



## Lityum bor karbür (LiBC) bileşiğinin yapısal, elektronik ve mekanik özelliklerinin basınç altında değişimi

Sezgin Aydın \*<sup>ID</sup>

Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Teknikokullar, Ankara, 06500, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Dolaylı band aralığı karakterinin basınçla değişimi
- Sertliğin basınçla değişimi
- Basıncın fonon mod frekansları üzerine etkisi ve dinamik kararlılık

### Makale Bilgileri

Geliş: 09.10.2014  
Kabul: 05.10.2017

### DOI:

10.17341/gazimmfd.406775

### Anahtar Kelimeler:

Lityum bor karbür,  
yoğunluk fonksiyoneli  
teorisi,  
band gap,  
mekanik özellikler,  
sertlik, basınç

### ÖZET

Lityum bor karbür (LiBC) katı bileşiğinin yapısal, elektronik, mekanik ve dinamik özelliklerinin basınçla değişimi (0-50 GPa) ilk-prensipier düzlem dalga yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) hesaplamaları yapılarak incelendi. Örgü sabitlerinin davranışı göz önüne alındığında,  $c$  örgü parametresinin basınca  $a$  örgü parametresinden daha duyarlı olduğu görüldü. Bundan başka, elastik sabitler ve bağlı olarak bulk modülü, makaslama modülü ve Young modülünün basınç altındaki değişimleri incelendi. Detaylı durum yoğunluğu ve band yapısı hesaplamalarından, kristalin yarıiletken doğasını yansıtan yasak enerji aralığının basınçla nasıl değiştiği araştırıldı. Mulliken bağ popülasyonu ve atomik yük analizinden elde edilen sonuçlar kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden gelen bilgilerle birleştirilerek, kristaldeki bağlanmanın doğası incelendi. Daha sonra, yapıdaki tabaka-içi ve tabakalar arası bağların uzunluklarının basınçla nasıl değiştiği araştırıldı. Hesapsal sonuçlar deneysel verilerle ve diğer teorik çalışmalarla karşılaştırıldı.

## Changing of the structural, electronic and mechanical properties of lithium boron carbide (LiBC) with pressure

### H I G H L I G H T S

- Changing of indirekt band gap characteristics with pressure
- Changing of microscopic hardness with pressure
- Effect of pressure on the frequencies of the phonon modes and dynamic stability

### Article Info

Received: 09.10.2014  
Accepted: 05.10.2017

### DOI:

10.17341/gazimmfd.406775

### Keywords:

Lithium boron carbide,  
density functional theory,  
band gap,  
mechanical properties,  
hardness,  
pressure

### ABSTRACT

The structural, electronic, mechanical and dynamic properties of lithium boron carbide (LiBC) under hydrostatic pressure have been investigated by performing first-principles plane wave density functional theory calculations. It is shown from calculated lattice parameters,  $c$  lattice parameter is more sensitive to pressure than  $a$  lattice parameter. Furthermore, deviations of the single-crystal elastic constants and related mechanical properties such as bulk, shear and Young's moduli with pressure are studied. It is appeared from detailed density of states and band structures that how does energy gap change with pressure. Combining the results of Mulliken bond population and atomic charge analysis with information acquired from partial density of states curves, binding nature of the crystal is investigated in detail. Furthermore, it is studied how to change length of interlayer and intralayer bonds versus pressure. And, calculated results are compared with experimental and other theoretical data.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Grafen-geometril düzlemsel tabakalara sahip  $\text{LiC}_6$  [1],  $\text{MgB}_2$  [2],  $\text{MgAlB}_4$  [3],  $\text{TmAlB}_4$  [4],  $\alpha\text{-HoAlB}_4$  ve  $\alpha\text{-ErAlB}_4$  [5],  $\text{MgB}_2\text{C}_2$  [6] gibi kristaller teknolojiye ısı özellikler, mekanik özellikler ve elektronik özelliklere kadar uzanan geniş bir yelpazede uygulama alanı bulurlar. Özellikle  $\text{MgB}_2$ 'de  $\sim 40$  K civarında yüksek sıcaklık süperiletkenliğin keşfi, kontrol edilebilir elektronik özelliklere sahip olmaları gibi durumlar bu tabakalı sistemleri popüler bir malzeme ailesi haline getirmiştir. Lityum bor karbür (LiBC) de bu ailenin önemli bir üyesidir, yapı bakımından  $\text{MgB}_2$  ile özdeşdir, ancak düzlemsel bor katmanı yerine bor ve karbon atomlarından oluşan bir katman, Mg iyonları yerine de Li iyonları içerir [7].  $\text{MgB}_2$  süperiletken olmasına rağmen LiBC yarıiletkenidir [8], hatta Fogg vd. [9, 10], Ravindran vd. [11]'nin yapmış olduğu çalışmalarda yalıtkan olarak karakterize edilmiştir. LiBC'nin çeşitli fiziksel özellikleri farklı araştırma grupları tarafından teorik ve deneysel olarak incelenmiştir. Örneğin, Fogg ve ark. LiBC'yi sentezlediler, Raman spektrumunu incelediler ve sıcaklık-bağımlı ölçümler yaptılar [9], Ravindran ve ark. LiBC'nin elektronik özelliklerini  $\text{MgB}_2$  ile karşılaştırarak araştırdılar ve  $1,81 \text{ eV}$ 'lik dolaylı band aralığı buldular [11]. Diğer taraftan, Hlinka ve ark. LiBC'nin infrared (IR) ve Raman spektrumlarını ölçtüler [12]. Pronin ve ark. LiBC'nin elektronik ve optik özelliklerini araştırdılar, dc direnç ve ac dielektrik ölçümleri yaptılar, uzak- ve yakın-IR'de yansımaya katsayısını incelediler [13]. Bundan başka, Dewhurst ve ark. Li konsantrasyonuna bağlı olarak fonon spektrumunu hesapladılar ve Li içeriği arttıkça süperiletken kritik sıcaklığının düştüğünü buldular [14]. Renker ve ark. bileşiği sentezlediler ve inelastik nötron saçılması yoluyla fonon durum yoğunluğu ölçümleri yaptılar,  $\Gamma$  noktasındaki fonon modlarını ve frekanslarını hesapladılar [15]. Yine benzer şekilde, Lee ve ark.  $\Gamma$  noktasındaki fonon modlarını analiz ettiler, Born efektif yüklerini hesapladılar ve yapının infrared tepkisini incelediler [16]. Ayrıca, Lazicki ve ark. LiBC kristalinin basınç altındaki yapısal ve elektronik özelliklerini incelediler, artan basınçla birlikte Li atomları ile B-C katmanları arasındaki etkileşimin arttığını ve kristalin çok yüksek basınçlarda ( $\sim 324 \text{ GPa}$ ) yasak enerji aralığının kaybolduğunu yani metalleşmenin gerçekleştiğini rapor ettiler [7]. Bu çalışmada, LiBC'nin yapısal, elektronik, elastik, mekanik ve dinamik (fonon) özelliklerini içine alan geniş bir fiziksel özellik yelpazesi dikkate alındı. Bu özelliklerin 0-50 GPa hidrostatik basınç altında nasıl değiştikleri incelendi.

## 2. HESAPSAL DETAYLAR (COMPUTATIONAL DETAILS)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), atomik ve moleküler sistemlerin davranışlarını kuantum mekaniği yöntemlerini kullanarak açıklayan oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım, kuantum mekaniği teorisini az sayıda fizikçi ve kimyacı tarafından kullanılan özel bir sanat olmaktan çıkarıp kimya, fizik, malzeme bilimi, kimya mühendisliği, jeoloji ve diğer disiplinlerde çok sayıda araştırmacı tarafından

kullanılan bir araca dönüştürmüştür [17]. Ayrıca, yaklaşım çok farklı yelpazedeki zorlayıcı bilimsel problemlere atomik ölçekte cevaplar bulabilmekte ve deneysel olarak gerçekleştirilmesi zor veya imkansız şartları güvenilir bir şekilde modelleyebilmektedir. Örneğin metal bir nano-parçacığın boyutu ve şeklinin amonyak sentezi üzerine etkileri [18], az miktarda bizmut içeren bakırın kırılgenliğinin açıklanması [19] ve gezegen oluşumu modellerinde materyallerin kristal özelliklerinin ve termodinamik davranışlarının incelenmesi [20] gibi problemler DFT ile ele alınabilir. Çalışma kapsamındaki bütün yoğunluk fonksiyoneli hesaplamaları CASTEP paket programı ile yapıldı [21]. CASTEP özel olarak katı-hal malzeme bilimi için tasarlanmış kuantum mekanik bazlı bir programdır; yarıiletkenler, seramikler, metaller, mineraller ve zeolitler gibi materyallerin kristal yapılarının ve yüzeylerinin özelliklerini araştırmak için yaygın bir şekilde kullanılır [22]. Deneysel ölçümlerle iyi uyum içinde olan tutarlı ve hassas sonuçlar üretebildiği gibi, deneysel hassasiyetin ve deneysel şartların zorlandığı durumlarda yaptığı öngörülerle bilimsel araştırmaların önünü açabilir. Diğer taraftan, bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalarla ilgili teknik ayrıntılar aşağıda verildi. Değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini tanımlamak için genelleştirilmiş gradyent yaklaşımının PW91 formu [23], iyonik kor ve değerlik elektronları arasındaki etkileşimleri modellemek için ultrasoft pseudopotansiyeller kullanıldı [24]. Kesilim enerjisi yakınsaklık testlerinden sonra  $500 \text{ eV}$  olarak seçildi. Li, Mg ve B atomları için sırasıyla  $1s^2 2s^1$ ,  $2p^6 3s^2$  and  $2s^2 2p^1$  elektronik konfigürasyonları dikkate alındı. Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack şemasıyla üretilen  $18 \times 18 \times 6$ 'lık k-noktalar kullanılarak örneklendi (bu indislere karşılık gelen k-nokta aralığı  $0,023 \text{ \AA}^{-1}$ . Ayrıca band yapısı hesaplanırken daha hassas sonuçlar için k-nokta aralığı  $0,01 \text{ \AA}^{-1}$  alındı). Geometri optimizasyonları yapılırken, atomik koordinatlar ve örgü vektörlerini kapsayan bütün hücre parametreleri Broyden, Fletcher, Goldfarb and Shanno (BFGS) metodu ile gevşetildi [25] ve yakınsaklık için şu kriterler kullanıldı toplam enerji için  $5 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ , kuvvet için  $0,01 \text{ eV/\AA}$ , maksimum stres için  $0,02 \text{ GPa}$  ve maksimum atomik yerdeğiştirme için  $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ . Basınç altındaki geometri optimizasyonları yapılırken hidrostatik basınç uygulandı. Her bir basınç değeri için aynı başlangıç geometrisi ve aynı yoğunlukta k-noktalar kullanıldı. Mulliken analizi  $2 \times 2$  süper hücrede norm-korunumlu pseudopotansiyeller kullanılarak yapıldı.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Lityum bor karbür'ün kristal yapısı Şekil 1a, b'de gösterildi [26]. Yapı, düzlemsel B-C katmanları (heterografite tabakaları) arasına yerleşmiş Li katmanlarından oluşur, kristal sistemi heksagonaldir, uzay grubu  $P6_3/mmc$ , no, 194'dir, birim hücresinde 2 lityum, 2 bor ve 2 karbon atomu bulunur. Pembe renkli küreler bor atomlarını, gri renkli küreler karbon atomlarını ve mor renkli küreler lityum atomlarını temsil ediyor Tablo 1'de taban durum için

hesaplanan yapısal parametreler deneysel ve diğer hesapsal sonuçlarla birlikte verildi ve aralarında iyi bir uyum olduğu görüldü.

**Tablo 1.** Taban durum için hesaplanan ve deneysel örgü parametreleri  
(Calculated and experimental lattice parameters of the ground state)

	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
Bu çalışma	2,744	7,085	46,186
Deney [13]	2,751	7,055	
Deney [26]	2,750	7,058	
Deney [9]	2,748	7,053	

Daha sonra yapısal parametrelerin basınçla değişimleri göz önüne alındı ve sonuçlar Şekil 2’de sunuldu. Verilen basınç aralığında hesaplanan parametrelerde herhangi bir faz geçişinin varlığına işaret edebilecek bir dalgalanma görülmedi ve parametrelerin basınçla geleneksel olarak azaldıkları gözlemlendi. Sunulan veriler 2. dereceden bir polinoma fit edilerek, yapısal parametreler çalışılan aralıkta basıncın bir fonksiyonu olarak ifade edildi, sonuçlar aşağıda Eş. 1-3 ile verildi.

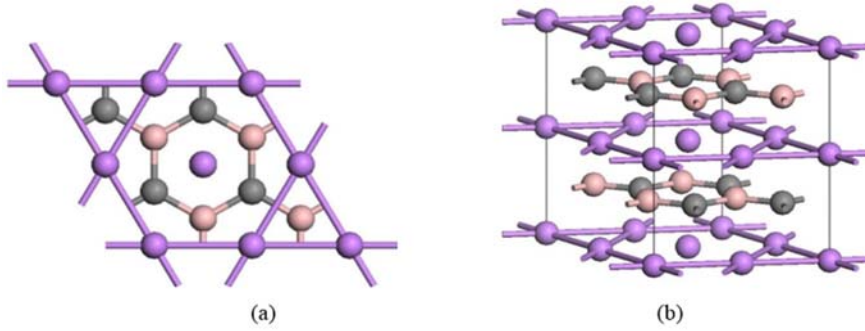
$$a (\text{Å}) = 2,744 - 3,421 \times 10^{-3}P + 1,967 \times 10^{-5}P^2 \quad (1)$$

$$c (\text{Å}) = 7,085 - 3,165 \times 10^{-3}P + 1,910 \times 10^{-5}P^2 \quad (2)$$

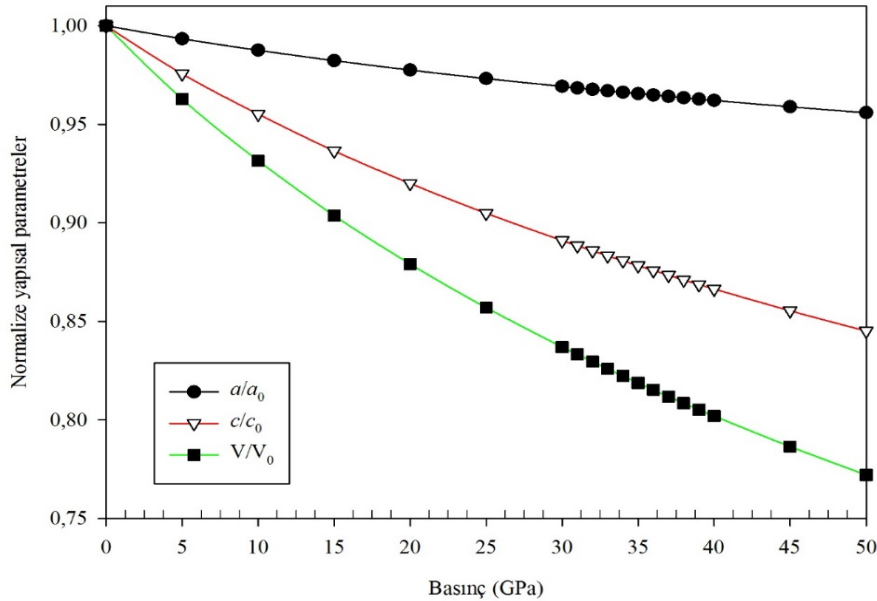
$$V (\text{Å}^3) = 46,190 - 0,314P + 2,040 \times 10^{-3}P^2 \quad (3)$$

Diğer taraftan, Şekil 3’te LiBC’nin band yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri sunuldu. Yatayda çizilen tireli mavi çizgi fermi enerjisini temsil ediyor. Şekil 3a’daki band yapısından, LiBC’nin elektronik olarak yarıiletken karakterde olduğu,  $\Gamma \rightarrow H$  arasında 0,94 eV olarak hesaplanan dolaylı yasak enerji aralığının rapor edilen 1 eV değeriyle uyumlu olduğu görüldü [8, 13].

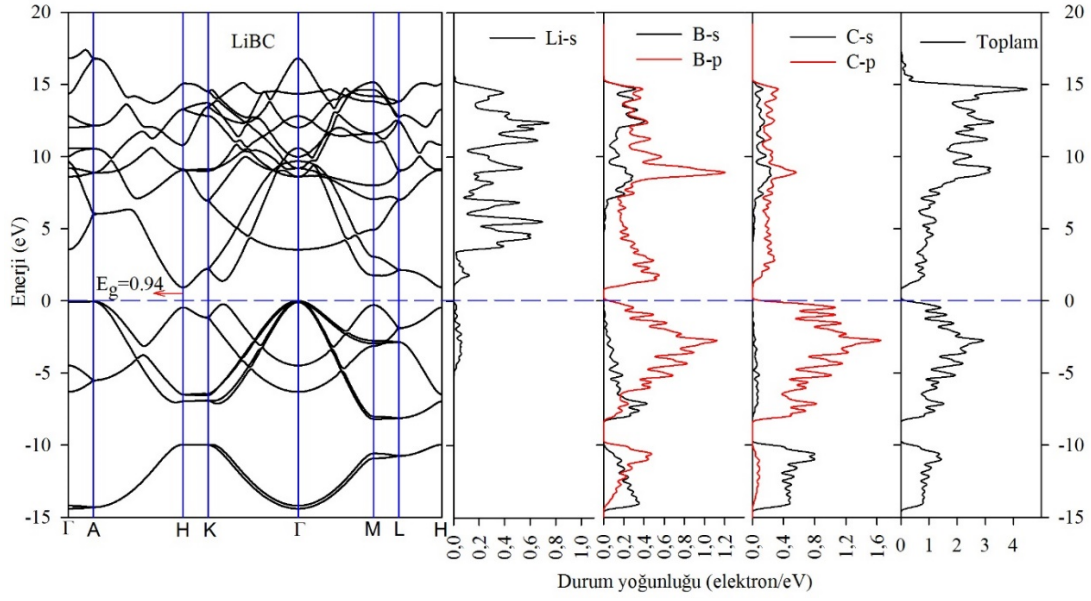
Bununla birlikte, yasak enerji aralığının ( $E_g$ ) basınçla değişimi Şekil 4’te gösterildi.  $E_g$ ’nin artan basınçla doğrusal olmayan bir şekilde azaldığı ve 50 GPa’da 0,82 eV değerine düştüğü gözlemlendi. Eğride görülen ~35GPa civarındaki pikin sebebi araştırıldı ve kristalin  $\Gamma \rightarrow H$  olan dolaylı band aralığı karakterinin  $M \rightarrow H$  şeklinde değiştiği tespit edildi. 30 GPa’da  $E_\Gamma - E_M = 0,029\text{eV}$  iken, 35 GPa’da bu farkın işaret değiştirerek -0,004eV ve 40 GPa’da -0,035eV olduğu görüldü.



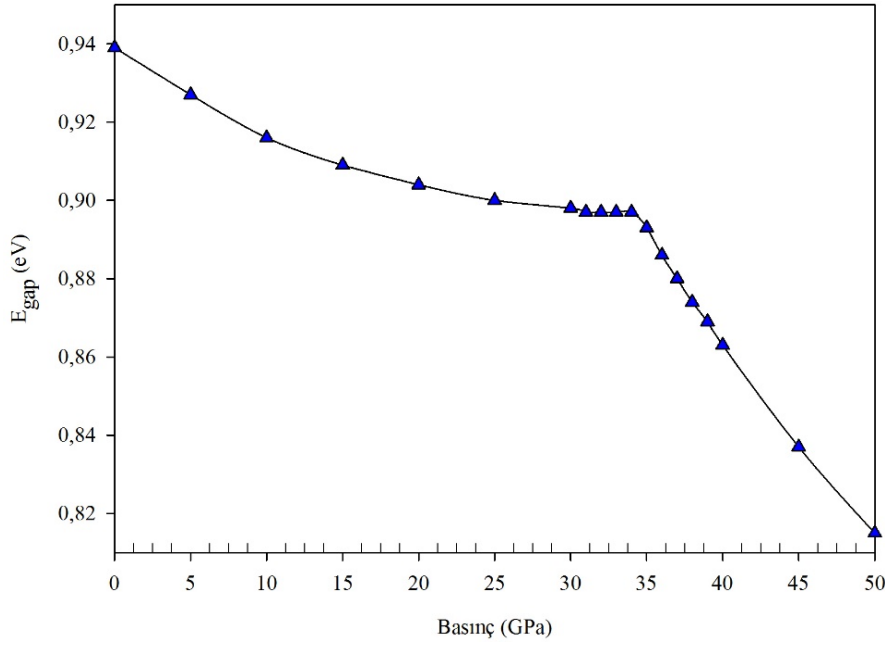
**Şekil 1.** LiBC 2×2 süper-hücrelerinin a) üstten ve b) yandan görünüşü (Top view a) and side view b) of 2×2 LiBCsupercell)



**Şekil 2.** Örgü parametrelerinin ve hacmin basınçla değişimi (The lattice parameters and volume versus pressure)



**Şekil 3.** LiBC'nin hesaplanan band yapısı ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri  
(Calculated band structure and partial density of states for LiBC)



**Şekil 4.** Yasak enerji aralığının basınçla değişimi (Calculated band gap as a function of pressure)

Şekil 3b'de sunulan kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden, -10 eV'den Fermi seviyesine kadar olan bölgede ve özellikle Fermi seviyesi civarında C-p ve B-p durumları arasında iyi bir hibritleşmenin var olduğu, başka bir deyişle bor ve karbon atomları arasında kuvvetli bir bağlanmanın meydana geldiği görüldü. Bu durum, bağlanma karakteristiklerini araştırma imkanı veren Mulliken analizi yardımıyla detaylı bir şekilde araştırıldı; atomların yükleri ve olası bağların overlap popülasyonları hesaplandı. Mulliken analizi yardımıyla yapıdaki bağlanmanın iyonik/kovalent karakteri ortaya konabilir ve bu analiz yapılırken şu hususlara dikkat

edilir [27], 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 artar. Atomik yüklerin sıfırdan ve birbirinden farklı olması mevcut bağlanma karakterine ilave olarak, iyonik bir bağlanmanın varlığına işaret eder. Tablo 2'de hesaplanan atomik yükler ve Tablo 3'te bağ overlap popülasyonları basıncın bir fonksiyonu olarak listelendi. Tablo 2'den, B ve C atomlarının, dolayısıyla bu atomlardan oluşan BC

katmanının negatif yüklü olduğu yani elektron kazandığı, Li atomlarının pozitif yüklü olduğu yani elektron kaybettikleri ve basınç arttıkça atomik yüklerin arttığı görüldü. Başka bir deyişle, yapının negatif yüklü katmanlar arasına yerleşmiş pozitif yüklü katmanlar şeklinde düşünülebileceği, metal katmanından BC katmanına yük transfer edildiği ve basınçla birlikte daha fazla yük transferinin meydana geldiği sonucuna varıldı.

**Tablo 2.** Mulliken atomik yüklerinin (temel  $e$  yükü biriminde) basınçla değişimi  
(Mulliken atomic charges in elementary charge unit  $e$  as a function of pressure)

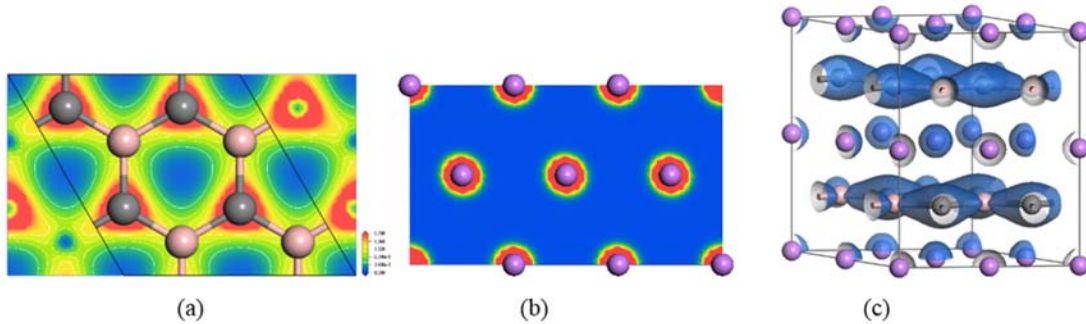
Basınç(GPa)	Li	B	C
0	1,19	-0,35	-0,85
5	1,23	-0,37	-0,86
10	1,27	-0,39	-0,87
15	1,30	-0,42	-0,88
20	1,33	-0,44	-0,90
25	1,37	-0,46	-0,91
30	1,40	-0,48	-0,92
35	1,43	-0,50	-0,93
40	1,45	-0,51	-0,94
45	1,48	-0,53	-0,95
50	1,51	-0,55	-0,96

Tablo 3'te verilen bağ overlap popülasyonları incelendiğinde, pozitif değerler yardımıyla kristal yapıda üç mümkün bağ olduğu tespit edildi (i) B-C, (ii) Li-C ve (iii) Li-B. BC katmanını oluşturan B-C bağlarının görece yüksek popülasyonları sayesinde diğerlerinden daha kovalent oldukları veya yüksek kovalent karakterde oldukları, Li-B ve Li-C bağlarının yukarıdaki yük analizi ile birlikte düşünüldüğünde iyonik karakterde oldukları tespit edildi. Basınç arttıkça yapı içindeki bütün bağların bağ popülasyon değerlerinin arttığı, yapı içindeki kovalent karakterin daha baskın hale geldiği görüldü. Diğer taraftan, hesaplanan bu değerlerin elektron yoğunluğunun 2- ve 3-boyutlu şekillenimleri ile birlikte değerlendirilmesi gerekir. Küresel simetrikli şekillenimler iyonik bağlanmaya işaret ederken, iki atom arasındaki uzay boyunca uzanan elektron yoğunlukları kovalent bağlanmayı gösterirler.

BC-katmanı için elektron yoğunluğu Şekil 5a'da, Li katmanı için Şekil 5b'de ve yapının tamamı için Şekil 5c'de gösterildi. Maviden kırmızıya doğru elektron yoğunluğu artıyor. BC-katmanındaki baskın kovalent bağlanma ve C-atomlarının B-atomlarından daha büyük olan negatif yükleri Şekil 5a'dan, Li-atomlarının iyonik karakteri Şekil 5b'den ve yapı içindeki bağlanmanın toplam karakteri Şekil 5c'den kolayca görülebilir. Ayrıca, bağ uzunlukları göz önüne alındı; Li-B ve Li-C bağlarının farklı elektronik karaktere

**Tablo 3.** Bağ uzunluklarının,  $d(\text{Å})$ , ve bağ overlap popülasyonlarının,  $M_P$ , basınçla değişimi  
(Calculated bond lengths and bond overlap populations as a function of pressure)

Basınç	Bağlar					
	B-C		Li-C		Li-B	
	$M_P$	$d$	$M_P$	$d$	$M_P$	$d$
0	1,18	1,582	0,08	2,360	0,09	2,360
5	1,20	1,572	0,09	2,323	0,09	2,323
10	1,22	1,563	0,10	2,290	0,10	2,290
15	1,20	1,555	0,10	2,261	0,11	2,261
20	1,25	1,547	0,11	2,235	0,12	2,235
25	1,26	1,541	0,11	2,212	0,13	2,212
30	1,28	1,534	0,12	2,191	0,14	2,191
35	1,29	1,529	0,13	2,172	0,14	2,172
40	1,31	1,523	0,13	2,154	0,15	2,154
45	1,32	1,518	0,14	2,137	0,16	2,137
50	1,30	1,514	0,15	2,121	0,17	2,121



**Şekil 5.** a) BC-katmanı b) Li-katmanı için elektron yoğunluğu c) 2×2 süper hücrede üç-boyutlu elektron yoğunluğu  
(Electron density for a) BC-layer and b) Li-layer c) 3D electron density in 2×2 süpercell)

sahip olmalarına rağmen aynı uzunluğa sahip oldukları tespit edildi. Şekil 6'da bağ uzunluklarının basınçla değişimleri gösterildi, çalışılan basınç aralığında bağ uzunluklarının hemen hemen doğrusal bir şekilde azaldığı, Li-B/Li-C bağlarının veya tabakalar arası bağların basınca tabaka-içi bağlardan daha duyarlı oldukları gözlemlendi. Bu durum, yukarıda bahsedilen bağlanma karakterleriyle uyumlu olarak B-C atomları arasındaki kuvvetli hibritleşmenin bir sonucudur. Ayrıca, fit işlemi yardımıyla normalize bağ uzunlukları basıncın bir fonksiyonu olarak yazıldı, sonuçlar aşağıda Eş. 4 ve Eş. 5 ile verildi.

$$d/d_0 = 1,000 - 1,278 \times 10^{-3}P + 8,065 \times 10^{-5}P^2, \quad (4)$$

(B-C bağları için)

$$d/d_0 = 1,000 - 3,105 \times 10^{-3}P + 2,099 \times 10^{-5}P^2, \quad (5)$$

(Li-B/Li-C bağları için)

Bir kristalin mekanik kararlı olabilmesi için elastik sabitlerinin ( $c_{ij}$ ) o kristal sistemine ait şartları sağlamaları gerekir [28]. Hekzagonal bir kristal için bağımsız 5-tane elastik sabit vardır ( $c_{11}$ ,  $c_{33}$ ,  $c_{44}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ ) ve bu sabitlerin kararlılık için basınç ile birlikte, aşağıda Eş. 6-11 ile verilen şartları sağlamaları istenir [29].

$$\tilde{C}_{44} > 0, \quad (6)$$

$$\tilde{C}_{11} > |\tilde{C}_{12}|, \quad (7)$$

$$\tilde{C}_{33} (\tilde{C}_{11} + \tilde{C}_{12}) > 2\tilde{C}_{13}^2, \quad (8)$$

$$\tilde{C}_{\alpha\alpha} = c_{\alpha\alpha} - P \quad (\alpha=1, 4), \quad (9)$$

$$\tilde{C}_{12} = c_{12} + P, \quad (10)$$

$$\tilde{C}_{13} = c_{13} + P. \quad (11)$$

LiBC kristalinin mekanik kararlılığını araştırmak için 5 GPa adımlarla 50 GPa'ya kadar her bir basınçta elastik sabitler "stress-strain" metodu [30] kullanılarak hesaplandı. Çalışılan basınç aralığında bütün şartların sağlandığı, başka bir deyişle 0-50 GPa basınç aralığında LiBC kristalinin bozulmadığı, mekanik olarak kararlı kaldığı görüldü. Ayrıca, Şekil 7a'da elastik sabitlerin basınçla değişimi sunuldu ve elastik sabitlerin artan basınçla birlikte doğrusal olarak arttıkları gözlemlendi. Bağlı değişimler dikkate alındığında elastik sabitler içerisinde  $c_{13}$ 'ün basınca diğer elastik sabitlerden daha duyarlı olduğu, 50 GPa'da 0 GPa'daki değerinin 25-katına yükseldiği belirlendi. Bununla birlikte, elastik sabitlerin basınç bağımlılığını daha iyi tanımlamak için elde edilen veriler bir doğruya fit edildi, sonuçlar aşağıda Eş. 12-16 ile verildi.

$$c_{11} = 646,4 + 7,424P \quad (12)$$

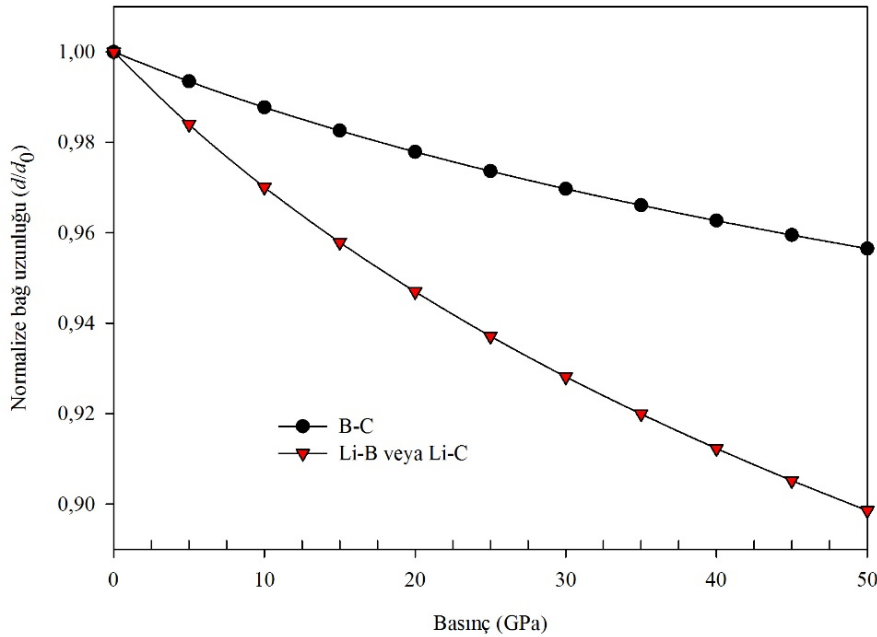
$$c_{33} = 196,9 + 3,459P \quad (13)$$

$$c_{44} = 50,6 + 1,676P \quad (14)$$

$$c_{12} = 85,6 + 2,314P \quad (15)$$

$$c_{13} = -5,7 + 2,266P \quad (16)$$

Diğer taraftan, bir kristal sisteminin elastik sabitleri biliniyorsa, daha detaylı mekanik özellik analizi yapılabilir. bulk (B, Eş. 17, Eş. 18, Eş. 23), makaslama (G, Eş. 19, Eş.



**Şekil 6.** Normalize ( $d/d_0$ ) bağ uzunluğunun basınçla değişimi B-C bağları için  $d_0 = 1,582\text{Å}$  ve Li-B/Li-C bağları için  $d_0 = 2,360\text{Å}$  (Pressure dependent normalized bond lengths  $d/d_0$ ,  $d_0 = 1,582\text{Å}$  for B-C bonds  $d_0 = 2,360\text{Å}$  for Li-B/Li-C bonds)

20, Eş. 24) ve Young modülleri (E, Eş. 25) hesaplanabilir. Hekzagonal bir sistem için kullanılacak matematiksel ilişkiler aşağıda verildi [28].

$$B_V = (1/9) [2(c_{11} + c_{12}) + 4c_{13} + c_{33}], \quad (17)$$

$$B_R = C^2/M, \quad (18)$$

$$G_V = (1/30) (M+12c_{44}+12c_{66}), \quad (19)$$

$$G_R = (5/2) [C^2 c_{44} c_{66}] / [3B_V c_{44} c_{66} + C^2 (c_{44} + c_{66})], \quad (20)$$

$$M = c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}, \quad (21)$$

$$C^2 = (c_{11} + c_{12})c_{33} - 2(c_{13})^2, \quad (22)$$

Burada V alt indisi Voigt, R alt indisi Reuss'un kısaltmasıdır. Verilen bir modülün Voigt değeri onun üst limitini verirken [31], Reuss değeri alt limitini verir [32]. Hill-Voigt-Reuss yaklaşımına [33] göre modülün değeri, bu iki değer arasında ortalamasına eşittir.

$$B = (B_V + B_R) / 2 \quad (23)$$

$$\text{ve} \\ G = (G_V + G_R) / 2 \quad (24)$$

Young modülü (E) özel olarak,

$$E = 9BG / (3B + G) \quad (25)$$

ile tanımlıdır [28]. Yukarıdaki bağıntılar kullanılarak hesaplanan ve Şekil 7b'de gösterilen sonuçları tartışmadan önce, modüllerin fiziksel anlamlarını verelim. Bulk modülü verilen bir kristalin hacim değişimine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür [34]. Makaslama modülü, tersinir deformasyonlara ve makaslama stresine karşı, başka bir deyişle, kristal içindeki atomik düzlemlerin birbiri üzerinde kayması şeklinde ortaya çıkan harekete karşı gösterilen direncin bir ölçüsüdür [34]. Young modülü kristalin rijitliğinin/katıllığının veya uygulanan kuvvetin meydana getirdiği deformasyona karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür [35]. Şekil 7b'den, bulk, makaslama ve Young modüllerinin basınçla doğrusal bir şekilde arttıkları görüldü. (i) Bulk modülünün 0 GPa'da 150,8 GPa olan değerinin 50 GPa'da 317,7 GPa'ya yükselerek 2,10-kat arttığı, (ii) makaslama modülünün 0 GPa'da 130,4 GPa olan değerinin 50 GPa'da 233,1 GPa'ya yükselerek 1,78-kat arttığı, (iii) Young modülünün 0 GPa'da 303,6 GPa olan değerinin 50 GPa'da 561,9 GPa'ya yükselerek 1,85-kat arttığı gözlemlendi. Buna göre, beklenen genel davranışla uyumlu olarak, bulk modülünün diğer modüllerle kıyaslandığında basınçtan daha fazla etkilendiği gözlemlendi. Diğer taraftan, modüller basınç bir fonksiyonu olarak ifade edildi, sonuçlar aşağıda Eş. 26-28 ile verildi.

$$B \text{ (GPa)} = 153,7 + 3,222P \quad (26)$$

$$G \text{ (GPa)} = 132,5 + 2,075P \quad (27)$$

$$E \text{ (GPa)} = 309,1 + 5,161P \quad (28)$$

Bundan başka, diğer önemli bir mekanik özellik sertliktir. Her ne kadar bazı kristal sistemlerinde bulk modülü, makaslama modülü ve Young modülü ile sertlik arasında ilişkiler kurulabilse de, bu "lokal" bağıntıların genel kullanım için geçerlilikleri yoktur, başka bir deyişle sadece modüllerin davranışına veya değerine bakarak sertlik üzerindeki tartışmalar yapmak çok uygun değildir [36, 37]. Bu nedenle, sertliğin bağımsız bir şekilde incelenmesi gerekir. Literatürde bağ popülasyonu [37], bağ dayanımı [38, 39] ve elektronegatiflik [40] gibi çeşitli fiziksel nicelikleri baz alan değişik sertlik metodları sunulmuştur. Bu metodlar literatürde farklı bileşiklere ve kristal sistemlerine başarıyla uygulanmıştır.

Örneğin, ReB<sub>2</sub>-tipi hekzagonal bileşiklerin sertlikleri [36]'da, geçiş metali tetranitrürlerin sertlikleri [41]'de, toryum karbür'ün sertliği [42]'de, ortorombik B<sub>28</sub> ve tetragonal B<sub>48</sub>'in sertlikleri [43]'te, lityum platinyum borit'in sertliği [44]'te, bazı geçiş metali dodekaborit'lerin sertlikleri [45]'te ayrıntılı bir şekilde hesaplanmıştır. Bu çalışmada, sertlik hesabı için detaylı bilgileri Ref.[38]'de bulunan metod kullanıldı. Bu metotta sertlik, bir i-j bağı için

$$S_{ij} = \sqrt{e_i e_j} / (n_i n_j d_{ij}) \quad (29)$$

ile tanımlanan *bağ dayanımı* yardımıyla hesaplanır, 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 atomun referans enerjisi  $e_a = Z_a / R_a$  ile hesaplanır;  $Z_a$  atomun değerlik elektron sayısı,  $R_a$  da yarıçapıdır. Verilen bir kristalin sertliği hesaplanırken, öncelikle yapı içindeki ikili bağ sistemlerinin bağ dayanımları hesaplanır. Daha sonra bu ikili sistemler üzerinden geometrik ortalama alınıp, bağların iyoniklikleri ( $f_i$ ) ve yapının hacmi (V) de göz önünde bulundurularak kristalin sertliği belirlenir.

$$H = \frac{C}{V} n \left[ \prod_{i,j=1}^n N_{ij} S_{ij} \right]^{1/n} e^{-\sigma f_i} \quad (30)$$

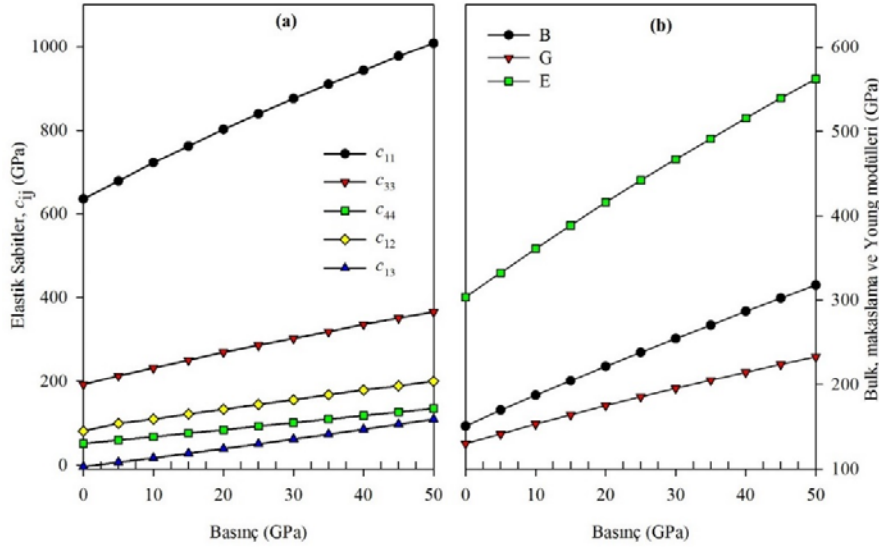
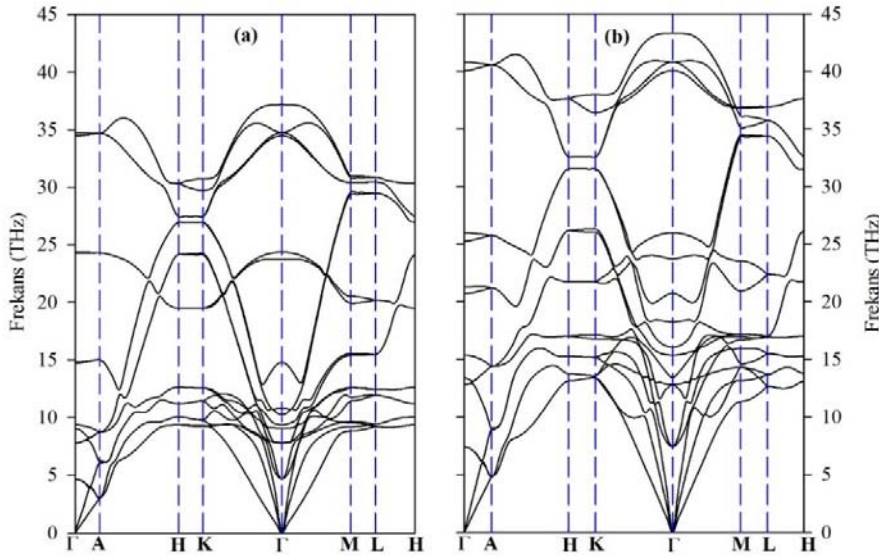
Burada n, kristal içindeki ikili bağ sistemlerinin sayısıdır, C ve  $\sigma$  özel sabitlerdir ve deneysel sertlik değerleri yardımıyla belirlenirler, bu yönüyle bakıldığında kullanılan sertlik metodu yarı-deneysel bir metottur. Eğer atomlar için geleneksel katıhal kitaplarında [46] bulunan 12-koordinasyonlu yarıçap değerleri kullanılacaksa C=1450 ve  $\sigma=2,8$  alınır [39]. Eş. 29 ve Eş. 30 kullanılarak LiBC kristalinin sertliği hesaplandı. Tablo 4'te basınç bir fonksiyonu olarak sunuldu. Bağlanma tartışmasını destekleyecek şekilde, Li-C ve Li-B bağlarının bağ dayanımlarının oldukça düşük olduğu, B-C bağlarının bağ dayanımlarının yüksek olduğu görüldü. Kristalin sertliği 5,8 GPa olarak hesaplandı, bu değer GaAs (7,5 GPa), InP (5,4 GPa) ve AlAs (5,0 GPa) gibi kristallerin sertlikleriyle [38] karşılaştırılabilir olduğu görüldü. Artan basınçla birlikte B-C bağ dayanımının ve dolayısıyla sertliğin hemen hemen doğrusal bir şekilde arttığı gözlemlendi. Tabaka-içi bağlanmanın sertlik üzerinde tabakalar arası bağlardan daha etkin bir rol oynadığı sonucuna varıldı.

**Tablo 4.** LiBC’de bağ dayanımlarının ve sertliğin basınçla değişimi

(Bond strengths and hardness of LiBC as a function of pressure)

P (GPa)	$S_{ij}$ (B-C)	$S_{ij}$ (Li-C)	$S_{ij}$ (Li-B)	H (GPa)
0	0,256	0,007	0,005	5,8
5	0,258	0,007	0,006	6,1
10	0,259	0,007	0,006	6,3
15	0,261	0,007	0,006	6,6
20	0,262	0,007	0,006	6,9
25	0,263	0,007	0,006	7,1
30	0,264	0,007	0,006	7,3
35	0,265	0,007	0,006	7,5
40	0,266	0,007	0,006	7,8
45	0,267	0,007	0,006	8,0
50	0,268	0,007	0,006	8,2

Son olarak, LiBC kristalinin basınç altındaki dinamik kararlılığı incelendi. Bunun için, 50 GPa’ya kadar 5 GPa aralıkla fonon dispersiyon hesaplamaları yapıldı. Hiçbir negatif frekans elde edilmediğinden, kristalin 0-50 GPa aralığında dinamik kararlı olduğu tespit edildi. 0 GPa ve 50 GPa’da hesaplanan fonon dispersiyonları Şekil 8(a) ve (b)’de gösterildi, yüksek simetri noktaları için frekansların açık değerleri Tablo 5’te listelendi. 1 THz=33,35641 cm<sup>-1</sup> Nokta grubu D6h dir ve tabloda sunulan mod temsilleri sadece  $\Gamma$  için geçerlidir. Raman-aktif modlar (R), IR-aktif modlar (IR) ile gösterildi. Ayrıca  $\Gamma$ -noktası için mod temsilleri verildi. 0 GPa’da Brillouin bölgesinin merkezi olan  $\Gamma$  noktasındaki fonon modları  $3E_{1u}+3A_{2u}+2E_{2g}+2B_{2g}+E_{2u}+B_{1u}$  olarak belirlendi.  $E_{2g}$  modunda Li-atomları hareketsizdir, (a) BC-katmanları birbiri ile zıt yönde veya (b) B-C bağ gerilmesi

**Şekil 7.** a) Elastik sabitlerin ( $c_{ij}$ ) b) bulk, makaslama ve Young modüllerinin basınçla değişimi  
(a) Calculated elastic constants ( $c_{ij}$ ) b) bulk, shear and Young's moduli as a function of pressure)**Şekil 8.** LiBC’nin a) 0 GPa’da b) 50 GPa’da fonon dispersiyon eğrileri (Phonon dispersion curves at (a) 0 GPa and (b) 50 GPa)



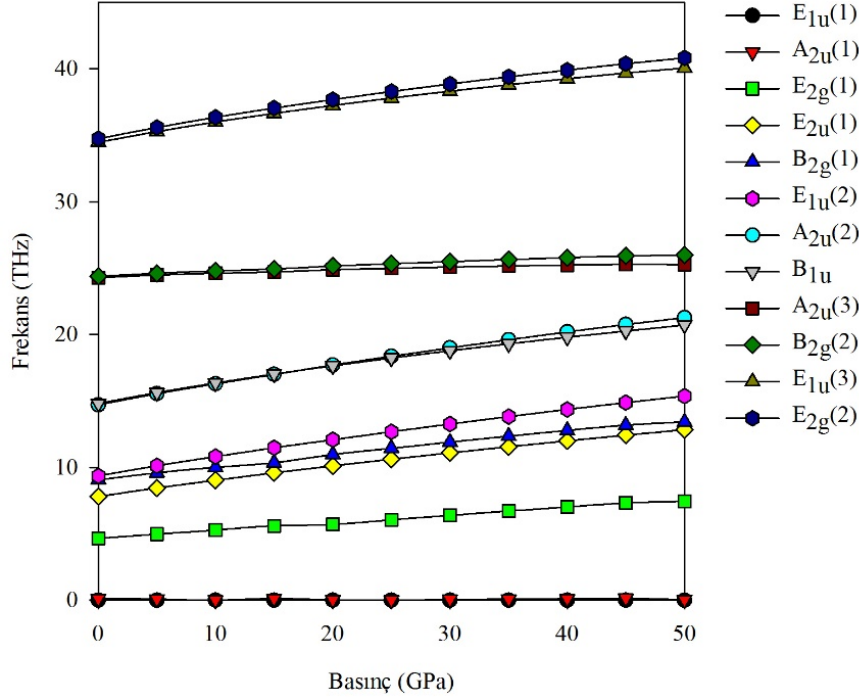
**Tablo 5.** LiBC için 0 ve 50 GPa’da 1. Brillouin bölgesi üzerindeki yüksek simetri noktalarında fonon frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ )  
(Phonon frequencies in  $\text{cm}^{-1}$  at 0 and 50 GPa in high symmetry points at 1. Brillouin zone for LiBC)

		G		A		H		L	
		0	50	0	50	0	50	0	50
1	E <sub>1u</sub>	0,00	0,00	99,62	158,99	311,73	438,46	307,13	423,05
	E <sub>1u</sub>	0,00	0,00	99,62	158,99	311,73	438,46	307,13	423,05
2	A <sub>2u</sub>	4,07	1,04	99,62	158,99	335,15	458,53	314,42	456,28
3	E <sub>2g</sub> (R)	155,09 169 <sup>a</sup> 176 <sup>b</sup>	248,36	99,62	158,99	335,15	458,53	314,42	456,28
	E <sub>2g</sub> (R)	155,09	248,36	205,29	298,79	373,84	509,31	398,36	516,81
4	E <sub>2u</sub>	260,18 292 <sup>a</sup> 301 <sup>b</sup>	428,17	205,29	298,79	373,84	509,31	398,36	516,81
	E <sub>2u</sub>	260,18	428,17	291,69	480,43	421,81	568,74	416,74	566,26
5	B <sub>2g</sub>	302,12 299 <sup>a</sup>	447,76	291,69	480,43	421,81	568,74	416,74	566,26
6	E <sub>1u</sub> (IR)	312,20 346 <sup>a</sup>	512,57	291,69	480,43	650,49	725,97	516,04	568,23
	E <sub>1u</sub> (IR)	312,20	512,57	291,69	480,43	650,49	725,97	516,04	568,23
7	A <sub>2u</sub> (IR)	490,58 499 <sup>a</sup>	691,05	500,31	707,36	806,86	873,48	673,40	746,99
8	B <sub>1u</sub>	493,76 510 <sup>a</sup>	709,24	500,31	707,36	806,86	873,48	673,40	746,99
9	A <sub>2u</sub> (IR)	810,01 803 <sup>a</sup> 819 <sup>b</sup>	842,86	811,19	859,12	898,85	1052,33	983,89	1147,00
	B <sub>2g</sub>	813,11 829 <sup>a</sup>	866,46	811,19	859,12	898,85	1052,33	983,89	1147,00
11	E <sub>1u</sub> (IR)	1149,98 1143 <sup>a</sup> 1136 <sup>b</sup>	1336,38	1156,45	1353,40	916,13	1087,86	1015,45	1191,78
	E <sub>1u</sub> (IR)	1149,98	1336,38	1156,45	1353,40	916,13	1087,86	1015,45	1191,78
12	E <sub>2g</sub> (R)	1158,88 1153 <sup>a</sup> 1145 <sup>b</sup>	1361,85	1156,45	1353,40	1010,85	1255,36	1029,52	1231,42
	E <sub>2g</sub> (R)	1158,88	1361,85	1156,45	1353,40	1010,85	1255,36	1029,52	1231,42

<sup>a</sup>Ref.[16], <sup>b</sup>Ref.[15]

şeklinde kayarlar. E<sub>2u</sub> modunda BC-katmanları hareketsizdir ve Li-katmanları zıt yönde kayarlar. B<sub>2g</sub> modunda BC-katmanları c-boyunca simetrik bir şekilde titreşirler. E<sub>1u</sub> modunda Li-katmanları ve BC-katmanları zıt yönde kayarlar. B<sub>1u</sub> modunda Li-katmanları c-boyunca birbirlerine karşı titreşirler. A<sub>2u</sub> modunda (a) Li-katmanları ve B-C katmanları c-boyunca birbirlerine karşı titreşirler veya (b) B ve C alt-örgüleri c-boyunca zıt yönlerde titreşirler, Li-katmanları hareket halindedir. Bu mod haritasının ve onlara

karşılık gelen frekans değerlerinin mevcut literatürle uyumlu olduğu görüldü [12, 13]. Spektroskopi deneyleri’ne ve deneysel çalışmalara veri sağlaması açısından modların IR ve Raman aktiflikleri de incelendi. Literatürle uyumlu olarak 2E<sub>2g</sub> modunun Raman aktif, 2E<sub>1u</sub> ve 2A<sub>2u</sub> modlarının IR aktif oldukları belirlendi [15, 16]. Ayrıca, detaylı bir dinamik analiz sunmak adına, mod frekanslarının basınçla değişimi araştırıldı ve Şekil 9’da sunuldu. Mod frekanslarının artan basınçla birlikte doğrusal olarak arttıkları gözlemlendi.



Şekil 9. LiBC için  $\Gamma$ -noktasında mod frekanslarının basınçla değişimi (Mode frequencies at  $\Gamma$ -point as a function of pressure for LiBC)

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

LiBC kristalinin yapısal, elektronik, mekanik ve dinamik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları yapılarak incelendi. Verilen basınç aralığında örgü parametrelerinin, elastik sabitlerinin, mekanik ve dinamik özelliklerin düzgün bir davranış sergiledikleri görüldü ve bu nedenle 0-50 GPa aralığında LiBC kristalinin herhangi bir faz geçişi sergilemediği sonucuna varıldı.

Mulliken analizi ve elektron yoğunluk haritaları yardımıyla, yapıdaki bağlanmanın kovalent ve iyonik bileşenler içerdiği, özel olarak, tabakalar-arası bağlanmanın iyonik karakterde, tabaka-içi bağlanmanın kovalent karakterde olduğu belirlendi. Hesaplanan fiziksel özellikler üzerinde tabaka-içi bağlanmanın önemli bir role sahip olduğu görüldü. Diğer fiziksel özellikler yanında, yasak enerji aralığının basınçla düzgün değişmediği, ~35 GPa civarında dolaylı band aralığının karakter değiştirdiği tespit edildi. Kristalin sertliği hesaplanarak bağ dayanımlarının yukarıda verilen bağlanma doğasıyla uyumlu oldukları görüldü. Teorik ve deneysel araştırmalara yararlı olması açısından, hesaplanan yapısal, elastik ve mekanik özellikler fit işlemi yardımıyla basıncın bir fonksiyonu olarak ifade edildi. Sonuçta, yeni olarak, lityum bor karbür bileşiği için yasak enerji aralığının, Mulliken atomik yüklerinin ve bağ overlap popülasyonlarının, bağ uzunluklarının, elastik ve mekanik özelliklerin, fonon mod frekanslarının, sertliğin ve sertlikle ilişkili parametrelerin basınçla değişimleri incelendi. Böylece bileşik hakkında şimdiye kadar tartışılmamış yeni bilgiler ve sonuçlar sunulurken mevcut literatür genişletildi.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Çalışma kapsamındaki hesaplamalar Gazi Üniversitesi Yüksek Başarımlı Bilgisayar Sistemi'nde (Gazi-HPCC) yapıldı. Ayrıca, bu çalışma Kalkınma Bakanlığı'nın 2016K121220 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Pan Z.H., Camacho J., Upton M.H., Fedorov A.V., Howard C.A., Ellerby M., Valla T., Electronic structure of superconducting  $KC_8$  and nonsuperconducting  $LiC_6$  graphite intercalation compounds: evidence for a graphene-sheet-driven superconducting state, *Phys. Rev. Lett.*, 106 (18), 187002, 2011.
2. Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J., Superconductivity at 39 K in magnesium diboride, *Nature* 410, 63-64, 2001.
3. Karpinski J., Zhigadlo N.D., Schuck G., Kazakov S.M., Batlogg B., Rogacki K., Puzniak R., Jun J., Müller E., Wagli P., Gonnelli R., Daghero D., Ummerino G.A., Stepanov V.A., Al substitution in  $MgB_2$  crystals: Influence on superconducting and structural properties, *Phys. Rev. B*, 71 (17), 174506, 2005.
4. Mori T., Borrmann H., Okada S., Kudou K., Leithe-Jasper A., Burkhardt U., Grin Y., Crystal structure, chemical bonding, electrical transport, and magnetic behavior of  $TmAlB_4$ , *Phys. Rev. B*, 76 (6), 064404, 2007.
5. Mori T., Kudou K., Shishido T., Okada S., f-electron dependence of the physical properties of  $REAlB_4$ ; an

- AlB<sub>2</sub>-type analogous “tiling” compound, *J. App. Phys.*, 109 (7), 07E111, 2011.
6. Spano E., Bernasconi M., Kopnin E., Electron-phonon interaction in hole-doped MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B*, 72 (1), 014530, 2005.
  7. Lazicki A., Yoo C S., Cynn H., Evans W.J., Pickett W.E., Olamit J., Liu K., Ohishi Y., Search for superconductivity in LiBC at high pressure: Diamond anvil cell experiments and first-principles calculations, *Phys. Rev. B*, 75 (5), 054507, 2007.
  8. Rosner H., Kitaigorodsky A., Pickett W.E., Prediction of High T<sub>c</sub> Superconductivity in Hole-Doped LiBC, *Phys. Rev. Lett.*, 88 (12), 127001, 2002.
  9. Fogg A.M., Chalker P.R., Claridge J.B., Darling G.R., Rosseninsky M.J., LiBC electronic, vibrational, structural, and low-temperature chemical behavior of a layered material isoelectronic with MgB<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B*, 67 (24), 245106, 2003.
  10. Fogg A.M., Meldrum J., Darling G.R., Claridge J.B., Rosseninsky M.J., Chemical Control of Electronic Structure and Superconductivity in Layered Borides and Borocarbides: Understanding the Absence of Superconductivity in Li<sub>x</sub>BC, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (31), 10043-10053, 2003.
  11. Ravindran P., Vajeeston P., Vidya R., Kjekshus A., Fjellvag H., Detailed electronic structure studies on superconducting MgB<sub>2</sub> and related compounds, *Phys. Rev. B*, 64 (22), 224509, 2001.
  12. Hlinka J., Zelezny V., Gregora I., Pokorny J., Fogg A.M., Claridge J.B., Darling G.R., Rosseinsky M.J., Vibrational properties of hexagonal LiBC: Infrared and Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 68 (22), 220510(R), 2003.
  13. Pronin A.V., Pucker K., Lunkenheimer P., Krimmel A., Loidl A., Electronic and optical properties of LiBC, *Phys. Rev. B*, 67 (13), 132502, 2003.
  14. Dewhurst J.K., Sharma S., Ambrosch-Draxl C., Johansson B., First-principles calculation of superconductivity in hole-doped LiBC: T<sub>c</sub>=65K, *Phys. Rev. B*, 68 (2), 020504(R), 2003.
  15. Renker B., Schober H., Adelman P., Schweiss P., Bohnen K.-P., Heid R., Lattice dynamics of LiBC, *Phys. Rev. B*, 69 (5), 052506, 2004.
  16. Lee K.-W., Pickett W.E., Born effective charges and infrared response of LiBC, *Phys. Rev. B*, 68 (8), 085308, 2003.
  17. Sholl D.S., Steckel J.A., Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi: Pratik Bir Giriş, Nobel Akademik Yayıncılık, 2012
  18. Honkala K., Helman A., Remediakis I.N., Logadottir A., Carlsson A., Dahl A., Christensen C.H., Nørskov J.K., Ammonia Synthesis from First-Principles Calculations, *Science*, 307 (5709), 555-558, 2005.
  19. Schweinfest R., Paxton A.T., Finnis M.W., Bismuth embrittlement of copper is an atomic size effect, *Nature*, 432, 1008-1011, 2004.
  20. Umemoto K., Wentzcovitch R.M., Allen P.B., Dissociation of MgSiO<sub>3</sub> in the Cores of Gas Giants and Terrestrial Exoplanets, *Science*, 311 (5763), 983-986, 2006.
  21. Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J., Hasnip P.J., Probert M.J., Refson K., Payne M.C., First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 220, 567-570, 2005.
  22. <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/CASTEP.html>. Yayın tarihi Aralık 17, 2014. Erişim tarihi Ocak 1, 2018.
  23. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D J., Fiolhais C., Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B*, 46 (11), 6671, 1992.
  24. Vanderbilt D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B*, 41 (11), 7892, 1990.
  25. Pfrommer B.G., Cote M., Louie S.G., Cohen M.L., Relaxation of crystals with the quasi-newton method, *J. Comput. Phys.*, 131 (1), 233-240, 1997.
  26. Wörle M., Nesper R., Mair G., Schwarz M., von Schnering H.G., LiBC-ein vollständig interkalierter Heterographit, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 621 (7), 1153-1159, 1995.
  27. Aydin S., Site-different structures from dilithium hexaboride (Li<sub>2</sub>B<sub>6</sub>) to dimagnesium hexaboride (Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>) by first-principles, *J. Alloys and Compd.*, 569, 118-125, 2013.
  28. Wu Z.J., Zhao E.J., Xiang H.-P., Hao X.F., Liu X J., and Meng J., Crystal structures and elastic properties of superhard IrN<sub>2</sub> and IrN<sub>3</sub> from first principles, *Phys. Rev. B*, 76 (5), 054115, 2007.
  29. Liu Q.J., Liu Z.T., Structural, elastic, and mechanical properties of germanium dioxide from first-principles calculations, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27, 765-776, 2014.
  30. Wu S.Q., Hou Z.F., and Zhu Z.Z., Ab initio study on the structural and elastic properties of MAISi (M=Ca, Sr, and Ba), *Solid State Commun.*, 143 (8-9), 425-428, 2007.
  31. Voigt W., *Lehrburch der Kristallphysik*, B.G. Teubner, Leipzig, Berlin, 1928.
  32. Reuss A., Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1), 49-58, 1929.
  33. Hill R., The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc. A*, 65 (5), 349, 1952.
  34. Sin'ko G.V., Smirnov N.A., Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of bcc, fcc, and hcp Al crystals under pressure, *J. Phys. Condens. Matter*, 14 (29), 6989, 2002.
  35. Young A.F., Sanloup C., Gregoryanz E., Scandolo S., Hemley R.J., Mao H.K., Synthesis of Novel Transition Metal Nitrides IrN<sub>2</sub> and OsN<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Lett.*, 96 (15), 155501, 2006.
  36. Aydin S., Simsek M., First-principles calculations of MnB<sub>2</sub>, TcB<sub>2</sub>, and ReB<sub>2</sub> within the ReB<sub>2</sub>-type structure, *Phys. Rev. B*, 80 (13), 134107, 2009.
  37. Gao F., He J., Wu E., Liu S., Yu D., Li D., Zhang S., Tian Y., Hardness of Covalent Crystals, *Phys. Rev. Lett.*, 91 (1), 015502, 2003.

38. Simunek A., Vackar J., Hardness of Covalent and Ionic Crystals: First-Principle Calculations, *Phys. Rev. Lett.*, 96 (8), 085501, 2006.
39. Simunek A., How to estimate hardness of crystals on a pocket calculator, *Phys. Rev. B*, 75 (17), 172108, 2007.
40. Li K., Wang X., Zhang F., Xue D., Electronegativity Identification of Novel Superhard Materials, *Phys. Rev. Lett.*, 100 (23), 235504, 2008.
41. Aydin S., Ciftci Y.O., Tatar A., Superhard transition metal tetranitrides:  $XN_4$  ( $X = \text{Re, Os, W}$ ), *J. Mater. Res.*, 27 (13), 1705-1715, 2012.
42. Aydin S., Tatar A., Ciftci Y.O., A theoretical study for thorium monocarbide (ThC), *J. Nucl. Mater.*, 429 (1-3), 55-69, 2012.
43. Aydin S., Simsek M., First-principles calculations of elemental crystalline boron phases under high pressure: Orthorhombic  $B_{28}$  and tetragonal  $B_{48}$ , *J. Alloys and Compd.*, 509(17), 5219-5229, 2011.
44. Aydin S., Simsek M., Pressure-dependent properties of a multifunctional material: Lithium platinum boride ( $LiPt_3B$ ), *Phys. Status Solidi B*, 249(9), 1744-1755, 2012.
45. Korozlu N., Colakoglu K., Deligoz E., Aydin S., The elastic and mechanical properties of  $MB_{12}$  ( $M = \text{Zr, Hf, Y, Lu}$ ) as a function of pressure, *J. Alloys and Compd.*, 546, 157-164, 2013.
46. Pearson W.B., *The crystal chemistry and physics of metals and alloys*, Wiley, New York, 151, 1972.