasında önemli yer almaktadır. Yaşam koşullarındaki değişmelerle birlikte nadir toprak elementlerine olan talebin artacağı düşünülmektedir [1]. Nadir toprak elementleri, periyodik tabloda on yedi adet kimyasal element olarak yer almaktadır. Atom numarası 64-71 arasında değişenler ağır nadir toprak elementi olarak adlandırılmaktadır. Ağır toprak elementleri 4f tabakasında çift elektrona sahiptir. Bu çalışmadaki bileşiklerdeki nadir toprak elementleri Dy ve Tb ağır nadir toprak elementleri sınıfındadır.

Nadir toprak arsenatlarının polikristal numunelerinin dielektrik ölçümleri üzerine yapılan deneysel çalışmalar sonucunda bu bileşiklerin $25 +55$ °C sıcaklık aralığında ferroelektrik faza geçiş yaptıkları gözlenmiştir [2]. Ferroelektrik malzemeler negatif ve pozitif yük merkezleri çakışık olmadığından

kendiliğinden kutuplanabilen ve elektrik alan etkisiyle kutuplanma yönü değiştirilebilen malzemelerdir ayrıca yüksek dielektrik sabite sahiptirler ve tüm bu özellikleri malzemeyi elektriksel uygulamalar (elektronik devrelerde küçük boyutlu büyük kapasiteli devre elemanı) ve bilgisayar belleklerinde hafıza elemanı olarak kullanabilmek için elverişli kılmaktadır.

YÖNTEM

Malzemelerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi için temel değişken olarak elektron yoğunluğunun alındığı ve Kohn –Sham denklemlerinin [3] çözümüne dayanan yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplamalar yapan çeşitli bilgisayar programları mevcuttur. Wien2k hesaplamalı bilgisayar programı [4] kuantum sistemlerin fiziksel özelliklerinin hesaplanmasında bu teori ve yaklaşımları kullanan hesaplamalı bilgisayar programlarından biridir ve temel değişken olarak dalga fonksiyonunu değil elektron yoğunluğunu kullanmaktadır. Program yardımıyla katıların; elektron yoğunluğu, durum yoğunluğu, spin yoğunluğu, enerji bant yapısı, toplam enerji, fermi yüzeyleri, elektrik alan gradyentleri, kararlılık şartları, yapı optimizasyonu, x ışını yayılım ve soğurma spektralleri, fonon dispersiyonu, manyetik, mekanik ve optiksel özellikleri incelenir [4]. Bu çalışmada hesaplamalar için LAPW (Lineer Çoğaltılmış Düzlem Dalga) metodu ve değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini eklemek için de PBEsol-GGA yaklaşımları kullanılmıştır.

BULGULAR

1. Yapısal optimizasyon

Deneysel örgü parametreleri kullanılarak teorik örgü parametreleri hesaplanmıştır. Teorik örgü parametrelerini elde etmek için uygun potansiyel olarak PBEsol-GGA yaklaşımı kullanılmıştır.

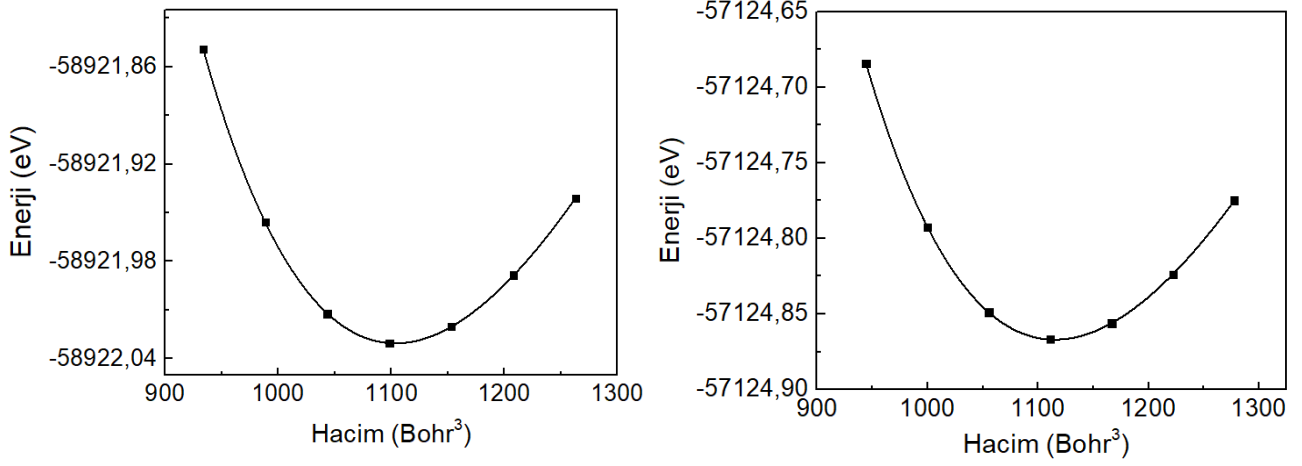
Çizelge 1. DyAsO₄ kristali için örgü parametreleri

Örgü Sabiti (Å)	Bu çalışma	Deneysel [2]
a	7.4948	7.0733
b	7.4948	7.0733
c	6.6643	6.3133

Çizelge 2. TbAsO₄ kristali için örgü parametreleri

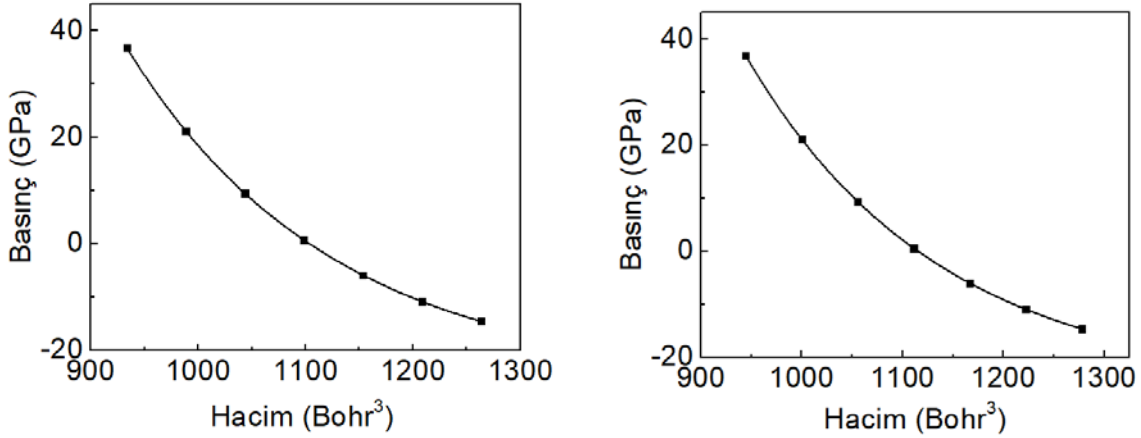
Örgü Sabiti (Å)	Bu çalışma	Deneysel
a	7.5266	7.1025
b	7.5266	7.1025
c	6.6844	6.6170

Şekil 1.'de Enerji hacim grafiklerinde hacme karşı enerjinin minimal değerleri alınmıştır. Toplam enerjinin minimum değerine karşılık gelen örgü sabiti kristal yapının kararlı örgü sabitidir. PBEsol-GGA potansiyeli altında bu kristal yapıların en kararlı oldukları durum yani minimum enerji değerleri; DyAsO₄ için -58922.03057 eV, TbAsO₄ için -57124.86701eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 1. DyAsO₄, ve TbAsO₄ kristallerinin PBEsol-GGA potansiyeli altında hacim-enerji değişimleri.

Hacim basınç grafiklerinde (Şekil 2.) basıncın sıfır olduğu değerler enerjinin kararlı olduğu hacim değerlerine karşılık gelmektedir. PBEsol-GGA potansiyeli altında bu değerler; DyAsO₄ için 1103.68952 Bohr³ ve TbAsO₄ için 1115.27657 Bohr³, tür.

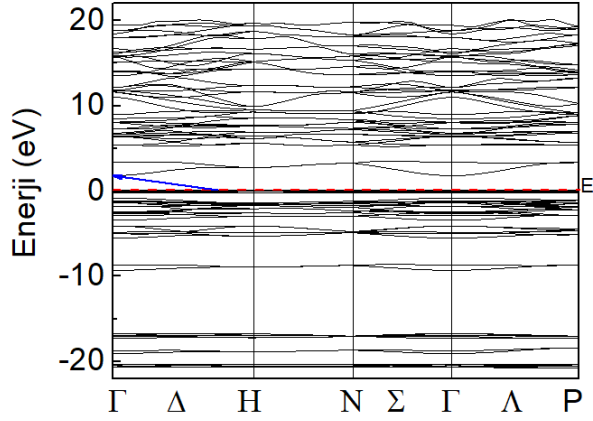


Şekil 2.

DyAsO₄ ve TbAsO₄ kristallerinin PBEsol-GGA potansiyeli altında hacim-basınç değişimleri.

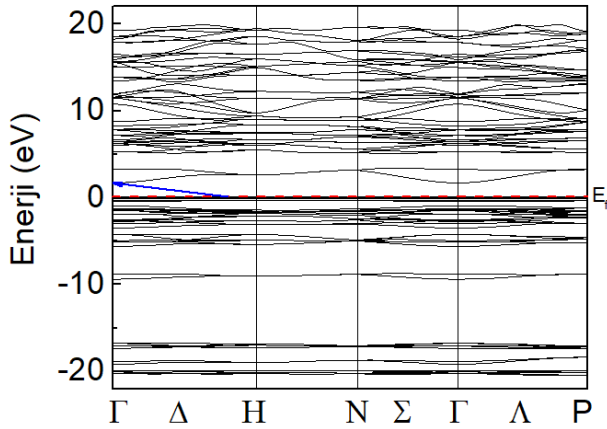
2. Elektronik Bant Yapısı

Bileşiklerin PBEsol-GGA potansiyeli altında enerji bant yapısı grafikleri incelenmiştir. Şekil 3 ve Şekil 4'de bu kristal yapılar için yüksek simetri noktaları; Γ , Δ , H, N, Σ , Γ , Λ , P şeklinde alınmıştır.



Şekil 3. DyAsO₄ için enerji bant yapısı.

DyAsO₄ için iletim bandının en düşük değeri Γ simetri noktasında bulunmakta ve buradaki enerji değeri 1.755 eV'dir. Valans bandın en yüksek değeri Δ ve H simetri noktaları arasında ve buradaki enerji değeri -0.087 eV ve yasak bant aralığı değeri 1.67 eV'dir.



Şekil 4. TbAsO₄ için enerji bant yapısı.

TbAsO₄ için iletim bandının en düşük değeri Γ simetri noktasında ve enerji değeri 1.7 eV'dir. Valans bandının en yüksek değeri Δ ve H simetri noktaları arasında ve bu nokta için enerji değeri 0.186 eV ve yasak bant aralığı 1.5 eV'dir.

3. Optik Özellikler

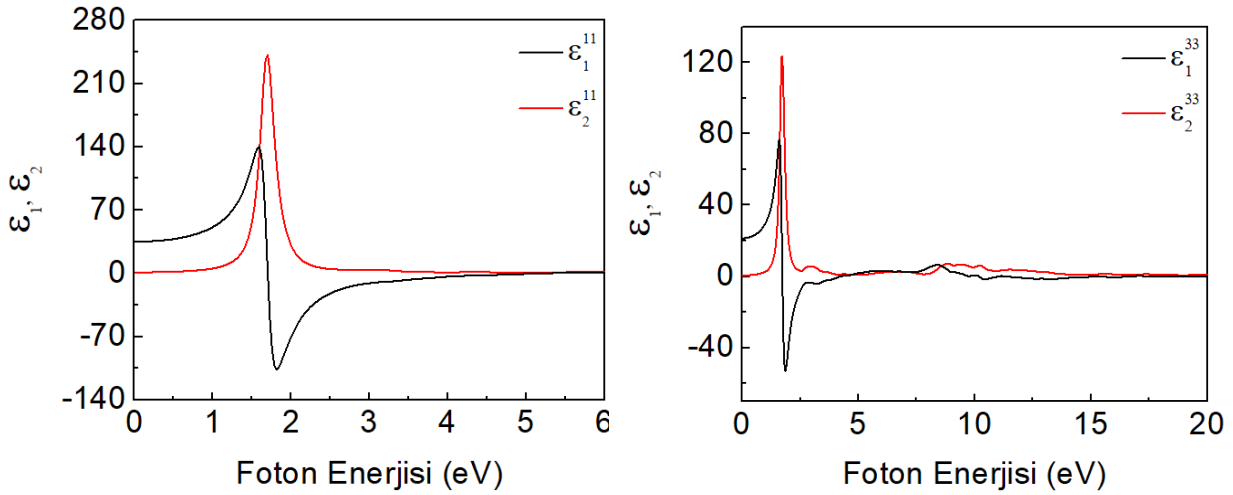
Bu bölümde DyAsO₄ ve TbAsO₄ kristal yapılarının lineer optik özellikleri, dielektrik fonksiyonu reel ve sanal kısımları kullanılarak incelenmiş, kompleks dielektrik fonksiyonu, hacim için enerji kayıp fonksiyonu, kırılma indisi, sönüm katsayısı ve soğurma katsayısı niceliklerinin foton enerjisine karşı değişimleri incelenmiştir.

3.1. Kompleks Dielektrik Fonksiyonu

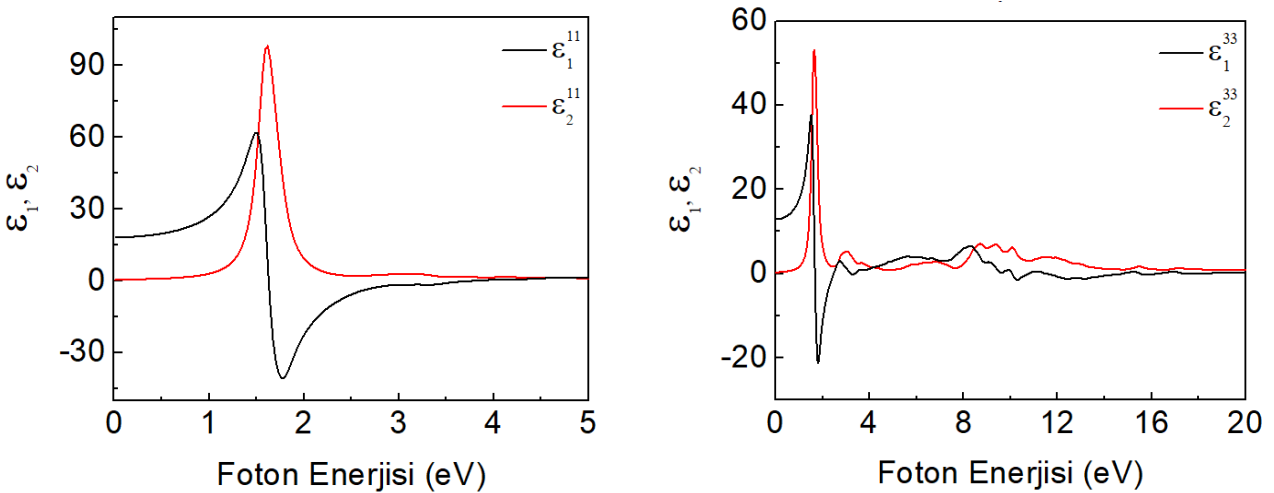
Kompleks dielektrik fonksiyonu iki kısımdan oluşmaktadır. Reel kısım kristalin gerçek dielektrik sabitine karşılık gelir yani malzemenin enerji depolama potansiyelini göstermektedir, sanal (imajiner) kısım ise enerji kaybına dair bilgiler içermektedir.

Bu çalışmaya konu olan $DyAsO_4$ ve $TbAsO_4$ bileşiklerin tetragonal yapısal fazdaki özellikleri incelenmiştir. Tetragonal fazda üç kristal ekseninin ikisi yönünde (x ve y koordinat eksenlerine paralel a ve b kristal eksenleri yönünde) aynı optik özellikler, diğer yön olan z- koordinat eksenine (veya c kristal eksenine) için farklı optik özellikler söz konusudur. Bu nedenle dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları için de kristal eksenlerinin durumuna bağlı olarak x ve y eksenleri için aynı z eksenine için farklı değerler almaktadır.

Şekil 5 ve Şekil 6'da foton enerjisinin artışına karşılık reel dielektrik fonksiyonun artış gösterdiği bölgeler normal dispersiyon karakteristiği, artan foton enerjisine karşılık dielektrik fonksiyonun reel kısmının azaldığı bölgeler anormal dispersiyon karakteristiği göstermektedir.



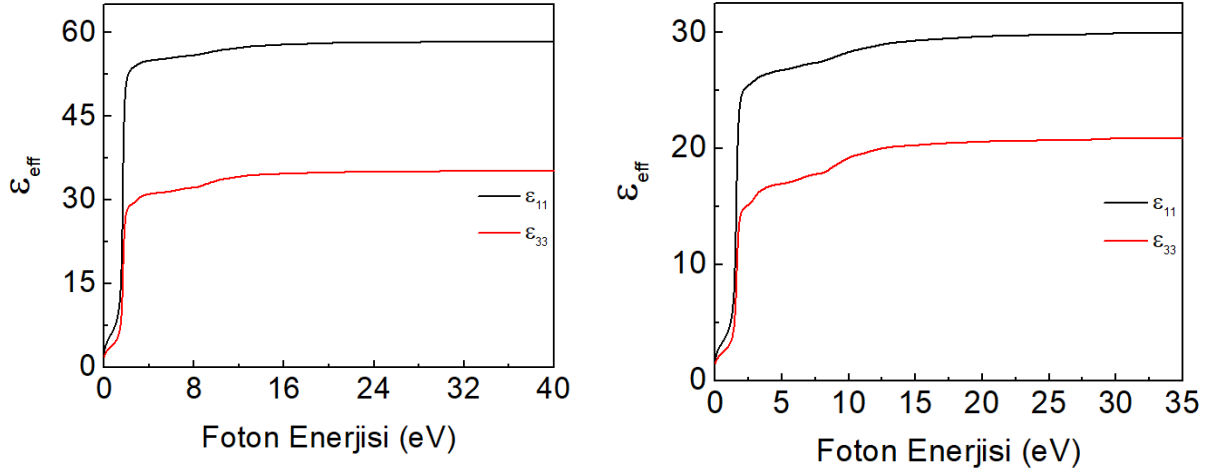
Şekil 5. $DyAsO_4$ için x ve z eksenleri yönündeki kompleks dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenlerinin foton enerjisi ile değişimi.



Şekil 6. $TbAsO_4$ için x ve z eksenleri yönündeki kompleks dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenlerinin foton enerjisi ile değişimi.

3.2. Etkin Optik Dielektrik Sabit

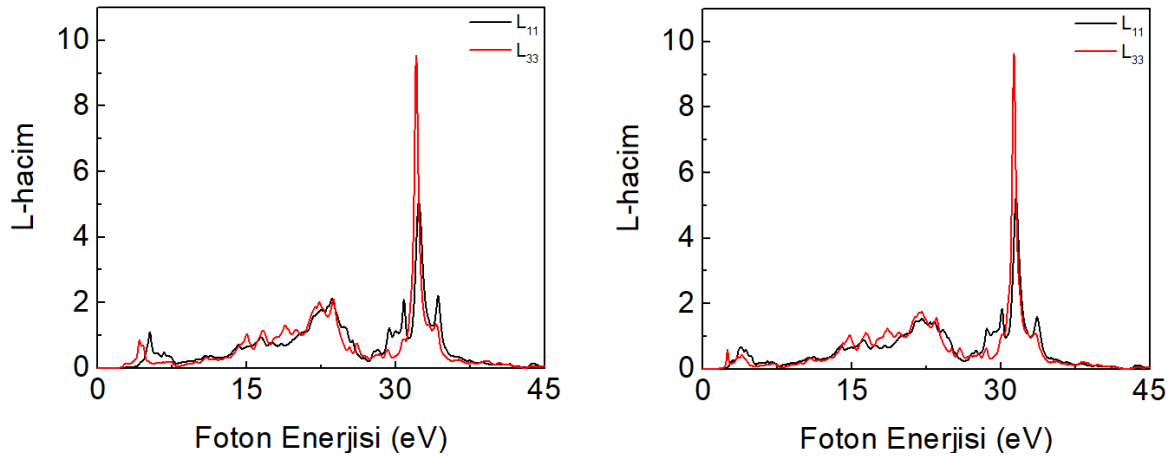
Etkin optik dielektrik sabit (ϵ_{eff}) sıfır ile E_0 enerji aralığında bantlar arası geçişlerin optik fonksiyonlara yaptıkları katkıyı belirler [5]. ϵ_{eff} değeri $DyAsO_4$ için x ve y eksenlerinde 20 eV civarında, $TbAsO_4$ için x ve y eksenlerinde 21 eV civarında doyuma ulaşır (Şekil-7).



Şekil 7. DyAsO₄ ve TbAsO₄ için x ve z eksenleri yönünde etkin optik dielektrik sabitin foton enerjisi ile değişimi.

3.3. Enerji Kayıp Fonksiyonu

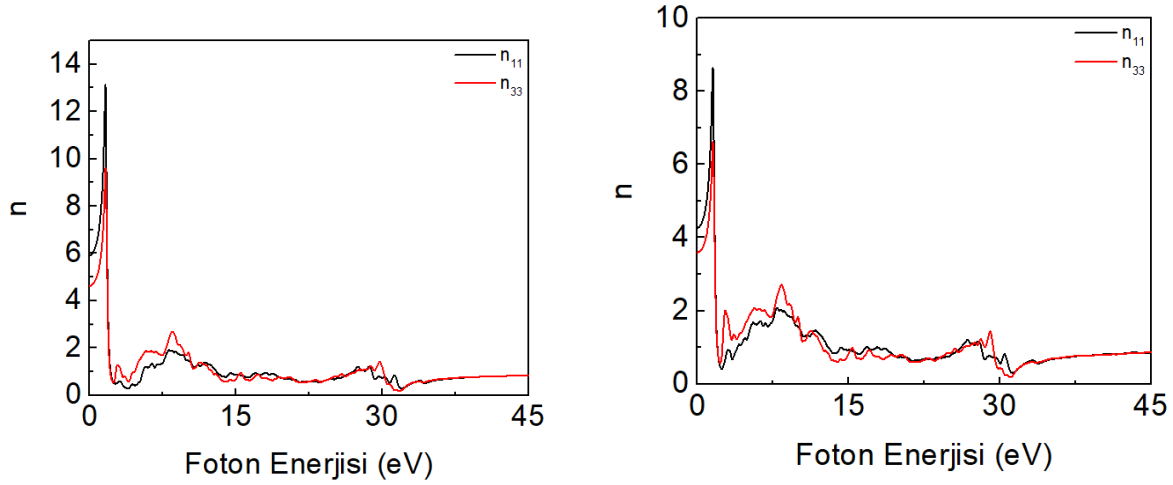
Şekil 8'de DyAsO₄ ve TbAsO₄ kristalleri için enerji kayıp fonksiyonu grafikleri kristali geçen elektronların enerji kayıplarını gösterir. Burada hacim (L_H) için hesaplama yapılmıştır.



Şekil 8. Hacim için enerji kayıp fonksiyonunun foton enerjisine göre değişimi.

3.3. Kırılma İndisi

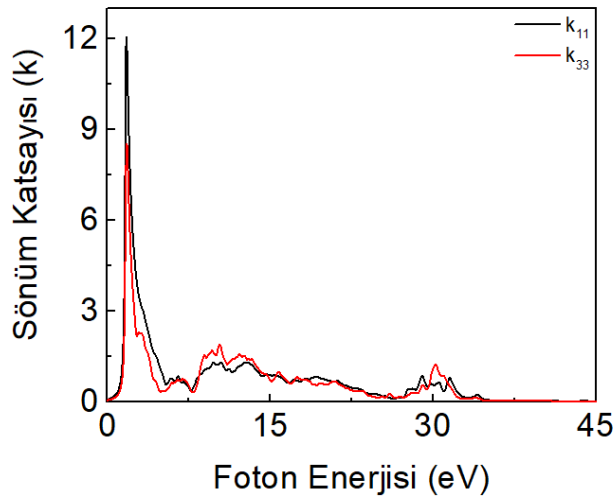
Şekil 9’da DyAsO₄ ve TbAsO₄ kristallerinde x ve z eksenleri için foton enerjisine karşı kırılma indisi değerleri görülmektedir.

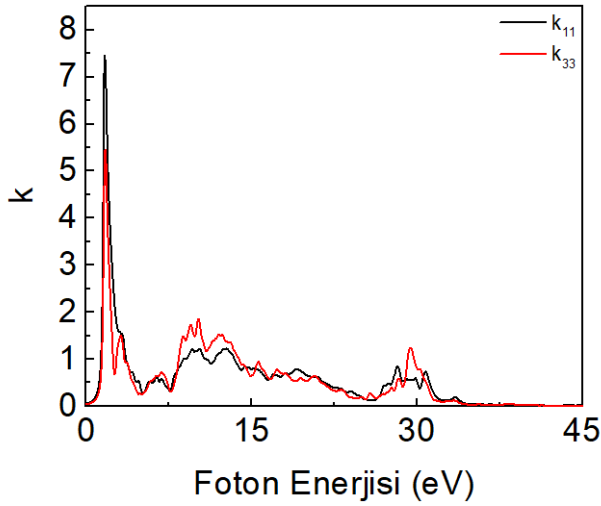


Şekil 9. DyAsO₄ ve TbAsO₄ için foton enerjisine karşı x ve z yönlerindeki kırılma indisleri.

3.4. Sönüm Katsayısı

DyAsO₄ ve TbAsO₄ kristallerinin x ve z eksenleri yönünde sönüm katsayısı değerleri Şekil 10’da görülmektedir. DyAsO₄ kristalinde maksimum sönüm katsayısına karşılık gelen foton enerji değeri x eksenini için 1.7441 eV, z eksenini için 1.7647 eV’dir. Sönüm katsayısı, 36.1 eV- foton enerji değerinden sonra sıfıra gitmektedir. TbAsO₄ kristalinde maksimum sönüm katsayısına karşılık gelen foton enerji değeri x eksenini için 1.692 eV, z eksenini için 1.764 eV’dir. Sönüm katsayısı, 37.6 eV foton enerji değerinden sonra sıfıra gitmektedir.





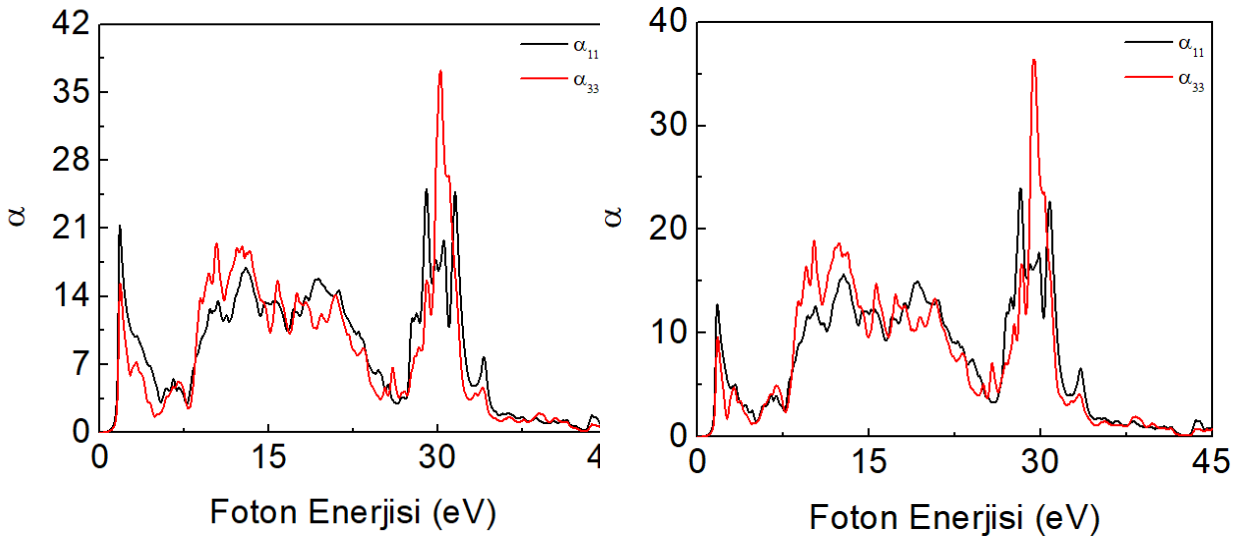
Şekil 10. DyAsO₄ ve TbAsO₄ için x ve z yönlerinde foton enerjisine karşı sönüm katsayısı.

3.5. Soğurma Katsayısı

DyAsO₄ ve TbAsO₄ kristallerinin x ve z eksenleri yönünde soğurma katsayısı değerleri Şekil 11'de görülmektedir. DyAsO₄ için soğurma katsayısının x eksen yönündeki maksimumu 29.025 eV ile 31.518 eV foton enerji değerlerinde, z eksen yönündeki maksimumu 30.235 eV foton enerji değerindedir. TbAsO₄ için soğurma katsayısının x eksen yönündeki maksimumu ise 28.235 eV ile 30.8 eV foton enerji değerlerinde, z eksen yönündeki maksimumu 29.384 eV foton enerji değerindedir.

109

Şekil 11. DyAsO₄ ve TbAsO₄ için x ve z yönlerinde foton enerjisine karşı soğurma katsayıları.



SONUÇ

Bu çalışmada DyAsO₄ ve TbAsO₄ kristallerinin tetragonal fazda yapısal özellikleri, enerji bant yapısı ve bazı optik özellikleri WIEN2k bilgisayar programı ile incelendi. Enerji bant aralığı değerlerinden her iki bileşiğin yarıiletken özellikte olduğu görüldü. Örgü parametrelerine ilişkin deneysel ve teorik bulguların uyumlu olduğu saptandı. Yapılan bu çalışmanın ile teknolojiye kullanım alanı yaygın olan nadir toprak elementi katkılı bileşiklerin fiziksel özelliklerine dair muhtemel deneysel çalışmalara da kaynak olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Şahiner, M., ve ark. Web sitesi http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/dunyada_ve_turkiyede_nadir_toprak_elementleri.pdf

Ismailzade, H., ve ark. 1980. Ferroelectrics. Vol 23, 35-38 page

W. Kohn and L.J. Sham: “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.*, Vol. 140, (1965), pp. A1133–1138.

Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D. and Luitz, J. 2001. WIEN2k: An Augmented Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria

Akkuş, H., 2007. SbS1 Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulanması (doktora tezi). ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Structural and dielectric properties of DyAsO4-J. Mater. Sci. Lett.,1992