



Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile LiAlSi'un Basınç Altında Elektronik ve Titreşim Özellikleri

Sinem Erden Gülebağlan^{1*}

¹ Van Yüzüncüyıl Üniversitesi, Van Meslek Yüksekokulu Elektrik ve Enerji Bölümü, Van, Türkiye, (ORCID: 0000-0001-9446-2211)

(İlk Geliş Tarihi 1 Aralık 2019 ve Kabul Tarihi 31 Aralık 2019)

(DOI: 10.31590/ejosat.629144)

ATIF/REFERENCE: Erden Gülebağlan, S. (2019). Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile LiAlSi'un Basınç Altında Elektronik ve Titreşim Özellikleri. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (17), 1340-1346.

Öz

Li içerikli malzemeler teknolojinin gelişmesinde önemli yere sahiptirler. Bu nedenle Li içerikli kristallerin yapısal elektronik ve dinamik özelliklerinin bilinmesi önemlidir. LiAlSi kristalinin yapısal, elektronik ve örgü dinamik özellikleri, ab-initio psödotensiyel metodu ve Genel Gradyent Yaklaşımı ile doğrusal bir tepki ile gerçekleştirilmiştir. LiAlSi kristali Zincblende yapıda olup uzay grubu $F\bar{4}3m$ 'dir. LiAlSi kristalinin örgü parametresi 6.0306 Å olarak bulunmuştur. Hesaplanan örgü parametresi, yığın modülü ve yığın modülünün birinci dereceden basınca göre türevi, deneysel ve diğer teorik hesaplamalar ile uyumludur. Elektronik band yapısı ve fonon dağılım eğrisi, Quantum Espresso programı kullanılarak analiz edilmiştir. Fonon dağılım eğrisi ve fonon durumların yoğunluğu, yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi ile hesaplanmıştır. Fonon frekans değerleri pozitif olduğundan LiAlSi kristali kararlı yapıdadır. Daha sonra P= 8.892 GPa basınç altında elektronik band yapısı ve fonon dağılım eğrisi incelenmiştir. P=0.0 GPa basınçta LiAlSi kristali yarıiletken özelliği gösterirken P= 8.892 GPa basınç uygulandığında iletken özelliği gösterdiği ortaya konmuştur. Bu basınç değerinde de fonon frekans değerleri pozitifdir. Ayrıca iki farklı basınç altında (P=0.0 GPa ve P=8.892 GPa) Γ , X ve L yüksek simetri noktalarındaki enine, boyuna akustik ve enine, boyuna optik mod değerleri listelenmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarının literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: LiAlSi, Elektronik özellikler, Titreşim özellikleri, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.

Electronic and Vibrational Properties of LiAlSi under Pressure: A Density Functional Theory

Abstract

Li containing materials have an important place in the development of technology. Therefore, knowledge of the structural and dynamic properties of electronic Li-containing crystals is important. The structural, electronic and lattice dynamic properties of LiAlSi crystal was performed by an ab-initio pseudopotential method and a linear response with the General Gradient Approximation. LiAlSi crystal is in Zincblende structure and the space group is $F\bar{4}3m$. The lattice parameter of LiAlSi crystal was 6.0306 Å. The computed lattice parameter, bulk modulus and first-order derivation with respect to pressure of the bulk modulus agree well with the experimental and other theoretical calculations. The electronic band structure and phonon dispersion curve were analyzed by using the Quantum Espresso program. Phonon dispersion curve and phonon density of states were calculated by a density functional perturbation theory. Since the phonon frequency values are positive, the LiAlSi crystal is stable. Then, electronic band structure and phonon distribution curve under P= 8.892 GPa pressure were examined. LiAlSi crystal showed semiconductor properties at P = 0.0 GPa pressure, whereas P = 8.892 GPa pressure showed semi-metal properties. At this pressure, the phonon frequency values are also positive. In addition, transverse, longitudinal acoustic and transverse, longitudinal optical mode values at high symmetry points Γ , X and L under two different pressures (P = 0.0 GPa and P = 8.892 GPa) are listed. It is thought that the results of this study will contribute to the literature.

Keywords: LiAlSi, Electronic properties, Vibrational properties, Density Functional Theory.

* Sorumlu Yazar: Van Yüzüncüyıl Üniversitesi, Van Meslek Yüksekokulu Elektrik ve Enerji Bölümü, Van, Türkiye, ORCID: 0000-0001-9446-2211, sinemerdengulebaglan@yyu.edu.tr

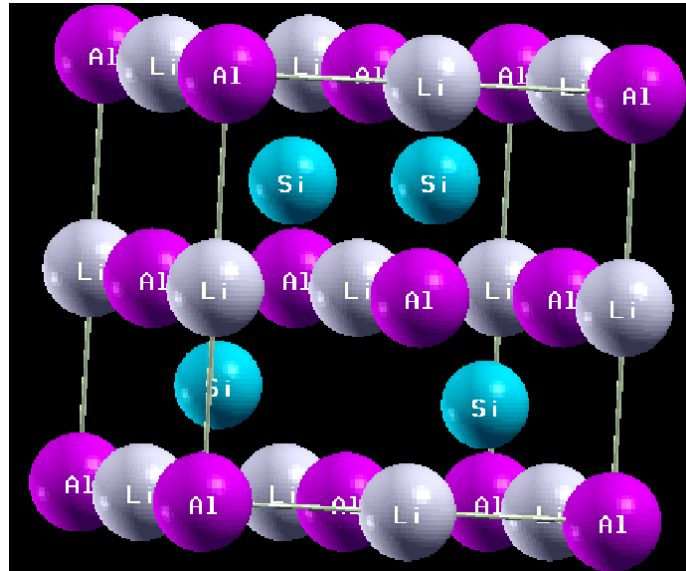
1. Giriş

Half- Heusler bileşikler termoelektrik, spintronik, optoelektronik malzeme üretiminde umut verici malzemelerdir (Kandpal ve diğ., 2006). Bu bileşikler ayarlanabilir enerji band aralıkları ve farklı elektronegatiflik özelliklerine sahiplerdir. Lityum orta derecedeki elektronegatif elementler ile kolayca bileşik oluşturmaktadırlar. Lityum tabanlı Half-Heusler bileşikleri geniş direkt ve indirekt band aralıklarına sahiptirler. Half-Heusler yapısı Li-dolu Zincblende yapısı olarak görülebilir (Casper ve diğ., 2012).

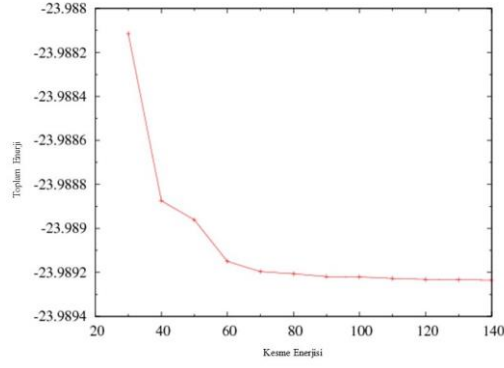
LiAlSi kristali için ilk araştırma Boom ve arkadaşları (1949) tarafından gerçekleştirilmiştir. Tillard ve arkadaşları (2005) Lityum-Alüminyum Silikondan oluşan en az dört bileşiğin var olduğunu ortaya koymuş ve bu bileşiklerin kristal yapılarını X-ışını analizinden yararlanarak incelemişlerdir. Tillard ve arkadaşları kristal yapılarını belirledikleri LiAlSi, Li₅AlSi₂ ve Li₉AlSi₃ kristallerini kullanarak Li/Li_xAl_ySi₃ elektrokimyasal hücrelerin galvanostik döngüsünden elde edilen sonuçları bildirmişlerdir. Ayrıca Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile bu bileşiklerin enerji stabilitesini ve elektronik yapılarını incelemişlerdir. Barth ve arkadaşları (2010) I-III-IV tabanlı LiAlSi ve LiAlGe Half- Heusler bileşiklerini deneysel olarak çalışarak bu bileşiklerin termoelektrik parametrelerini araştırmışlardır. 400 Kelvin de LiAlSi için Seeback katsayısını 160 VK⁻¹ olarak bulmuşlardır. Nowotny ve arkadaşları (1960) X-ışını kırınımı yöntemiyle LiAlSi kristali örgü parametresinin $a_{LiAlSi}=5.94 \text{ \AA}$ ve uzay grubunun $F\bar{4}3m$ olduğunu bulmuşlardır. Spina ve arkadaşları (2003) LiAlSi, Li₇Al₃Si₄, Li₁₈Al₂Si₆, Li₁₅Al₃Si₆ yapılarını X ışını kırınımı yöntemiyle incelemişlerdir. LiAlSi için Schuster ve arkadaşları (1976) da deneysel çalışma gerçekleştirmiş olup örgü parametresini 5.93 \AA olarak bulup, atomların koordinatlarını Li (1/2 1/2 1/2), Al (0 0 0), Si (1/4 1/4 1/4) olarak tespit etmişlerdir. Bu atomik koordinatlar ile oluşturulmuş LiAlSi yapısının prototipi Şekil 1 de çizilmiştir. Hesaplamalar bu atomik koordinatlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

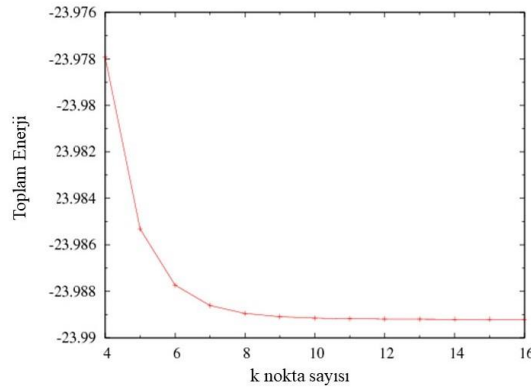
Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Genel Gradyent Yaklaşımı kullanılarak LiAlSi kristali için yapısal, elektronik ve dinamik özellikler incelenmiştir. Bu hesaplamalar için Quantum Espresso (Baroni ve diğ.,) paket programı kullanılmıştır. Değiş tokuş korelasyon enerjisi Genel Gradyent Yaklaşımı (Perdew ve diğ., 1996) içinde Perdew-Burke-Ernzerhof parametreleştirmesi kullanılarak tanımlanmıştır. Dalga fonksiyonları 80 Ryd'lik kesme enerjisi ile düzlem dalga temelinde genişletilmiştir. Şekil 2'de farklı kesme enerjilerine karşılık gelen toplam enerji değerleri gösterilmiştir. Tablo 1 de de 20, 40, 60, 80 ve 100 Ryd kesme enerjisi değerlerine karşılık gelen toplam enerji değerleri listelenmiştir. Elektronik yük yoğunluğu için kesme enerjisi 320 Ryd olarak alınmıştır.



Şekil 1. LiAlSi kristalinin prototipi.



Şekil 2. LiAlSi kristali için kesme enerjisine karşılık gelen toplam enerji değeri.

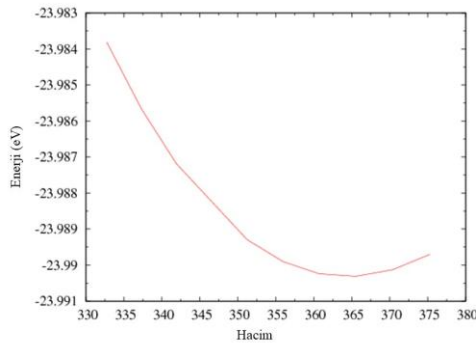


Şekil 3. LiAlSi kristali için k nokta sayısına karşılık hesaplanan toplam enerji değeri.

Tablo1. LiAlSi kristali için kesme enerjileri ve kesme enerjilerine karşılık gelen taban durum enerjileri.

E_{cut} (Ryd)	20	40	60	80	100
E_0 (Ryd)	-23.9881	-23.9888	-23.9892	-23.9892	-23.9892

LiAlSi kristalinin yapısal ve elektronik parametrelerini belirlemek için k-noktaları $12 \times 12 \times 12$ olarak kullanılmıştır. Şekil 3 de LiAlSi kristalinin k nokta sayısına bağlı olarak değişen toplam enerji değerleri görülmektedir. LiAlSi kristalinin kendinden tutarlı Kohn-Sham denklemlerinin (Kohn ve Sham, 1965) çözümleri elde edildikten sonra dinamik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi ile hesaplanmıştır. Brillouin bölgesinde $4 \times 4 \times 4$ 'lük q-noktaları (Monkhorst ve Pack, 1965) ile LiAlSi kristali için dinamik matrisler belirlenmiştir. Bu hesaplamalar yapılırken 10^{-8} Ryd olacak şekilde gerçekleştirilerek hassas hesaplamaların yapılmasına özen gösterilmiştir.



Şekil 4. LiAlSi kristali için hacim-toplam enerji bağıllığı

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

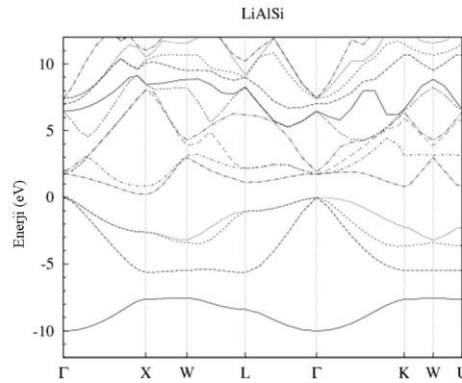
Bir malzemenin kararlılığı ve örgü parametresi (a (Å)), yığın modülü (B (GPa)), yığın modülünün basınca göre birinci türevi (B') gibi fiziksel özellikleri o malzemenin toplam enerjisi ile belirlenir. Bu sebeple LiAlSi kristalinin toplam enerjisi düzlem dalga psödopotansiyeller kullanılarak hacmin bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Şekil 4 de LiAlSi kristali için hacme bağlı toplam enerji değerleri çizilmiştir. LiAlSi kristalinin hacmin bir fonksiyonu olarak toplam enerjileri genel gradyent yaklaşımı kullanılarak belirlenip örgü parametresi, yığın modülü ve yığın modülünün basınca göre birinci türevi aşağıdaki denklemde gösterilmiş olan Birch-Murnaghan denklemine (Murnaghan, 1944) fit edilerek tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar teorik ve deneysel sonuçlar ile uyum içerisindedir. Tablo 2’de bu sonuçlar sıralanmıştır.

$$E(V) = E_0 + V_0 B_0 \left(\frac{9}{16} \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^3 B'_0 + \frac{9}{16} \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 (6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}}) \right) \quad (1)$$

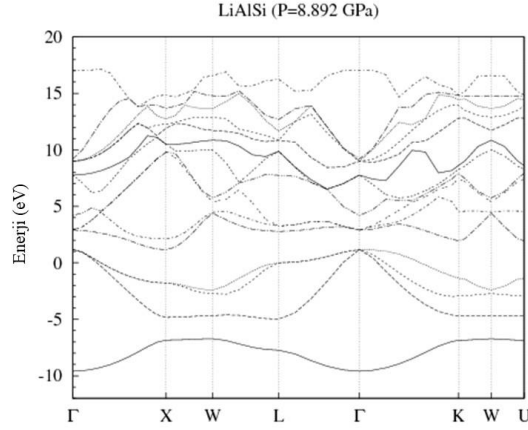
Tablo 2. Hesaplanan örgü parametresi, yığın modülü ve yığın modülünün basınca göre birinci türevi.

a (Å)	B (GPa)	B'
6.0306 [Bu çalışma]	60.66	4.44
5.9105 (Shan ve diğ., 2018)	65.28	5.00
5.9220 (Backelmann ve Schuster, 1974)		
5.9280 (Spina ve diğ., 2003)		
5.9370 (Kandpal ve diğ., 2006)		
6.0200 (Kacimi ve diğ., 2014)		

Kristal yapılar için elektronik band yapısının bilinmesi önemlidir. Hesaplanan örgü sabiti kullanılarak LiAlSi kristalinin elektronik band yapısı incelenmiştir. Bu incelemede $\Gamma \rightarrow X \rightarrow W \rightarrow L \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow W \rightarrow U$ yüksek simetri noktaları boyunca yapılmış olup, Brillouin bölgesinde $104 k$ noktası ile elektronik band yapısı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar gösterdi ki LiAlSi kristali $P=0.0$ GPa basınç altında yarıiletken özelliği göstermektedir. Şekil 5 de LiAlSi kristalinin elektronik band yapısı görülmektedir. Elektronik band aralığı 0.40 eV olup Γ -X indirekt band şeklindedir. Literatürdeki diğer teorik sonuçlar ile uyum içindedir. [1, 14] LiAlSi kristalinin elektronik band yapısı incelenecek olursa hem valans hem de iletim durumlarının dağılımı açık şekilde görülmektedir. Valans dağılımına bakıldığında 0.0 eV ile yaklaşık -6 eV enerji aralığına lokalize olduğu, iletim band dağılımına bakıldığında Γ noktasında ~ 1.8 eV, X noktasında ~ 0.5 eV şeklinde lokalize olduğu görülmektedir. $P=8.892$ GPa basınç uygulandığında ise elektronik band aralığı -0.0082 eV olduğu bulunmuştur. Sıfıra çok çok yakın olan elektronik band aralığı yaklaşık 0.0 eV kabul edilebilir. Böylelikle $P=0.0$ GPa basınç altında yarıiletken özelliği gösteren LiAlSi kristali $P=8.892$ GPa basınç altında iletken özelliği göstermektedir. $P=8.892$ GPa basınç altında LiAlSi kristalinin elektronik band yapısı Şekil 6 de gösterilmiştir.



Şekil 5. LiAlSi kristalinin $P=0.0$ GPa basınç altında elektronik band yapısı.

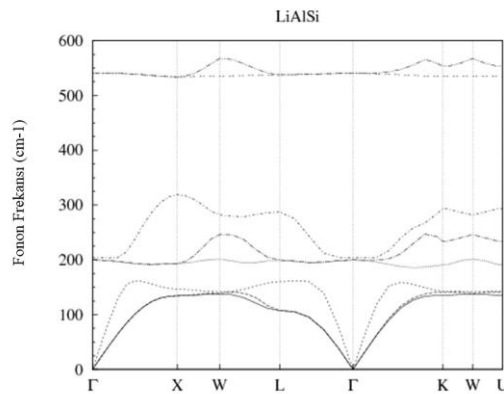


Şekil 6. LiAlSi kristalinin $P=8.892$ GPa basınç altında elektronik band yapısı.

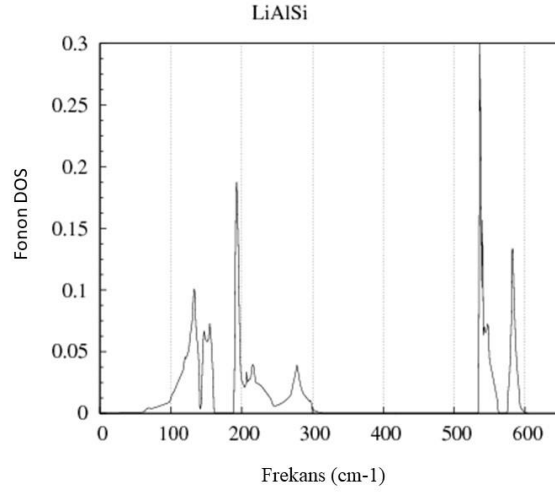
Tablo 3. LiAlSi kristali için $P= 0.0$ GPa ve $P= 8.892$ GPa basınç altında enerji aralıkları.

P (GPa)	$E_{\Gamma-\Gamma}$ (eV)	$E_{\Gamma-X}$ (eV)	$E_{\Gamma-L}$ (eV)
0.0	~1.8	~0.4	~1.5
8.892	~2.0	~0.0	~1.9

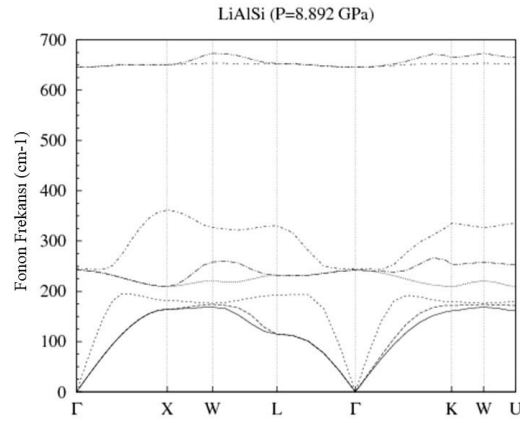
İkinci olarak kübik yapıda ve $F\bar{4}3m$ uzay grubuna ait LiAlSi kristalinin fonon dağılım eğrisi ve fonon durum yoğunluğu incelenmiştir. LiAlSi kristalinin birim hücresinde 3 atom bulunduğundan dolayı 9 adet fonon modu bulunmaktadır. Bunlardan 3'ü akustik mod ve 6 tanesi optik moddur. Akustik ve optik modlar, sırasıyla uzunlamasına akustik (LA), uzunlamasına optik (LO), enine akustik (TA) ve enine optik (TO) modlar olarak verilir. Şekil 7 da LiAlSi kristalinin $P=0.0$ GPa basınç altındaki fonon dağılımı ve şekil 8 de fonon durum yoğunluğu verilmektedir. Fonon modlar 0 ile 575 cm^{-1} arasında dağılım göstermektedir. Akustik ve optik modlar arasında bir aralık vardır. Ayrıca fonon frekans değerleri negatif değer almadığından LiAlSi kristalinin $P=0.0$ GPa basınç altında kararlı olduğu ifade edilebilir. 8.892 GPa değerinde basınç uygulandığında fonon dağılım eğrisi Şekil 9 da ve 8.892 GPa basınç altındaki fonon durum yoğunluğu ise Şekil 10'da verilmiştir. Bu basınç altında elde edilen fonon dağılım eğrisi incelendiğinde fonon frekans değerlerinin pozitif değerler aldığı görülmektedir. Bu da $P= 8.892$ GPa basınç altında da LiAlSi kristalinin kararlı olduğu bilgisinin verir. Yani LiAlSi kristali 8.892 GPa basınç altında kararlılığı korunmakta ancak elektronik özellikleri değişmektedir.



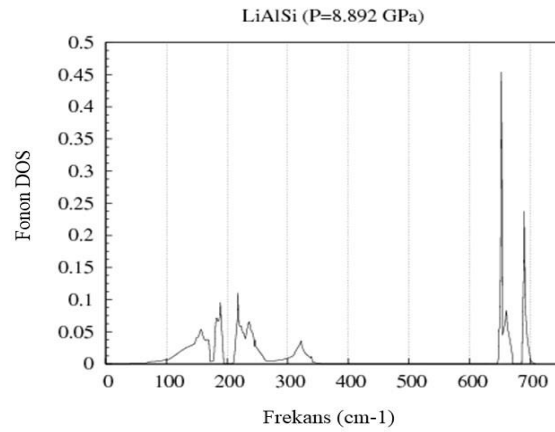
Şekil 7. LiAlSi kristalinin $P=0.0$ GPa basınç altında fonon dağılım eğrisi.



Şekil 8. LiAlSi kristalinin $P=0.0$ GPa basınç altında fonon durum yoğunluğu.



Şekil 9. LiAlSi kristalinin $P=8.892$ GPa basınç altında fonon dağılım eğrisi.



Şekil 10. LiAlSi kristalinin $P=8.892$ GPa basınç altında fonon durum yoğunluğu.

4. Sonuç

Bu çalışmada LiAlSi kristalinin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri incelenmiştir. Quantum Espresso programı kullanılarak Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Genel Gradyent Yaklaşımı ile örgü parametresi, yığın modülü ve yığın modülünün basınca göre birinci türevi hesaplanmıştır. Daha sonra elektronik band aralığı hesaplanarak LiAlSi kristalinin P=0.0 GPa basınç altında yarıiletken özelliği gösterdiği bulunmuştur. P= 8.892 GPa basınç uygulandığında ise LiAlSi kristali iletken özelliği gösterdiği ortaya konmuştur. P=0.0 GPa ve P= 8.892 GPa basınç değerlerindeki fonon dağılım eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen bu bulguları literatürde karşılaştıracak çalışmalar bulunmamaktadır. Bu çalışma bulgularının geleceğe ışık tutacağı düşünülmektedir.

Kaynakça

- Kandpal, H. C., Felser, C., Seshadri, R. (2006). Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds. *J. Phys. D.:Appl. Phys.* 39, 776-785. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/5/S02>
- Casper, F., Grof, T., Chadov, S., Balke, B., Felser, C. (2012). Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications. *Semicond. Sci. Technol.* 27, 063001/1-8. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/6/063001>
- Boom, E. (1949). *Doklady Akademii Nauk SSSR* 645-646.
- Tillard, M., Belin, C., Spina, L., Jia, Y. Z. (2005). Phase stabilities electronic and electrochemical properties of compounds in the Li-Al-Si system. *Solid States Science* 7, 1125-1134. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.04.010>
- Barth, J., Fecher, G. H., Schwind, M., Beleanu, A., Felser, C., Shkabko, A., Weidenkaff, A., Hass, J., Reller, A., Köhne, M. (2010). Investigation of the Thermoelectric Properties of LiAl Si and LiAlGe. *Journal of Electronic Materials*, 39(9), 1856-1860. DOI: [10.1007/s11664-010-1076-9](https://doi.org/10.1007/s11664-010-1076-9)
- Nowotny, H., Holub, F. (1960). Untersuchungen an metallischen Systemen mit Flußspatphasen. *Mon. Für Chem. Verwandte-Teil. und Wiss.* 91, 877-887. <https://doi.org/10.1007/BF00929560>
- Spina, I., Jia, Y. Z., Ducourant, B., Tillard, M., Belin, C. (2003). Optoelectronic and transport properties of LiBZ (B= Al, In, Ga and Z= Si, Ge, Sn) semiconductors. *Z. Für Krist.-Cryst. Matter*, 218, 740-746. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.12.014>
- Schuster, H. U., Hinterkeuser, H. W., Schafer, W., Will, G. (1976). Investigation on Neutron Diffraction of the Phases LiAlSi and LiAlGe. *Z. Naturforsch.* 316, 1540-1541.
- Baroni, S., Corso, A. D., de Gironcoli, S., Giannozzi P. <http://www.pwscf.org>
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865-3868. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140, 1133-1138. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Monkhorst, H. J., Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13, 5188-5192. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressure. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 30(9), 244-247. doi: [10.1073 / pnas.30.9.244](https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244)
- Shan, S. H., Khan, S. H., Lafer, A., Murtaza, G. (2018). Optoelectronic and transport properties of LiBZ (B: Al, In, Ga and Z: Si, Ge, Sn) semiconductors. *Journal of Solid State Chemistry* 258, 800-808. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.12.014>
- Backelmann, W., Schuster, H. U. (1974). Ternäre Phasen im Dreistoffsystem Lithium - Gallium - Germanium. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 410, 233-240. <https://doi.org/10.1002/zaac.19744100303>
- Kacimi, S., Mehnane, H., Zaoui, A. (2014). I-II-V and I-III-IV half-Heusler compounds for optoelectronic applications: Comparative ab initio study. *J. Alloy. Compd.* 587, 451-458. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.046>