

Grafen–Benzeri Düzlemsel Bor Karbür Katmanına Sahip XBC (X=Li, Na, Mg ve Ca) Bileşiklerinin Kararlılıklarının İlk-Prinsiplerle İncelenmesi

Sezgin AYDIN

Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 06500, Teknikokullar, ANKARA TÜRKİYE
(Geliş / Received : 03.11.2014 ; Kabul / Accepted : 31.12.2014)

ÖZ

Grafen–benzeri düzlemsel bor karbür katmanına sahip XBC (X=Li, Na, Mg ve Ca) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve dinamik özellikleri ilk-prinsipler yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları yapılarak incelendi. Bileşikler için kapsamlı bir kararlılık analizi yapıldı: enerjistik kararlılıklarını tartışabilmek için oluşum entalpileri, mekanik kararlılıklarını tartışabilmek için elastik sabitler ve dinamik kararlılıklarını tartışabilmek için fonon spektrumları hesaplandı. İncelenen bileşikler içinde X=Mg’li yapı hariç diğer bütün kristallerin enerjistik, mekanik ve dinamik kararlı oldukları görüldü. Bundan başka, mekanik özellikleri karakterize edebilmek için, elastik sabitler yardımıyla bulk modülü, makaslama modülü ve Young modülü, alternatif olarak bağ uzunlukları ve kristal geometrisinden gelen bilgiler atomik bilgilerle birleştirilerek bağ dayanımları hesaplandı. Band yapısı hesaplamaları yapılarak bileşiklerin elektronik karakterleri aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: DFT, Lityum bor karbür, kararlılık, mekanik özellikler.

First-principles stability investigation of XBC (X=Li, Na, Mg ve Ca) compounds with graphene-like planar boron-carbide layer

ABSTRACT

The structural, electronic, mechanical and dynamical properties of XBC (X=Li, Na, Mg ve Ca) compounds with graphene-like planar boron carbide sheet are investigated by first-principles density functional theory calculations. A complete stability analysis is performed for the compounds: formation enthalpies are calculated to discuss energetic stability, elastic constants are calculated to discuss mechanical stability and phonon spectrum is calculated to discuss dynamical stability. Among the compounds, it is shown that all crystalline compounds except for the compound of X=Mg are energetically, mechanically and dynamically stable. Furthermore, in order to characterize mechanical properties of them, bulk modulus, shear modulus and Young modulus by means of calculated elastic constants, and alternatively bond strengths are calculated by combining crystal geometry and bond length information with atomic information. To clarify electronic behavior of the compounds, band structure calculations are performed.

Keywords: DFT, Lithium boron carbide, stability, mechanical properties.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

LiC₆ [1], MgB₂ [2], LiBC [3-6], MgB₂C₂ [7] gibi kristaller yapılarında özel olarak grafen-benzeri düzlemsel tabakalara sahiptirler ve teknolojiye çok geniş bir yelpazede uygulama alanı bulurlar. Özel olarak MgB₂’de ~40 K civarında süperiletkenlik keşfedilmesi, dikkatleri bu bileşik ve eş-yapılı bileşikler üzerine çekmiş [8], böylece bu tabakalı sistemler popüler bir malzeme ailesi haline gelmiştir. Bu malzeme ailesinin önemli üyelerinden biri heterografite tabakalarına sahip lityum bor karbür (LiBC)’dür: kristal yapı bakımından MgB₂ ile özdeştir, ancak özellikleri itibarıyla farklıdır. Mesela, MgB₂ süperiletken olmasına rağmen LiBC yarıiletkenidir [9], hatta bazı çalışmalarda yalıtkan olarak karakterize edilmiştir [10, 11]. LiBC’nin çeşitli fiziksel özellikleri hem teorik hem deneysel olarak

farklı araştırma grupları tarafından yoğun bir şekilde incelenmiştir [12-19].

Bu çalışmada, farklı bir bakış açısı olarak, hegzagonal LiBC-tipi kristal yapıda Li-yerine tek-değerlikli ve iki-değerlikli metaller yerleştirilerek üretilen XBC (X=Li, Na, Mg ve Ca) bileşiklerinin kararlılıkları, yapısal, elektronik, elastik, mekanik ve dinamik özellikleri (fonon spektrumları) yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde ilk-prinsipler hesaplamaları yapılarak incelendi. LiBC’ye alternatif bileşikler sunularak şimdiye kadar tartışılmamış yeni bilgiler ve sonuçlar elde edildi.

2. HESAPSAL DETAYLAR (COMPUTATIONAL DETAILS)

Dinamik özellikleri de içine alan bütün yoğunluk fonksiyoneli hesaplamaları CASTEP paket programı ile yapıldı [20]. Değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini

* Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

e-posta:sezginaydin@gazi.edu.tr

Digital Object Identifier (DOI) : 10.2339/2015.18.4 197-201

tanımlamak için genelleştirilmiş gradyen yaklaşımının PW91 formu [21], iyonik kor ve değerlik elektronları arasındaki etkileşimleri çok yumuşak (ultrasoft) potansiyelimsiler (pseudopotansiyeller) kullanılarak modellendi [22]. Yapılan yakınsaklık testlerinden sonra, kesilim enerjisi 500 eV olarak seçildi. Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack şemasıyla üretilen $18 \times 18 \times 6$ 'lık k -noktalar kullanılarak örneklendi (bu indislere karşılık gelen k -nokta aralığı $0,023 \text{ 1/Å}$). Geometri optimizasyonları yapılırken, atomik koordinatlar ve örgü vektörlerini kapsayan bütün birim hücre parametreleri Broyden, Fletcher, Goldfarb and Shannon (BFGS) metodu ile rahatlatıldı [23] ve yakınsaklık için yazılımın “çok-hassas” (ultra-fine) kalitesine karşılık gelen şu kriterler kullanıldı: toplam enerji için 5×10^{-6} eV/atom, kuvvet için $0,01 \text{ eV/Å}$, maksimum stres için $0,02 \text{ GPa}$ ve maksimum atomik yer değiştirme için $5 \times 10^{-4} \text{ Å}$. Diğer taraftan, fonon dispersiyon eğrileri norm-korunumlu potansiyelimsiler [24] ve 850 eV 'lik kesilim enerjisi ile yapılan geometri optimizasyonlarından sonra, yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi (DFPT)'ni baz alan “doğrusal tepki” (linear response) metodu kullanılarak hesaplandı [25]. Bu metod, verilen bir pertürbasyona göre toplam enerjinin 2. türevinin hesaplanması için analitik bir yol sağlar, iyonik konumlara bağlı bir pertürbasyon dinamik matrisi ve fononları verir. İyonik koordinatlara göre, atomlar üzerindeki Hellmann-Feynman kuvvetlerinin türevi alınarak kuvvet sabitleri matrisi elde edilir. Bu matris, taban durum elektron yoğunluğuna ve atomik konumlarda meydana gelen değişime karşı gösterilen doğrusal-tepkiye bağlıdır. Yoğunluk fonksiyoneli formalizmi dahilindeki varvasyon prensibinden dolayı, enerjideki ikinci mertbe değişim elektron yoğunluğundaki birinci mertbe değişime bağlıdır. Böylece, DFPT problemi toplam enerjideki ikinci mertbe pertürbasyon minimize edilerek çözülebilir.

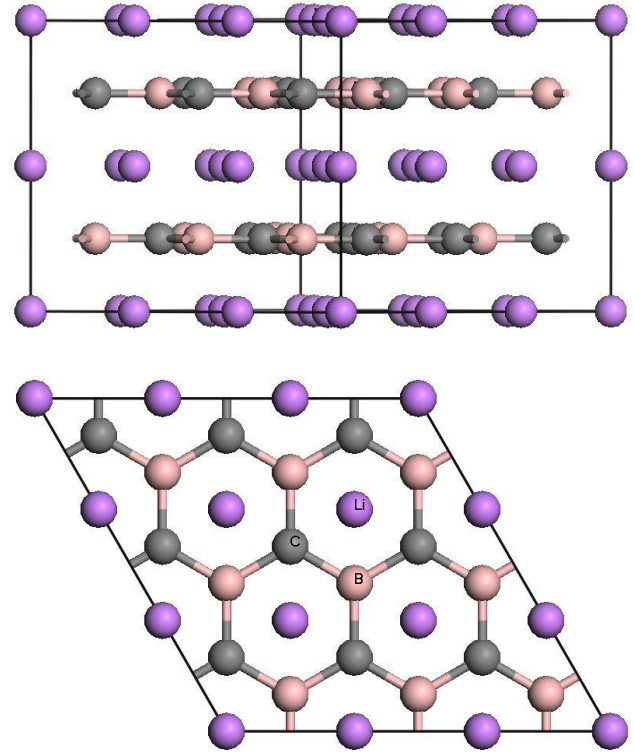
3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Grafen-benzeri düzlemsel katmanlara sahip Lityum bor karbür'ün kristal yapısı Şekil 1a, b'de gösterildi [26]. Yapı, düzlemsel bor karbür (BC) katmanları arasına yerleşmiş Li-atomu katmanlarından oluşur: kristal sistemi hegzagonaldir, uzay grubu $P6_3/mmc$, no:194'dir, birim hücresinde 2 lityum, 2 bor ve 2 karbon atomu bulunur. Tablo 1'de, XBC ($X=\text{Li, Na, Mg ve Ca}$) bileşikleri için hesaplanan yapısal parametreler ve oluşum entalpileri verildi. Atom başına oluşum entalpisi,

$$\Delta H (\text{eV/atom}) = [E^{\text{final}} - (2E_X^{\text{kati}} + 2E_C^{\text{kati}} + 2E_B^{\text{kati}})]/6 \quad (1)$$

ifadesiyle hesaplandı. Burada E^{final} XBC'nin toplam enerjisidir, E_X^{kati} , E_C^{kati} ve E_B^{kati} sırasıyla X, karbon ve bor elementleri için taban durum katı-örgülerinden alınan atom başına enerjilerdir: bu enerjiler belirlenirken, karbon için 8-atomlu *elmas* yapı, bor için 12-atomlu $\alpha\text{-B}_{12}$ 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.



Şekil 1. Ev sahibi yapı olan Lityum Bor Karbürün 3×3 süper-hücresinin (a) yandan ve (b) üstten görünüşü.

Tablo 1. XBC ($X=\text{Li, Na, Mg ve Ca}$) bileşikleri için hesaplanan örgü parametreleri (Å), hacim (Å^3) ve oluşum entalpisi (eV/atom) (deneysel değerlerle birlikte), düzlem içi bağ uzunluğu (d_i , Å) ve düzlemler arası uzaklık (d_o)

	LiBC	NaBC	CaBC	MgBC
a	2,744 2,748 ^a	2,812 2,778 ^b	2,957	2,849 2,810 ^c
c	7,085 7,053 ^a	8,402 8,266 ^b	8,207	7,717 7,380 ^c
V	46,186	57,542	62,138	54,246
ΔH (eV/atom)	-0,44	-0,08	-0,14	0,02
d_i	1,584	1,624	1,707	1,645
d_o	3,543	4,201	4,103	3,859

^a[Ref. 10]

^b[Ref. 27]

^c[Ref. 28]

Tablo 1'den, Li-elementi yerine Na, Mg, ve Ca elementleri yerleştirerek meydana getirilen yeni bileşiklerin ev sahibi LiBC kadar veya ondan daha yüksek kararlılıklara sahip olmadıkları, $X=\text{Mg}$ 'lu yapı hariç negatif oluşum entalpileri sayesinde $X=\text{Na}$ ve Ca 'lu yapıların enerjetik bakımdan kararlı kalabildikleri,

ancak yapıya lityum yerine X= Na, Mg ve Ca atomları girdiğinde oluşum entalpisinin dikkate değer bir şekilde büyüdüğü, başka bir deyişle kararlılığın kötüleştiği ve ilişkili olarak yapılarıdaki mevcut bağlanma eğilimlerinin zayıfladığı görüldü. Sunulan yapılar içinde CaBC'nin diğer bileşiklerden daha düşük entalpi değerine sahip olduğu ve NaBC'nin sıfıra oldukça yakın entalpi değerinden dolayı en az kararlı yapı olduğu, kararlılık sıralamasının LiBC > CaBC > NaBC şeklinde olduğu tespit edildi. Yeni yapılara ait örgü parametrelerinin, hacimlerin, düzlem içi ve düzlemler arası bağ uzunluklarının LiBC'nin değerlerinden daha yüksek oldukları gözlemlendi. Diğer taraftan, LiBC için hesaplanan değerler deneysel verilerle iyi uyum sergilediğinden, kullanılan hesap yöntemi güvenilirlik problemini aşarak uygulanabilirliğini göstermiş oldu.

Kristal yapıların kararlılıkları araştırılırken *enerjistik kararlılık* tek başına yeterli değildir, bunun yanında mekanik kararlılığın ve dinamik 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 [29] yardımıyla hekzagonal sistemin bağımsız elastik sabitleri (c_{11} , c_{33} , c_{44} , c_{12} ve c_{13}) hesaplandı ve Tablo 2'de listelendi.

Tablo 2. XBC (X=Li, Na, Mg ve Ca) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (c_{ij}), bulk modülü (B), makaslama modülü (G) ve Young modülü (E) (bütün nicelikler GPa birimindedir).

	c_{11}	c_{33}	c_{44}	c_{12}	c_{13}	B	G	E
LiBC	635,6	191,9	51,0	80,9	-4,3	150,8	130,4	303,6
NaBC	478,2	211,5	47,5	65,9	2,0	132,6	108,8	256,4
CaBC	410,8	316,6	130,9	24,6	65,4	160,6	153,8	349,7
MgBC	522,0	95,4	56,4	79,6	69,6	134,0	101,6	243,4

Bu elastik sabitlerin hekzagonal sistem için

(i) $c_{44} > 0$,

(ii) $c_{11} > |c_{12}|$,

(iii) $(c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2$

şeklinde verilen bütün şartları [30] sağladıkları görüldü, böylece XBC (X=Li, Na, Mg ve Ca) bileşiklerinin mekanik kararlı oldukları belirlendi. NaBC durumunda c_{33} değerinin, CaBC durumunda c_{33} ve c_{44} değerlerinin ev sahibi yapıyınkilerden daha yüksek oldukları gözlemlendi. Bundan başka, sunulan bileşiklerin bulk (B), makaslama (G) ve Young (E) modülü gibi mekanik özellikleri elastik sabitler kullanılarak hesaplandı [30] ve Tablo 2'de verildi. NaBC'de ev sahibi yapıdan daha düşük mekanik özellikler elde edilirken, CaBC'de ev sahibi yapıdan daha yüksek mekanik özellikler elde edildi. Bundan başka, alternatif bir mekanik özellik olarak, verilen bir kristalin sertlik davranışının karakterize edilmesinde işlevsel bir şekilde kullanılabilen [31] *bağ dayanımları* incelendi. Verilen

bir kristalde, i ve j atomları tarafından oluşturulan bir bağın bağ dayanımı şu ifadeyle tanımlanır [31, 32]:

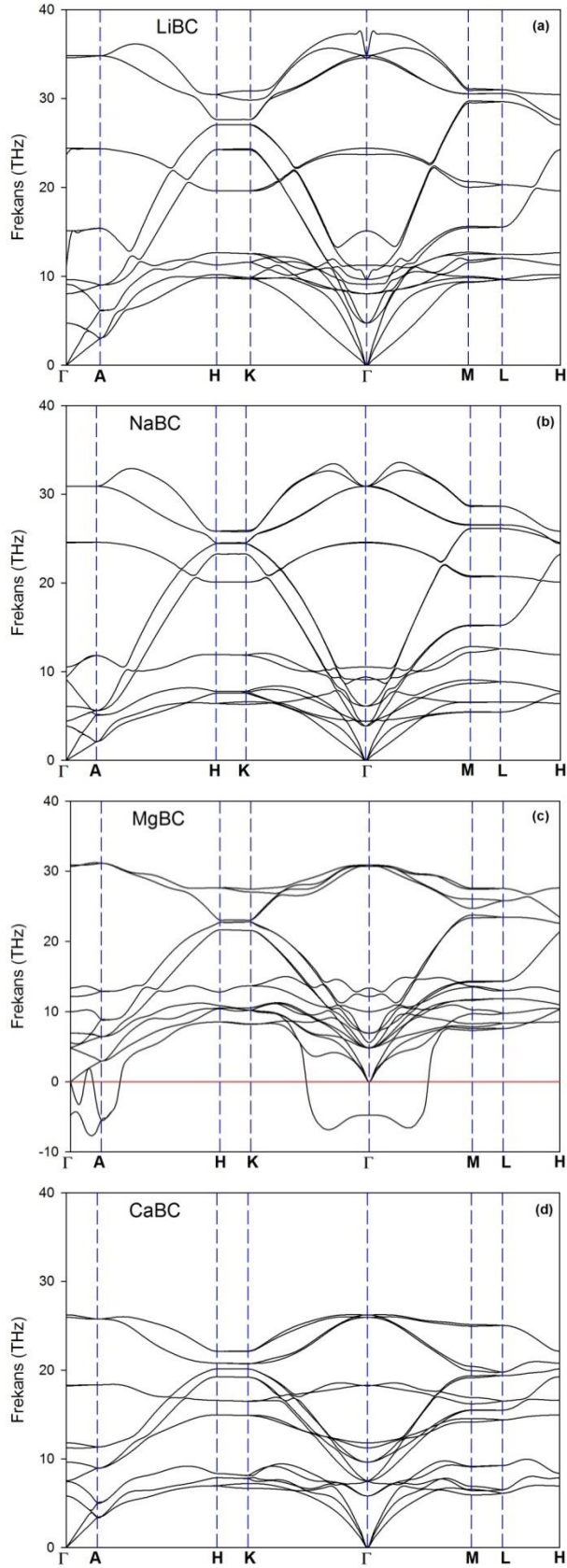
$$S_{ij} = \sqrt{e_i e_j} / (n_i n_j d_{ij}) \quad (2)$$

burada d_{ij} bağ uzunluğudur, n_i ve n_j sırasıyla i ve j atomunun koordinasyon sayıları, e_i ve e_j 'de referans enerjileridir. Verilen bir a atomunun referans enerjisi $e_a = Z_a/R_a$ ile hesaplanır; Z_a atomun değerlik elektron sayısı, R_a da yarıçapıdır. Daha iyi bir mekanik karakterizasyon sunabilmek için ilgilenilen bileşiklerdeki olası bağların (B-C, X-B ve X-C bağları) bağ dayanımları hesaplandı ve Tablo 3'te listelendi. Bütün bileşiklerde, literatürde LiBC için yapılan tartışmalara uygun olarak, tabaka içi düzlemsel B-C bağlarının, tabakalar arası diğer bağlardan daha yüksek dayanımlara sahip oldukları görüldü. X=Na ve Ca durumunda B-C bağına ait bağ dayanımının LiBC'dekinden daha düşük olduğu, böylece tabakalar arasında yerleşen X atomunun B-C tabakasının bağlanma doğasını etkilediği tespit edildi. En düşük bağ dayanımı X=Ca'lı yapıda gözlemlendi ve yapının metalik karakterde olduğu (aşağıda tartışılacaktır) göz önüne alındığında, yapı içinde düzlemsel olarak şekillenen B-C bağ dokusunun elektronik özellik üzerinde önemli bir rol oynadığı sonucuna varıldı.

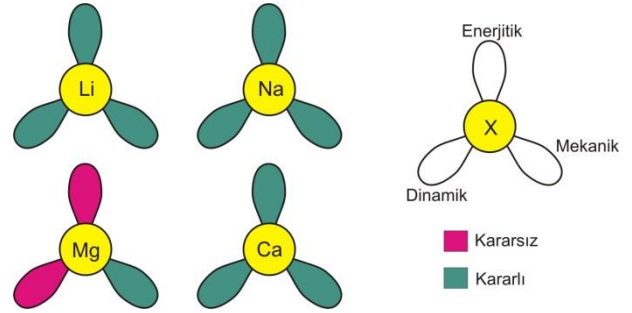
Tablo 3. XBC (X=Li, Na ve Ca) bileşikleri için hesaplanan bağ dayanımları

	B-C	X-C	X-B
LiBC	0,256	0,007	0,005
NaBC	0,250	0,005	0,004
CaBC	0,237	0,005	0,004

Diğer taraftan, kararlılık tartışmasının son adımı olarak bileşiklerin fonon dispersiyon eğrileri/fonon spektrumları hesaplandı ve Şekil 2(a)-(d)'de sunuldu. X=Li, Na, Ca'lı bileşikler dinamik kararlı kalabilirken, yukarıda bahsedilen pozitif oluşum entalpisi değeriyle uyumlu olarak MgBC bileşiğinin gözlenen negatif frekanslardan dolayı dinamik kararlı olmadığı belirlendi. Bileşiklerin enerjistik, mekanik ve dinamik kararlılıkları Şekil 3'te şematik bir şekilde özetlendi.

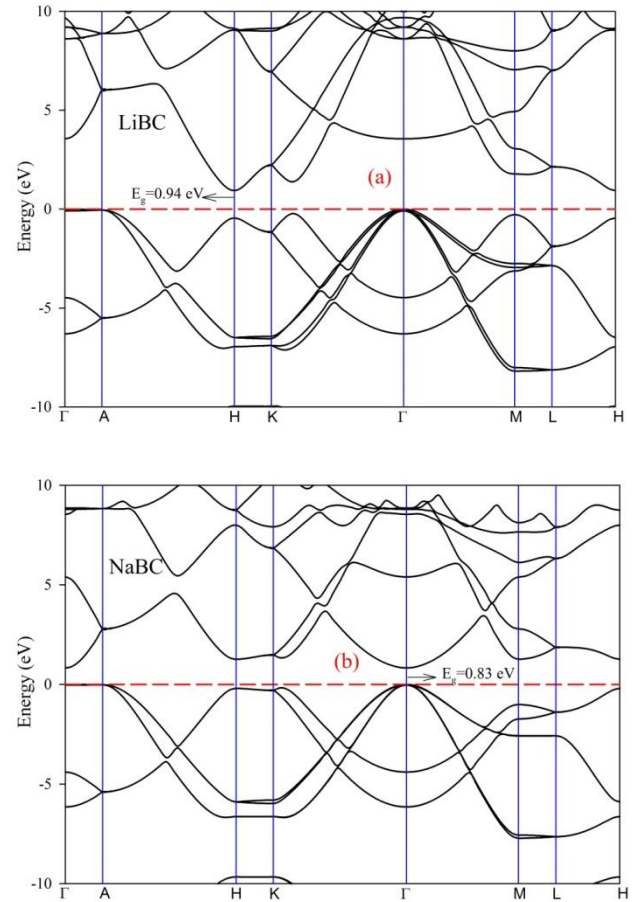


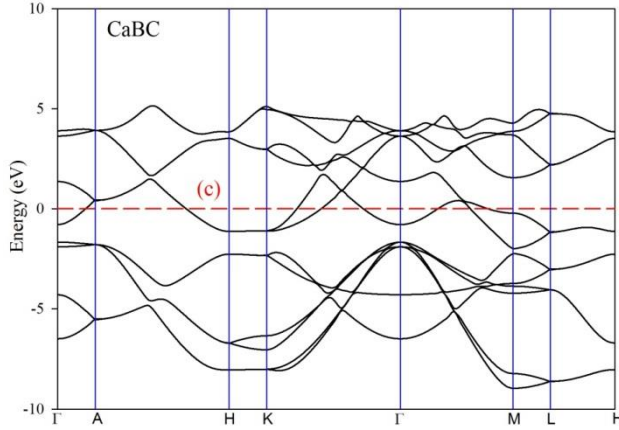
Şekil 2. a) LiBC, b) NaBC, c) MgBC ve d) CaBC'nin fonon spektrumları.



Şekil 3. XBC (X=Li, Na, Mg ve Ca) bileşikleri için enerjistik, mekanik ve dinamik kararlılıkların şematik gösterimi.

Ayrıca, sunulan bileşiklerin elektronik karakterlerini (metal, yarıiletken/yalıtkan) ortaya koymak için band yapıları hesaplandı ve Şekil 4(a)-(c)'de gösterildi. Şekil 4a'dan, LiBC'nin yarıiletken karakterde olduğu, $\Gamma \rightarrow H$ arasında $0,94 \text{ eV}$ olarak hesaplanan indirekt yasak enerji aralığının rapor edilen 1 eV değeriyle uyumlu olduğu görüldü [9, 13]. Şekil 4b'den, NaBC'nin $0,83 \text{ eV}$ 'lik direkt band aralığına sahip bir yarıiletken olduğu, Şekil 4c'den, Fermi enerjisini kesen bandlardan dolayı CaBC'nin metalik olduğu tespit edildi. Başka bir deyişle, Li-atomu yerine geçen yeni atomun band aralığını değiştirebilmek yanında, kristalin elektronik karakterini de değiştirebildiği görüldü.





Şekil 4. a) LiBC, b) NaBC ve c) CaBC'nin elektronik band yapısı (MgBC kararsız olduğundan band yapısı hesaplanmadı). Yataydaki tireli kırmızı çizgi Fermi enerjisini temsil ediyor.

4. SONUÇLAR (CONCLUSION)

XBC (X=Li, Na, Mg ve Ca) bileşiklerinin enerjistik, mekanik ve dinamik kararlılıkları, yapısal, elektronik ve mekanik özellikleri ilk-prensipier yoğunluk fonksiyoneli teorisi hesaplamaları yapılarak incelendi. X=Mg'li yapı hariç diğer bütün kristallerin enerjistik, mekanik ve dinamik kararlı oldukları görüldü. Li-yerine alternatif atomlar yerleştirilerek band aralığının azaltılabildiği (X=Na durumu) veya kaybolarak (X=Ca durumu) ev sahibi yapıya metalik karakter kazandırılabilirdiği tespit edildi. Bununla birlikte, X-atomunun bağlanma doğasında meydana getirdiği değişimlerle ilişkili olarak mekanik özelliklerin değiştiği, hatta X=Ca'lı yapının ev sahibi yapıdan daha iyi mekanik özellikler sergilediği, B-C katmanındaki bağlanmanın da etkilenerek elektronik özellikler üzerinde önemli bir rol oynadığı gözlemlendi.

5. TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Çalışma kapsamındaki hesaplamaların bir bölümü Gazi Üniversitesi Yüksek Başarımlı Bilgisayar Sistemi'nde (Gazi-HPCC) yapıldı.

6. KAYNAKLAR (REFERENCES)

- 1) Z. -H.Pan, J. Camacho, M. H. Upton, A. V. Fedorov, C. A. Howard, M. Ellerby, T. Valla, *Phys. Rev. Lett.* 106, 187002 (2011)
- 2) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature (London)* 410, 63 (2001)

- 3) P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvag, *Phys. Rev. B* 64, 224509 (2001)
- 4) R. P. Singh, *Asian J. Adv. Basic Sci.* 2 (1), 125 (2014)
- 5) F. Krumeich, M. Wörle, P. Reibisch, R. Nesper, *Micron* 63, 64 (2014)
- 6) *Z. Naturforsch.* 67b, 1212 (2012)
- 7) E. Spano, M. Bernasconi, E. Kopnin, *Phys. Rev. B* 72, 014530 (2005)
- 8) H. J. Choi, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 80, 064503 (2009)
- 9) H. Rosner, A. Kitaigorodsky, W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* 88, 127001 (2002)
- 10) A. M. Fogg, P. R. Chalker, J. B. Claridge, G. R. Darling, M. J. Rosseinsky, *Phys. Rev. B* 67, 245106 (2003)
- 11) A. M. Fogg, J. Meldrum, G. R. Darling, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 10043 (2003)
- 12) J. Hlinka, V. Zelezny, I. Gregora, J. Pokorny, A. M. Fogg, J. B. Claridge, G. R. Darling, M. J. Rosseinsky, *Phys. Rev. B* 68, 220510(R) (2003)
- 13) A. V. Pronin, K. Pucker, P. Lunkenheimer, A. Krimmel, A. Loidl, *Phys. Rev. B* 67, 132502 (2003)
- 14) J. K. Dewhurst, S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, B. Johansson, *Phys. Rev. B*, 020504(R) (2003)
- 15) B. Renker, H. Schober, P. Adelman, P. Schweiss, K.-P. Bohnen, R. Heid, *Phys. Rev. B*, 69, 052506 (2004)
- 16) K.-W. Lee, W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* 68, 085308 (2003)
- 17) R. Caputo, *RSC Adv.* 3, 10230 (2013)
- 18) R. Miao, L. Zhang, C. Liu, J. Yang, M. Luan, Q. Zhang, Z. Bai, *Solid State Comm.* 168, 15 (2013)
- 19) A. A. Kuzubov, N. S. Eliseeva, P. O. Krasnov, F. N. Tomilin, A. S. Fedorov, A. O. Lykhin, *J. Exp. Theo. Phys.* 114 (6), 1018 (2012)
- 20) 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)
- 21) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992)
- 22) D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990)
- 23) B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie, M. L. Cohen, *J. Comput. Phys.* 131, 133 (1997)
- 24) J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne, V. Heine, *Phys. Rev. B* 47, 4174 (1993)
- 25) K. Refson, S. J. Clark, P. R. Tulip, *Phys. Rev. B* 73, 155114 (2006)
- 26) M. Wörle, R. Nesper, G. Mair, M. Schwarz, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 621, 1153 (1995)
- 27) P. P. Singh, *Solid State Commun.* 124, 25 (2008)
- 28) N. Kato, H. Nagao, K. Nishikawa, K. Nishidate, K. Endo, *Inter. J. Quantum Chem.* 96, 457 (2004)
- 29) N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders, Philadelphia, 1976
- 30) Z. -J. Wu, E. -J. Zhao, H. -P. Xiang, X. -F. Hao, X. -J. Liu, and J. Meng, *Phys. Rev. B* 76, 054115 (2007)
- 31) A. Simunek, J. Vackar, *Phys. Rev. Lett.* 96, 085501 (2006)
- 32) A. Simunek, *Phys. Rev. B* 75, 172108 (2007)