

Ta₃B₄-tipi TiX₂B₄ (X=Li, Na, Mg ve Ca) Bileşiklerinin İlk-Prensipierle İncelenmesi

Sezgin AYDIN*

*Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 06500, Teknikokullar, ANKARA TÜRKİYE

(Geliş / Received : 27.10.2014 ; Kabul / Accepted : 09.12.2014)

ÖZ

Ta₃B₄-tipi kristal yapıya sahip Ti₃B₄ kristalinde 4j Wyckoff konumlarına yerleşen Ti atomlarının Li, Na, Mg ve Ca ile yerdeğiştirmesi sonucu elde edilen varsayımsal TiX₂B₄ (X=Li, Na, Mg ve Ca) katı-yapıların kararlılıkları, yapısal, elektronik ve elastik özellikleri ilk-prensipier yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları yapılarak incelendi. Hesaplanan oluşum entalpilerinin bütün yapılar için negatif olduğu, böylece tasarlanan bileşiklerin enerjistik kararlı oldukları görüldü. Bununla birlikte, yapıların elastik sabitleri (c_{ij}) hesaplandı ve X=Na'lu yapı hariç bu sabitlerin gerekli şartları sağladıkları, böylece tasarlanan TiX₂B₄ (X=Li, Mg ve Ca) bileşiklerinin mekanik kararlı oldukları tespit edildi. Diğer taraftan, kararlı yapıların elektronik bant yapıları çizildi ve hepsinin metalik karakterde oldukları belirlendi. Mulliken analizinden elde edilen atomik yük ve bağ overlap popülasyon bilgileri 3-boyutlu elektron yoğunlukları ile birlikte değerlendirilerek yapıların bağlanma doğası araştırıldı. Mevcut bağlanma doğasından elde edilen bilgiler hesaplamalardan elde edilen diğer parametrelerle birlikte işlenerek, bileşiklerin sertlikleri belirlendi.

Anahtar Kelimeler: DFT, titanyum borürler, durum yoğunluğu, elastik özellikler

First-Principles Study of Ta₃B₄-type TiX₂B₄ (X=Li, Na, Mg ve Ca) Compounds

ABSTRACT

The stabilities, structural, electronic and elastic properties of hypothetical TiX₂B₄ (X=Li, Na, Mg and Ca) crystalline structures obtained by replacing titanium atoms, which are located 4j Wyckoff positions in Ti₃B₄ with Ta₃B₄-type structure, with Li, Na, Mg and Ca. have been investigated by performing first-principles density functional theory calculations. It is shown that calculated formation enthalpy values of all compounds are negative, and thus designed compounds are energetically stable. However, single crystal elastic constants are calculated, and except for X=Na including compound, these constants supply required criteria, therefore it is determined that TiX₂B₄ (X=Li, Mg and Ca) compounds are mechanically stable. On the other hand, electronic band structures of stable compounds are calculated, and it is observed that all of the compounds have metallic character. Finally, atomic charge and bond overlap population information obtained from Mulliken analysis by combining 3-dimensional electron density characteristics, bonding nature of the compounds are studied.

Keywords: DFT, titanium borides, density of states, elastic properties

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bor ve bor-içerikli bileşikler sergiledikleri özellikler bakımından uygulamada ve teknolojiye önemli bir materyal grubunu teşkil ederler [1-5]. Bununla birlikte, geçiş metallerinin karbon, azot ve bor gibi hafif elementlerle oluşturdukları bileşikler özellikle endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulurlar. Bunlar arasında geçiş metali borürleri özel bir yere sahiptirler ve süperiletkenlik [6], yüksek mekanik özellikler [7-9], iyi elektriksel iletkenlik [10], yüksek sıcaklık dayanımı ve yüksek erime noktası [11], dikkate değer oksidasyon direnci [12] gibi çok geniş bir yelpazeye dağılan özelliklere sahiptirler. Bununla birlikte, titanyum borürler bu

geniş ve mükemmel özelliklere sahip malzeme grubunun önemli bir alt sınıfını oluştururlar. Çeşitli araştırma grupları tarafından deneysel ve teorik olarak yapılan araştırmalar TiB, TiB₂, Ti₃B₄ gibi farklı kimyasal bileşime sahip titanyum borürler üzerinde yoğunlaşmıştır. Örneğin, Panda ve ark. yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları yaparak TiB'nin [13] ve TiB₂'nin [14] bağlanma doğasını, elastik sabitlerini ve bağlı olarak mekanik özelliklerini incelediler. Madtha ve ark. Ti ve TiB₂ tozlarından sinterleme yoluyla TiB sentezlediler, karakterizasyonlarını yaptılar ve mekanik özelliklerini ölçtüler [15]. Başka bir çalışmada Mouffok ve ark. FP-LAPW hesaplamaları yoluyla TiB, TiB₂ ve Ti₂B bileşiklerinde bağlanmanın kaynağını araştırdılar ve bu bileşiklerinin elektronik yapısını ortaya koydular [16].

* Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

e-posta: sezginaydin@gazi.edu.tr

Digital Object Identifier (DOI) : 10.2339/2015.18.3, 133-139

CALPHAD teknolojisini kullanan bir çalışmada Ma ve ark. Ti-B sistemi için uygun termodinamik veriler sundular [17]. Chen ve ark. TiB'nin basınç altındaki mekanik ve elektronik özelliklerini araştırdılar [18]. Sichkar ve ark. DFT hesaplamaları yoluyla TiB₂'nin fonon spektrumunu, elektron-fonon etkileşimlerini ve elektriksel direncin sıcaklık bağımlılığını gibi özel problemleri ele aldılar [19]. Ti'yi de içine alan metal borürleri çok geniş bir yelpazede karşılaştırmalı olarak sunan ve basınç etkisini de sorgulayan diğer bir çalışmada Van Der Geest ve ark. bu bileşiklerin tartışmalı özelliklerine ışık tuttular ve sentezlenebilecek yeni aday yapılar sundular [20]. Bunlardan başka, Verger ve ark. GaAs ile titanyum borür ve nitrür bazlı kontakların oluşumlarını ve termal kararlılıklarını incelediler [21]. Grigor'ev ve ark. tungsten, titanyum borür ve bor karbür tabanlı seramikleri sentezleyerek yapılarını ve özelliklerini araştırdılar [22]. Başka bir bakış açısı olarak, Groh ve ark. MgB₂ içine titanyum katkılayarak elde ettikleri Mg_xTi_{1-x}B₂ sistemlerini incelediler ve olası Ti-B etkileşimlerini sorguladılar [23]. Kölpin ve ark. AlMgB₁₄ bileşiminde, Al yerine Ti dahil çok sayıda metal koyarak ürettikleri yapıları teorik metotlarla incelediler, metal ve bor alt örgülerinin etkileşimlerini ve fiziksel özellikler üzerine etkilerini ortaya koydular [24]. Bütün yukarıda özetlenen çalışmaların ötesinde son zamanlarda, Sun ve ark. TiB, TiB₂ ve Ti₃B₄'ü de içine alan titanyum borürlerin termodinamik özelliklerini incelediler [25]. Yine diğer kapsamlı bir çalışmada, Miao ve ark. M metali temsil etmek üzere M₃B₄-formülüne sahip Ti'yi kapsayan geniş bir geçiş metali borür ailesini araştırdılar ve yapıların kararlılıklarını, bağlanmalarının doğasını ve mekanik özelliklerini sistematik bir rapor ettiler [26].

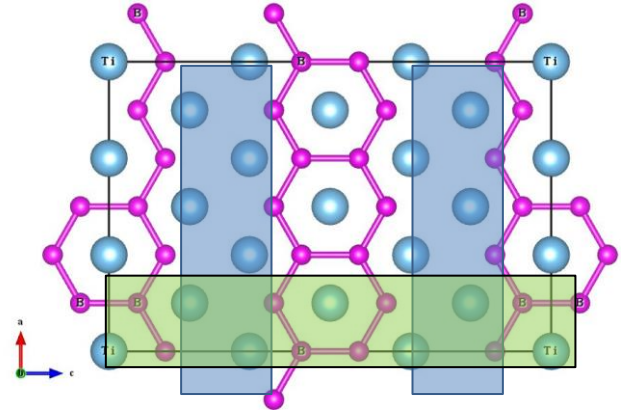
Bu çalışmada, mevcut literatürde rapor edilenlerden farklı olarak, düzlemsel bor nano şeritler içeren özel bir kristal yapıya sahip olması sebebiyle geliştirilebilir elektronik özellikler sunabileceği düşünülen Ta₃B₄-tipi Ti₃B₄'ün Li, Na, Mg ve Ca atomlarını kullanarak meydana getirilen atomik yer değiştirmeler yoluyla oluşturulan varsayımsal Ti₃B₄-tabanlı TiX₂B₄ (X=Li, Na, Mg ve Ca) katı-yapılarının yapısal, elektronik, elastik ve mekanik özellikleri, sertlikleri ilk kez incelendi. Hesaplanan sonuçlar orijinal yapıyla (Ti₃B₄) kıyaslanarak detaylı bir analiz sunuldu.

2. HESAPSAL DETAYLAR (COMPUTATIONAL DETAILS)

Çalışma kapsamındaki bütün yoğunluk fonksiyoneli hesaplamaları CASTEP paket programı ile yapıldı [27]. Değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini tanımlamak için geliştirilmiş gradyen yaklaşımının PBE formu [28], iyonik kor ve değerlik elektronları arasındaki etkileşimleri modellemek için çok-yumuşak (ultrasoft) potansiyelimsiler (pseudopotansiyel) kullanıldı [29]. Kesilim enerjisi yakınsaklık testlerinden sonra 400 eV olarak seçildi. Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack şemasıyla üretilen 13×12×3'lük *k*-noktalar kullanılarak örneklendi (bu indislere karşılık gelen *k*-nokta aralığı 0,025 1/Å).

Geometri optimizasyonları yapılırken, atomik koordinatlar ve örgü vektörlerini kapsayan bütün birim hücre parametreleri Broyden, Fletcher, Goldfarb and Shannon (BFGS) metodu ile rahatlatıldı [30] ve yakınsaklık için şu kriterler kullanıldı: toplam enerji için 5×10^{-6} eV/atom, kuvvet için 0,01eV/Å, maksimum stres için 0,02 GPa ve maksimum atomik yer değiştirme için 5×10^{-4} Å (bu kriterler yazılımın "çok-hassas" (ultra-fine) kalitesine karşılık geliyor).

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)



Şekil 1. Ti₃B₄'ün kristal yapısı. Birim hücre açık yeşil dolgulu dikdörtgenle ve 4*j* konumları mavi dolgulu dikdörtgenlerle temsil edildi. Pembe renkli küreler bor atomlarını, mavi renkli küreler titanyum atomlarını temsil ediyor (The crystal structure of Ti₃B₄. The green (blue) rectangular regions represent the unitcell (4*j* sites). Pink and blue colored spheres stand for boron and titanium atoms, respectively).

Ti₃B₄'ün kristal yapısı ve 4*j* Wyckoff konumları Şekil 1'de gösterildi [31]. Yapı, düzlemsel bor şeritleri arasında yerleşmiş Ti katmanlarından oluşur: kristal sistemi ortorombiktir, uzay grubu *Immm*, no:71'dir, birim hücresinde 6 titanyum, 8 bor atomu bulunur. 4*j* Wyckoff konumlarına (Şekil 1'de mavi dolgulu dikdörtgenler) verilen bir X atom yerleştirildiğinde Ti atomlarından 4 tanesi değişir ve yeni formül TiX₂B₄ olur. Bu çalışmada, X=Li, Na, Mg ve Ca alınarak elde edilen 4-adet katı-yapı incelendi. Bileşiklerin hesaplanan örgü parametreleri, hacimleri ve oluşum entalpileri Tablo 1'de listelendi. Birim hücre başına oluşum entalpisi,

$$\Delta H \text{ (eV/b. h)} = E^{final} - (2E_{Ti}^{katı} + 4E_X^{katı} + 8E_B^{katı}) \quad (1)$$

ifadesiyle hesaplandı. Burada E^{final} TiX₂B₄'ün toplam enerjisidir, $E_{Ti}^{katı}$, $E_X^{katı}$ ve $E_B^{katı}$ sırasıyla Ti, X ve B elementleri için taban durum katı-örgülerinden alınan atom başına enerjilerdir: bu enerjiler belirlenirken Ti için 2 atomlu *hcp*-yapı, bor için 12 atomlu α -B₁₂ yapısı, X elementlerinden Li ve Na için 2 atomlu *bcc*-yapı, Ca için 4 atomlu *fcc*-yapı ve son olarak Mg için 2 atomlu *hcp*-yapı kullanıldı. Tablo 1'den, negatif oluşum entalpileri sayesinde yeni tasarlanan bütün yapıların

enerjistik bakımdan kararlı kalabildikleri, ancak yapıya titanyum yerine X=Li, Na, Mg ve Ca atomları girdiğinde oluşum entalpisinin dikkate değer bir oranda yükseldiği, başka bir deyişle kararlılığın ve dolayısıyla bağlanma doğasının kötüleştiği görüldü. Sunulan yapılar içinde TiCa₂B₄'ün en düşük entalpi değeri sayesinde en kararlı olduğu ve TiNa₂B₄'ün de yüksek entalpi değerinden dolayı en az kararlı yapı olduğu, kararlılık sıralamasının TiCa₂B₄ > TiMg₂B₄ > TiLi₂B₄ > TiNa₂B₄ şeklinde olduğu tespit edildi. Örgü parametrelerinin ve hacimlerin Ti₃B₄'ün değerlerinden daha yüksek oldukları gözlemlendi. Diğer taraftan, Ti₃B₄ için hesaplanan değerler deneysel ve diğer teorik verilerle uyumlu olduğundan, kullanılan hesap yöntemi güvenilirlik problemi/testini başarıyla geçti ve uygulanabilirliğini gösterdi.

Tablo 1. TiX₂B₄ (X=Li, Na, Mg ve Ca) bileşiklerinin hesaplanan örgü parametreleri, hacimleri ve birim hücre başına oluşum entalpileri (eV/b.h). (Ti₃B₄'ün deneysel ve hesapsal değerleriyle birlikte). (Calculated lattice parameters, volumes and formation enthalpies per unitcell of TiX₂B₄ (X=Li, Na, Mg and Ca) compounds with experimental and other theoretical data)

	TiLi ₂ B ₄	TiNa ₂ B ₄	TiMg ₂ B ₄	TiCa ₂ B ₄	Ti ₃ B ₄
<i>a</i> (Å)	3,049	3,090	3,086	3,132	3,036 3,042 ^a 3,04 ^b
<i>b</i> (Å)	3,292	3,385	3,363	3,369	3,259 3,259 ^a 3,26 ^b
<i>c</i> (Å)	13,477	18,769	14,218	19,097	13,737 13,730 ^a 13,70 ^b
<i>V</i> (Å ³)	135,237	196,304	147,546	201,461	135,951
ΔH (eV/b.h)	-4,62	-1,07	-4,78	-5,97	-13,17 -13,17 ^b

^aDeney [31], ^bHesaplama [25]

Varsayımsal yapıların kararlılıkları araştırılırken enerjistik kararlılık tek başına yeterli değildir ve mekanik kararlılığın da incelenmesi gerekir. Bir katı-yapının veya kristalin mekanik kararlı olabilmesi için, hesaplanan elastik sabitlerin (*c_{ij}*) verilen kristal sistemine ait şartları sağlamaları gerekir. Bu amaçla, “zor-zorlanma” (stress-strain) metodu [32] yardımıyla ortorombik sistemin bağımsız elastik sabitleri (*c₁₁*, *c₂₂*, *c₃₃*, *c₄₄*, *c₅₅*, *c₆₆*, *c₁₂*, *c₁₃* ve *c₂₃*) hesaplandı ve Tablo 2’de listelendi.

Tablo 2. TiX₂B₄ (X=Li, Na, Mg ve Ca) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (*c_{ij}*, GPa), Bulk modülü (*B*, GPa), makaslama modülü (*G*, GPa), Young modülü (*E*, GPa), Poisson oranı (σ) ve sertlik (*H*, GPa). (Calculated elastic constants (*c_{ij}*, GPa), bulk (*B*), shear (*G*) and Young’s (*E*) moduli in GPa unit, Poisson ratio (σ) and hardness (*H*, GPa) for TiX₂B₄ (X=Li, Na, Mg and Ca) compounds)

	TiLi ₂ B ₄	TiNa ₂ B ₄	TiMg ₂ B ₄	TiCa ₂ B ₄	Ti ₃ B ₄
<i>c₁₁</i>	483,3	329,2	454,7	343,3	579,8
<i>c₂₂</i>	233,3	134,5	289,4	197,8	419,2
<i>c₃₃</i>	115,1	18,4	158,4	82,6	508,9
<i>c₄₄</i>	63,4	-5,9	120,8	21,0	212,4
<i>c₅₅</i>	42,2	-47,2	144,8	9,4	225,6
<i>c₆₆</i>	125,3	75,1	131,3	87,0	242,1
<i>c₁₂</i>	9,0	-4,0	34,1	4,9	94,1
<i>c₁₃</i>	23,5	3,4	52,4	14,6	48,7
<i>c₂₃</i>	30,7	4,0	67,9	28,7	112,2
<i>B</i>	93,6	***	126,0	70,5	223,6
<i>G</i>	84,2	***	121,6	43,6	217,2
<i>E</i>	194,4	***	276,0	108,4	492,1
σ	0,15	***	0,13	0,24	0,13
<i>H (GPa)</i>	14,2	***	15,7	10,9	25,8

Bu elastik sabitlerin ortorombik sistem için

$$c_{11} > 0, c_{22} > 0, c_{33} > 0, c_{44} > 0, c_{55} > 0, c_{66} > 0$$

$$[c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})] > 0,$$

$$(c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) > 0, (c_{11} + c_{33} - 2c_{13}) > 0,$$

$$(c_{22} + c_{33} - 2c_{23}) > 0.$$

şeklinde verilen bütün şartları [33], X=Na’lu yapı hariç sağladıkları görüldü, bu sayede TiX₂B₄ (X=Li, Mg ve Ca) bileşiklerinin mekanik kararlı oldukları belirlendi. Na’lu yapının negatif değerli *c₄₄* ve *c₅₅*’ten dolayı kararlı kalamadığı, başka bir deyişle ev sahibi yapıya Na atomlarının girmesiyle yapıdaki bağlanmanın elastik deformasyonlara karşı gerekli cevabı veremeyecek şekilde kötüleştiği sonucuna varıldı. Diğer taraftan, bu sonuç yukarıdaki oluşum entalpisi tartışmasını da destekler: Na’lu yapı en az kararlı olan yapı şeklinde tanımlanmıştı ve bu durum zaten mevcut bağlanma karakterinin kötüleştiğinin bir ön-göstergesiydi. Bundan başka, elastik sabitlerden yola çıkılarak, verilen bir kristalin bulk modülü, makaslama modülü, Young modülü ve Poisson oranı gibi mekanik özellikleri hesaplanabilir (ilgili formüller için Ref.[33]’e bakınız). Hesaplanan mekanik özellikler Tablo 2’de listelendi. Tabloda verilen değerleri tartışmadan önce şu genel bilgileri verelim. Bulk modülü verilen bir kristalin hacim değişimine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür [34]. Makaslama modülü, tersinin deformasyonlara ve makaslama stresine karşı gösterilen direncin bir ölçüsüdür [34]. Young mo-

düdü kristalin rijitliğinin/katılığının veya uygulanan kuvvetin meydana getirdiği deformasyona karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür [35]. Poisson oranı, çekme süreci boyunca enine sıkıştırma geriliminin boyuna genişleme gerilimine oranıdır [36]. Bağlanma kuvvetlerinin karakteristikleri hakkında elastik sabitlerden daha fazla bilgi verir. Daha büyük Poisson oranı daha iyi plastik davranış anlamına gelir. Bu oran, sünek/esnek malzemeler için 1/3'ten büyük, kırılğan malzemeler için de 1/3'ten daha küçüktür. Tablo 2'den, yapıya titanyum yerine X=Li, Na, Mg ve Ca atomları girdiğinde elastik ve dolayısıyla mekanik özelliklerin kötüleştiği gözlemlendi. Sunulan bileşikler içinde X=Mg'li yapının diğerlerinden daha yüksek değerlere sahip olduğu, bulk modülü, makaslama modülü ve Young modülü'nün Ti_3B_4 'teki değerinin hemen hemen yarısına düştüğü, Poisson oranının ise aynı kaldığı belirlendi. X=Ca'lı yapı için en düşük elastik ve mekanik özellikler elde edildi, Poisson oranının en yüksek olduğu görüldü. Poisson oranları açısından bakıldığında, yapıya X atomları ilave edildikçe Poisson oranının arttığı (1/3 değerine yaklaştığı), yani bileşiklerin süneklik davranışlarının iyileşme eğilimi sergilediği belirlendi. Bundan başka, diğer bir önemli mekanik özellik sertliktir ve ilk-prensip hesaplamalarından gelen bilgiler kullanılarak hesaplanabilir. Literatürde, bağ popülasyonu [37], bağ dayanımı [38] ve elektronegatiflik [39] gibi çeşitli fiziksel nicelikleri baz alan farklı sertlik metotları mevcuttur. Bu çalışmada, sertlik, ayrıntıları Ref.[39]'te sunulan, elektronegatifliği temel alan ve farklı kristal sistemlerine sahip bileşiklere başarıyla uygulanmış metotla hesaplandı. Kısaca bahsedecek olursak, bu metotta, tek-tüp $a-b$ bağı içeren ikili sistemlerin sertliği,

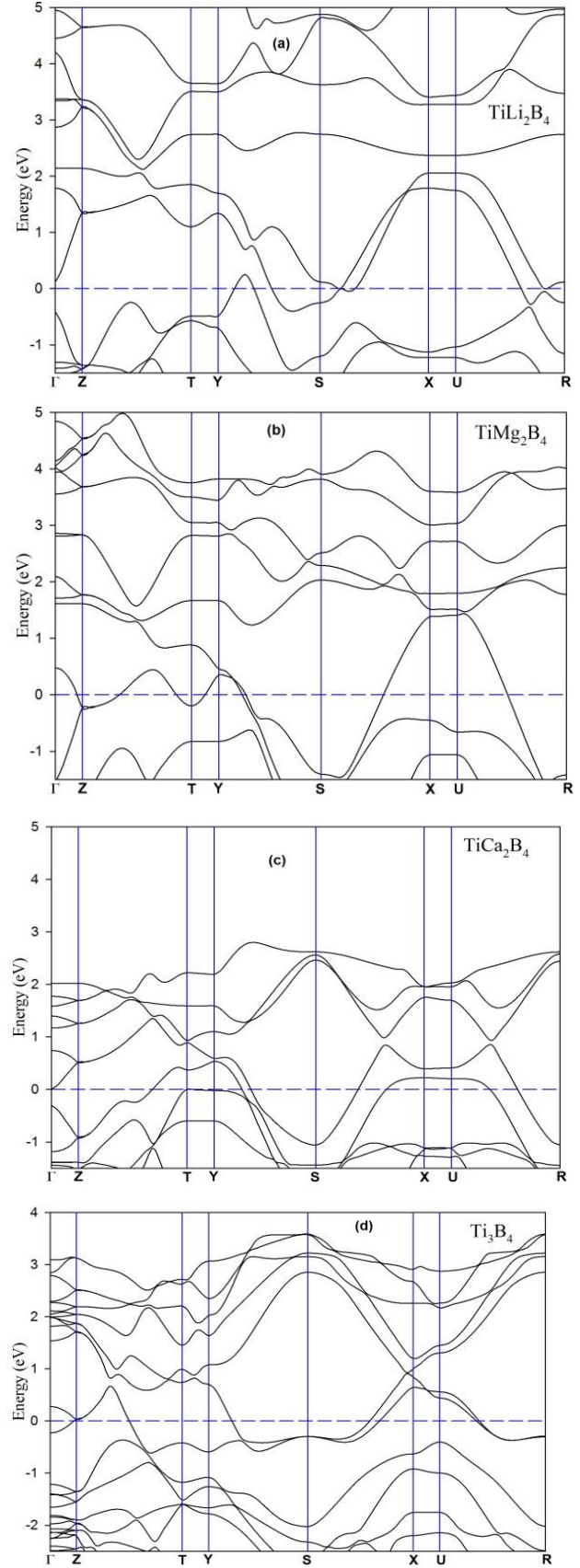
$$H_{a-b}(GPa) = 423.8 N_v X_{ab} e^{-2.7f_i} - 3.4 \quad (2)$$

denklemleriyle verilir, burada $N_v = N/V$ bağ yoğunluğu, X_{ab} $a-b$ bağının elektronegatifliği ve f_i bu bağın iyonikliğidir. Çoklu-bağ içeren karmaşık sistemlerde yukarıda verilen sertlik tanımı genişletilir ve yapının sertliği ikili sistemlerin sertliklerinin geometrik ortalaması alınarak hesaplanır:

$$H_K(GPa) = \frac{423.8}{V} n \left[\prod_{i=1}^n N_{ab} X_{ab} e^{-2.7f_i} \right]^{1/n} - 3.4 \quad (3)$$

burada V çalışılan hücrenin hacmi ve n ikili bağ sistemlerinin sayısıdır. Tablo 2'den, ev sahibi Ti_3B_4 bileşiğinin en yüksek sertliğe sahip olduğu, bu sertlik değerinin Al_2O_3 (22 GPa), VC (25 GPa), TiC (24.7 GPa), ZrC (25 GPa) ve TaC (24.5 GPa) gibi bileşiklerin sertlikleriyle karşılaştırılabilir olduğu görüldü. Yukarıda yapılan tartışmalarla uyumlu olarak, yapıya titanyum yerine X=Li, Mg ve Ca atomları girdiğinde sertliğin kötüleştiği gözlemlendi.

Kararlılıklar, yapısal özellikler ve mekanik özelliklerden sonra, sunulan bileşiklerin elektronik özellikleri (bant yapısı ve kısmi durum yoğunluğu) ve ilişkili olarak bağlanma doğaları incelendi.



Şekil 2. a) $TiLi_2B_4$, b) $TiMg_2B_4$, c) $TiCa_2B_4$ ve d) Ti_3B_4 'ün elektronik bant yapıları. (Calculated electronic band structures of a) $TiLi_2B_4$, b) $TiMg_2B_4$, c) $TiCa_2B_4$ and d) Ti_3B_4)

TiX₂B₄ (X=Li, Mg ve Ca) bileşiklerinin hesaplanan bant yapıları Şekil 2’de sunuldu (Na’lu yapı kararsız olduğu için çalışılmadı) ve hepsinin metalik karakterde oldukları, başka bir deyişle, yapıya titanyum yerine X=Li, Na, Mg ve Ca atomları girdiğinde mevcut elektronik karakterin değişmediği gözlemlendi.

Diğer taraftan, yapıların metalliklerini formal bir zeminde tartışabilmek ve aralarında karşılaştırma yapabilmek için,

$$f_m = 0,026 \times D(E_F)/n$$

ile tanımlanan [40] metallikler hesaplandı. Burada, $D(E_F)$ Fermi enerjisindeki durum yoğunluğudur ve n birim hacimdeki değerlik elektronu sayısıdır (toplam değerlik elektronu sayısı hücrenin hacmine bölünerek bulunur). Ti₃B₄ için 0,33, TiLi₂B₄ için 0,34, TiMg₂B₄ için 0,24 ve TiCa₂B₄ için 0,69 değerleri bulundu. Özellikle, X=Ca olan yapıda yüksek metalik elde edildi.

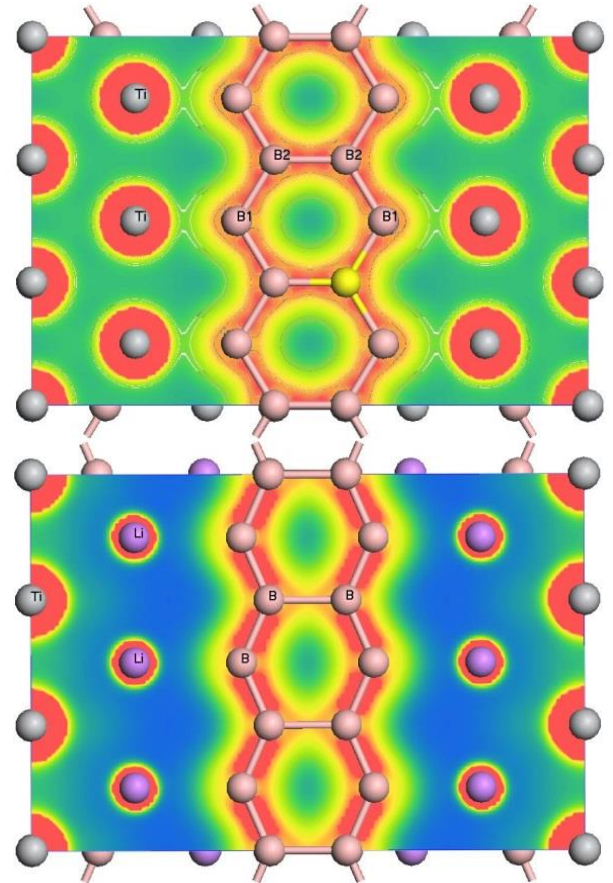
Mulliken analizi yardımıyla yapıdaki bağlanmanın iyonik ve kovalent karakteri sorgulanabilir [41, 42]: pozitif bağ popülasyonları bağlanmaya işaret ederken, negatif değerler anti-bağlanma anlamına gelir. Popülasyon değeri sıfıra yaklaştıkça iyonik karakter artar ve ideal iyonik bağın popülasyon değeri sıfırdır. Popülasyon değeri pozitif yönde büyüdükçe bağın kovalentliği de artar. Atomik yüklerin sıfırdan farklı olması mevcut bağlanma karakterine ilave olarak, iyonik bir bağlanmanın varlığına işaret eder. Diğer taraftan, hesaplanan bu değerlerin 3-boyutlu elektron yoğunluk haritaları ile birlikte değerlendirilmesi gerekir: Küresel simetrik elektron yoğunlukları iyonik bağlanmaya işaret ederken, iki atom arasındaki uzay boyunca uzanan elektron yoğunlukları kovalent bağlanmayı gösterirler. Tablo 3’te hesaplanan atomik yükler ve Tablo 4’te bağ overlap popülasyonları listelendi. Tablo 3’ten, kristal içindeki bor şeridinin negatif yüklü olduğu yani elektron kazandığı, bu şeritlerin arasına hegzagonal boşluğa (2a Wyckoff konumları) gelecek şekilde yerleşen Ti atomlarının ve 4j Wyckoff konumuna yerleşen atomların pozitif yüklü oldukları yani elektron kaybettikleri görüldü. Bununla birlikte, bor şeridini oluşturan hegzagon üzerinde 4j Wyckoff konumlarına yerleşen bor atomlarının geometrik yerleşimleri sayesinde 2a konumlarındaki Ti atomlarına ilave olarak 4j konumlarındaki X metalinden de elektron aldıkları, böylece 4i Wyckoff konumlarına yerleşen bor atomlarından daha negatif yüklü oldukları görüldü. Bu farklı yüklerin varlığı ve Şekil 3’te sunulan elektron yoğunluk haritalarında gözlenen küresel elektron yoğunlukları yapılarıdaki iyonik bağlanmanın işaretidir.

Tablo 4’ten, bor şeridini oluşturan “1” ve “2” nolu bağların yüksek kovalentliğe sahip oldukları, bu kovalentlik davranışının Şekil 3’te B-B bağları boyunca uzanan elektron yoğunluğu ile desteklendiği görüldü. 4j konumuna titanyum yerine X=Li, Mg ve Ca konulduğunda, X atomunun daha fazla negatif yüke sahip olmasından dolayı, “1” ve “2” bağlarının

kovalentliklerinde değişimler meydana gelerek, bor şeridi açısından bakıldığında bağlanmanın hemen hemen homojen karakterden heterojen karaktere doğru gittiği görüldü. Bundan başka, 4j konumunda Ti atomu varken (orijinal yapı Ti₃B₄) mevcut olan “3” ve “7” nolu bağların X atomu içeren yapılarda kaybolduğu veya popülasyon değerlerinin azalarak bağ dayanımlarının düştüğü, bunun sonucunda bağlanmanın kötüleştiği tespit edildi.

Tablo 3. TiX₂B₄ (X=Li, Na, Mg ve Ca) bileşikleri için Mulliken atomik yükleri (temel yük e birimiyle). (Mulliken atomic charges for TiX₂B₄ (X=Li, Na, Mg and Ca) in elementary charge unit e)

	TiLi ₂ B ₄	TiMg ₂ B ₄	TiCa ₂ B ₄	Ti ₃ B ₄
B1 (4j)	-0,75	-0,90	-0,69	-0,62
B2 (4i)	-0,66	-0,68	-0,55	-0,59
Ti (2a)	0,93	0,83	1,23	1,15
X (4j)	0,95	1,16	0,63	0,63



Şekil 3. (solda) Ti₃B₄’ün ve (sağda) TiLi₂B₄’ün (010) düzleminde çizilen elektron yoğunluğu. Kırmızı (mavi) renkli bölgeler elektron yoğunluğunun yüksek (düşük) olduğu yerlerdir. (Electron density on (010) plane for Ti₃B₄ (left) and TiLi₂B₄ (right). Electron density is high (low) in red (blue) colored regions).

Diğer taraftan, B1 bor atomu ve 4j metal atomu arasındaki “3” nolu bağın sadece orijinal yapıda ve X=Ca’lı yapıda yüksek popülasyona sahip olduğu gözlemlendi. Mekanik özelliklerle birlikte düşünüldüğünde, B1 ve 4j atomu arasındaki etkileşimin/hibritleşimin, böylece 4j konumunun bağlanma açısından ve dolayısıyla mekanik özellikler açısından önemli olduğu sonucuna varıldı.

Tablo 4. TiX_2B_4 (X=Li, Na, Mg ve Ca) bileşikleri için Mulliken bağ overlap popülasyonları (M_p) ve bağ uzunlukları (d , Å). Sadece pozitif popülasyon değerine sahip olan bağlar listelendi. (Mulliken bond overlap populations (M_p) and bond lengths (d , Å). Only bonds of positive population value are listed)

No	Bağlar		Ti_3B_4		$TiLi_2B_4$		$TiMg_2B_4$		$TiCa_2B_4$		$TiNa_2B_4$	
	I.atom	II.atom	M_p	d	M_p	d	M_p	d	M_p	d	M_p	d
1	B	B	0,66	1,768	0,46	1,883	0,65	1,769	0,59	1,816	0,49	1,882
2	B	B	1,57	1,777	2,27	1,664	2,28	1,745	2,02	1,717	2,32	1,661
3	B	4j atom	0,81	2,346	***	***	***	***	0,30	2,701	0,02	2,742
4	B	Ti	0,35	2,396	0,44	2,433	0,66	2,447	0,31	2,473	0,37	2,477
5	B	Ti	0,00	2,433	0,22	2,302	0,16	2,390	0,11	2,332	0,09	2,295
6	B	4j atom	0,08	2,519	0,30	2,614	***	***	***	***	***	***
7	4j atom	4j atom	0,24	2,853	0,02	2,819	***	***	***	***	***	***

4. SONUÇLAR (CONCLUSION)

Ti_3B_4 ev sahibi kristalinde 4j Wyckoff konumlarına yerleşen Ti atomlarının Li, Na, Mg ve Ca ile yer değiştirmesi sonucu elde edilen varsayımsal TiX_2B_4 (X=Li, Na, Mg ve Ca) katı-yapıların kararlılıkları, yapısal, elektronik ve elastik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde incelendi. Tasarlanan bütün yapılar enerjetik kalabilirken, sadece X=Na’lı yapının, 4j konumlarına yerleşen Na atomlarının bağlanma doğasını kötüleştirmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkan düşük enerjetik kararlılığından dolayı elastik deformasyonlara karşı istenen direnci gösteremediği yani mekanik kararlı olmadığı görüldü. Kararlı kalabilen X=Li, Mg ve Ca’lı yapıların metalik karakterde oldukları ve X=Ca’lı yapıda yüksek metalliğe sahip olduğu tespit edildi. 4j konumlarına yerleştirilen farklı metal atomlarının bağlanma ve mekanik özellikleri kötüleştirmelerine rağmen, metalik veya iletim yönünden iyileşme sağladıkları görüldü. Sonuç olarak, 4j konumlarının yapının elektronik, elastik ve mekanik özellikleri üzerinde önemli bir rol sahibi olduğu belirlendi.

5. TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Çalışma kapsamındaki hesaplamalar Gazi Üniversitesi Yüksek Başarımlı Bilgisayar Sistemi’nde (Gazi-HPCC) yapıldı.

6. KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. M. I. Eremets, V. V. Struzhkin, H. K. Mao, R. J. Hemley, *Science* 293, 272, (2001)

- N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, V. L. Solozhenko, *Science* 318, 1550, (2007)
- A. Pandey, B. Cai, N. Podraza, and D. A. Drabold, *Phys. Rev. Appl.* 2, 054005, (2014)
- [T. A. Abtey, W. Gao, X. Gao, Y. Y. Sun, S. B. Zhang, P. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* 113, 136401, (2014)
- A. Özçifçi, F. Batan, *Politeknik Dergisi* 12 (4), 287, 2009.
- J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J.

Akimitsu, *Nature* (London) 410, 63, (2001)

- H. Y. Chung, M. B. Weinberger, J. B. Levine, A. Kavner, J. M. Yang, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, *Science* 316, 436, (2007)
- N. Korozlu, K. Colakoglu, E. Deligoz, S. Aydin, *J. Alloys and Compd.* 546, 157, (2013)
- S. Aydin, M. Simsek, *Phys. Rev. B* 80, 134107, (2009)
- R. Mınyayev, R. Hoffmann, *Chem. Mater.* 3, 547, (1991)
- S. Okada, K. Kudou, I. Higashi, T. Lundstrm, *J. Cryst. Growth* 128, 1120, (1993)
- S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, K. Kudaka, I. Higashi, T. Lundstrm, *J. Cryst. Growth* 166, 429, (1996)
- K. B. Panda, K. S. Ravi Chandran, *Acta Materialia* 54, 1641, (2006)
- K. B. Panda, K. S. Ravi Chandran, *Comp. Mater. Sci.* 35, 134, (2006)
- S. Madtha, C. Lee, K. S. Ravi Chandran, *J. Am. Ceram. Soc.* 91, 1319, (2008)
- [16] B. Mouffok, H. Feraoun, H. Aourag, *Materials Letters* 60, 1433, (2006)
- X. Ma, C. Li, Z. Du, W. Zhang, *J. Alloys and Compd.* 370, 149, (2004)
- D. Chen, Z. Chen, Y. Wu, M. Wang, N. Ma, H. Wang, *Intermetallics*, 52, 64, (2014)
- S. M. Sichkar, V. N. Antonov, V. P. Antropov, *Phys. Rev. B* 87, 064305, (2013)
- A. G. Van Der Geest, A. N. Kolmogorov, CALPHAD: *Comp. Coup. Phase Diag. and thermochem.* 46, 184, (2014)
- E. F. Venger, V. V. Milenin, I. B. Ermolovich, R. V. Konakova, V. N. Ivanov, D. I. Voitsikhovskii, *Semiconductors* 33, 865, (1999)

22. O. N. Grigor'ev, E. V. Prilutskii, E. G. Trunova, I. V. Kozak, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 41, 142, (2002)
23. D. Groh, W. J. Slough, R. Pandey, S. P. Karna, D. Dandekar, *Phys. Rev. B* 83, 115122, (2011)
24. H. Kölpin, D. Music, G. Henkelman, J. M. Schneider, *Phys. Rev. B* 78, 054122, (2008)
25. L. Sun, Y. Gao, B. Xiao, Y. Li, G. Wang, *J. Alloys and Compd.* 579, 457, (2013)
26. N. Miao, B. Sa, J. Zhou, Z. Sun, *Comp. Mater. Sci.* 50, 1559, (2011)
27. S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 220, 567, (2005)
28. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, (1996)
29. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892, (1990)
30. B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie, M. L. Cohen, *J. Comput. Phys.*, 131, 133, (1997)
31. N. R. Adsit, *Trans. Metall. Soc. AIME* 236, 804, (1966)
32. N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders, Philadelphia, (1976)
33. Z. -J. Wu, E. -J. Zhao, H. -P. Xiang, X. -F. Hao, X. -J. Liu, and J. Meng, *Phys. Rev. B* 76, 054115, (2007)
34. I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, *J. Phys. Condens. Matter* 14, 6989, (2002)
35. A. F. Young, C. Sanloup, E. Gregoryanz, S. Scandolo, R. J. Hemley, H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* 96, 155501, (2006)
36. Y. Liu, W.-C. Hu, D.-J. Li, K. Li, H.-L. Jin, Y.-X. Xu, C.-S. Xu, X.-Q. Zeng, *Comp. Mater. Sci.* 97, 75, (2015)
37. F. Gao, J. He, E. Wu, S. Liu, D. Yu, D. Li, S. Zhang, Y. Tian, *Phys. Rev. Lett.* 91, 015502, (2003)
38. A. Simunek, J. Vackar, *Phys. Rev. Lett.* 96, 085501, (2006)
39. K. Li, X. Wang, F. Zhang, D. Xue, *Phys. Rev. Lett.* 100, 235504, (2008)
40. Y. Li ,B. Xiao, T. Min, Z. Fan, S. Ma, L. Xu, *J. Alloy Compd.* 502, 28, (2010)
41. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, 1833, (1955)
42. M.D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, M. C. Payne, *Phys. Rev. B* 54, 16317, (1996)