	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>	
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder	
	<u>Geliş/Received</u> 07.10.2016 <u>Kabul/Accepted</u> 31.01.2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.298940



Basınç altında α -PbO₂ fazındaki SnO₂'nin yapısal ve mekanik özelliklerinin araştırılması

Tahsin Özer^{1*}, Muhammet Karataşlı², Süleyman Çabuk³

ÖZ

SnO₂'nin sahip olduğu çeşitli özel ve özgün özellikleri birçok uygulamalar için onu yararlı malzeme yapmıştır. Malzemenin elastik sabitleri, mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleriyle yakın ilişki kurduğu için çok önemlidir. SnO₂'nin yapısal ve elastik sabitleri VASP yazılımı kullanılarak Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi(DFT) ile araştırılmıştır. Örgü parametreleri, atomik konumlar ve elastik sabitler 18 GPa'ya kadar değişik basınçlarda incelendi. Hesaplanan elastik sabitler göstermektedir ki SnO₂ mekanik olarak kararlıdır. Bulk modül, Debye sıcaklığı, Poisson oranı, Young modülü, shear modülü ve kristal anizotropisi gibi bazı fiziksel nicelikler hesaplanan verilerden türetilmiştir. CaCl₂ tipinden α -PbO₂ yapısına faz geçişi 12,13 GPa olarak elde edildi. SnO₂'nin Debye sıcaklığı elastik modüller ve ses hızlarından hesaplandı. α -PbO₂ yapısının hesaplanan ortalama sıkıştırılabilirliği doğal atmosfer basıncında x, y ve z yönlerinde 1,90 TPa⁻¹ dir. Ayrıca, basınç kaynaklı örgü (elastik) sabitleri diğer hesaplamalar ile elde edilen sonuçlarla doğrudan karşılaştırma yapmak amacıyla regresyon denklem uyarlandı. Sonuçlar mevcut teorik ve deneysel verilerle kıyaslanmıştır.

Anahtar Kelimeler: SnO₂, α -PbO₂ yapı, elastik sabitler, bulk modül, Debye sıcaklığı

Investigation of structural and mechanic properties in α -PbO₂ phase of SnO₂ under pressure

ABSTRACT

SnO₂ has various specific and unique properties, which make this material very useful for many applications. The elastic constants of materials are very important because they are closely associated with the mechanical, physical and chemical properties. The structural and elastic constants of SnO₂ were investigated using density functional theory (DFT) as implemented in VASP software. The lattice parameters, atomic positions and elastic constants were studied up to pressure of 18 GPa. The calculated elastic constants indicate that SnO₂ is mechanically stable. Some fundamental physical quantities such as bulk modulus, Debye temperature, Poisson's ratio, Young's modulus, shear modulus, and crystal anisotropy were derived calculated data. The phase transition from CaCl₂ – type to α -PbO₂ structure is obtained at 12.13 GPa. The Debye temperature of SnO₂ was computed from the elastic moduli and sound velocities. The computed average linear compressibility of α -PbO₂ structure is 1.90 TPa⁻¹ in the x, y and z direction at ambient pressure. Also, the pressure-induced lattice (elastic) constants were fitted to the regression equation in order to make direct comparison to results obtained by other calculations. The results were compared with available theoretical and experimental data.

Keywords: SnO₂, α -PbO₂ structure, elastic constants, bulk modulus, Debye temperature

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

¹ Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Bahçe Meslek Yüksekokulu, Osmaniye- tahsinozer@osmaniye.edu.tr

² Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Adana scabuk@cu.edu.tr

³ Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Adana muhammet.karatasli@gmail.com

I. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Geniş bant aralığı (3,6 eV) ile n-tipi yarı iletken malzeme olan SnO₂ çok önemli teknolojik bir malzemedir[1]. Yarıiletken cihazların üretiminde geniş kullanım alanına sahiptir[2]. SnO₂ görünür bölgede şeffaf olup, hem elektriksel iletkenliğe hem de optik özelliklere sahip olmasından dolayı ince film uygulamalarında yaygın olarak kullanılır[3]. SnO₂'nin sahip olduğu elektriksel, optiksel ve elektrokimyasal gibi göze çarpan özelliklerinin yanı sıra gaz sensörleri, güneş pilleri, opto elektroniklik gibi potansiyel uygulamalarından dolayı bu malzemeye artan bir ilgi vardır[4]. Normal şartlarda SnO₂ tetragonal(rutil) yapıda olup P42/mnm uzay grubunda kristalleşir[1]. SnO₂'nin deneysel olarak sıcaklık ve/veya basınç uygulayarak tetragonal yapıdan diğer yapılara faz geçişi yaptığı gözlenmiştir. Faz geçişi uygulanan basınca bağlı olarak sırasıyla: Tetragonal(rutil) → ortorombik CaCl₂-tip(11,6GPa) → ortorombik α -PbO₂-tip(16,8GPa) → kübik pyrite-tip (20GPa) → ortorombik ZrO₂-tip (41GPa) → fluorite-tip (61 GPa) → ortorombik cotunit-tip (68GPa)[7]. α -PbO₂ -tip SnO₂ ortorombik yapıda ve *Pbcn*(no:60) uzay grubundadır. Bu fazda malzemenin birim hücrelerinde 4 molekül bulunmakta olup, 12 atom içermektedir[5].

Deligöz ve ark.(2008) SIESTA kodu ile pyrite SnO₂'nin üzerine yaptıkları teorik çalışmada yapısal, elastik ve elektronik özelliklerini basınç altında incelemişlerdir[6]. Hassan ve ark.(2013) WIEN2K bilgisayar yazılımı ile yaptıkları teorik çalışmada yedi farklı fazın basınç altında örgü parametrelerini ve faz geçiş basıncını hesaplamış olup, band yapılarını ve termodinamik özellikleri incelemişlerdir[7]. Erdem ve ark.(2014) VASP ile SnO₂'nin mevcut tüm fazları için faz geçişlerini, elastik kat sayıları, bulk modülü ve bulk modülünün türevini hesaplamışlardır[5]. Das ve ark.(2016) rutil, CaCl₂, α -PbO₂ ve fluorite yapıların basınç altında örgü sabitleri, elastik kat sayıları, elastik modülü ve elastik anizotropiyi hesaplamışlar, CaCl₂ yapıdan α -PbO₂ yapıya geçiş basıncını 11,35 GPa olarak rapor etmişlerdir[8].

Bu çalışmanın amacı, α -PbO₂ -tip SnO₂ malzemesinin basınç altında DFT yöntemini kullanarak yapısal ve mekanik özelliklerini detaylı olarak araştırmaktır. Ayrıca, SnO₂'nin polikristal özellikleri, elastik anizotropi ve lineer sıkıştırılabilirlikleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar göstermiştir ki α -PbO₂ -tip SnO₂ 19 GPa[5] basınç değerinde faz geçişi yaptığından, mekanik özelliklerle ilgili çalışmalar 18 GPa basınç ile sınırlandırılmıştır. Herhangi bir basınçta, örgü sabitleri ve elastik kat sayılarının tahmini için regresyon analizi yapılarak, bu değerlere ilişkin yeni bağıntılar önerilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHODS)

2.1. Hesaplama metodu (Calculation method)

Hesaplamalarda genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation (GGA)) kullanılarak VASP (Vienna ab initio simulation package)[9-11] yazılımı ile yapılmıştır. PAW (Projector Augmented Waves)[12] potansiyellerinin Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[13] tipi fonksiyoneli kullanıldı. Yapılan hesaplamalarda, enerji yakınsama kriteri olarak elektronik iterasyon için 10⁻⁸ ve iyonik iterasyon ise 10⁻⁶ alındı. Düzlem dalgaların kinetik enerji kesme değeri 500 eV ve *k*-noktaları için 6×6×8 Monkhorst-Pack örgü ağı seçilmiştir. Elastik sabitler “zor-zorlama (stress-strain)” yöntemi[14, 15] kullanılarak hesaplanmıştır.

2.2. Lineer regresyon modeli (Linear regression model)

y_i bağımlı, χ_{1i} , χ_{2i} , χ_{3i} ... χ_{ki} bağımsız değişkenler olmak üzere,

$$y_i = B_0 + B_1\chi_{1i} + B_2\chi_{2i} + \dots + B_n\chi_{ki} + \varepsilon_i \quad (1)$$

$$= b_0 + b_1\chi_{1i} + b_2\chi_{2i} + \dots + b_n\chi_{ki} + \varepsilon_i$$

eşitliği yazılabilir. Buradaki ε_i ve e_i sırası ile rastgele hata ve gözlem-hesap sonuçları arasındaki farktır(regression). $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k$ bağımsız değişkenleri basınca, y_i bağımlı değişkenlerine örgü parametreleri ve elastik kat sayılar karşılık gelmektedir. b_0, b_1, \dots, b_n kat sayılarının elde edilmesi için lineer regresyon metodu kullanılabilir. Bunun için,

$$q = \sum_i^n e_i^2 \quad (2)$$

$$q = \sum_i^n (y_i - b_0 - b_1\chi_{1i} - \dots - b_k\chi_{ki})^2$$

ifadesinin b_0, b_1, \dots, b_n kat sayılarına göre türevini alıp sifıra eşitlenirse

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^n y_i &= nb_0 + b_1 \sum_{i=1}^n x_{1i} + \dots + b_k \sum_{i=1}^n x_{ki} \\
\sum_{i=1}^n x_{1i} y_i &= b_0 \sum_{i=1}^n x_{1i} + b_1 \sum_{i=1}^n x_{1i}^2 + \dots \\
&\quad + b_k \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{ki} \\
&\dots \\
\sum_{i=1}^n x_{ki} y_i &= b_0 \sum_{i=1}^n x_{ki} + b_1 \sum_{i=1}^n x_{ki} x_{1i} + \dots \\
&\quad + b_k \sum_{i=1}^n x_{ki} x_{ki}
\end{aligned} \tag{3}$$

eşitlikleri elde edilir. Buradaki eşitlikler matris formunda

$$A b = g \tag{4}$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlikte geçen,

$$A = \begin{bmatrix} n & \dots & \sum_{i=1}^n x_{ki} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_{ki} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{ki}^2 \end{bmatrix} \tag{5}$$

$$b = \begin{bmatrix} b_0 \\ \vdots \\ b_k \end{bmatrix} \quad g = \begin{bmatrix} g_0 = \sum_{i=1}^n y_i \\ \vdots \\ g_k = \sum_{i=1}^n x_{ki} y_i \end{bmatrix}$$

şeklinde gösterilen matrislerdir. Regresyon kat sayılarının çözümü için

$$b = A^{-1} g \tag{6}$$

yazılarak lineer denklem takımının b katsayıları hesaplanabilir[16]. b matrisinin elamanlarının hesabı için bilgisayar yazılımları kullanılabilir. Bu çalışmada MINITAB-17 paket programı[27]kullanılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Örgü sabitleri ve atomik konumlar (Lattice constants and atomic positions)

Hesaplamalarda ilk adım olarak, kristal yapının geometrik optimizasyonu yapılarak, kristalin örgü parametresi ve atomların konumları hesaplandı. Elde edilen değerler, Tablo 1ve Tablo 2’de deneysel ve teorik sonuçlarla birlikte verilmiştir.

Tablo 1.Örgü parametreleri a, b, c (Lattice parameters a, b, c) (Å)

	Bu çalışma	Teorik	Deneysel
a	4,792	4,785 ^[5]	4,707 ^[17]
b	5,820	5,822 ^[5]	5,707 ^[5]
c	5,305	5,306 ^[5]	5,209 ^[5]

Tablo 2. Atomik konumlar x, y, z (atomic positions x, y, z)

	Bu çalışma		Teorik	
	Sn	O	Sn ^[5]	O ^[5]
x	0	0,270	0	0,270
y	0,165	0,393	0,165	0,393
z	0,250	0,422	0,250	0,422

Erdem ve diğ.(2014) çalışmalarını VASP-GGA[5], Gracia ve diğ.(2007)[7] ise CRYSTAL03 program paketini kullanarak yapmışlardır. Bu çalışma ile bulunan değerler Erdem ve diğ.(2014) bildirdiği değerler ile oldukça uyumlu olup, Gracia ve diğ.(2007) rapor ettikleri değerlerden ise küçük miktarda farklıdır. Bu farklılık kullanılan yazılım kodlarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Genel olarak elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile oldukça uyumludur.

Tablo 3. Farklı basınçlar altında hesaplanan ve regresyon eşitliklerinden elde edilen örgü parametreleri(a, b, c)(Lattice parameters (a, b, c) obtained from the regression equations and calculated under different pressure) (Å)

p (GPa)	Regresyon			VASP		
	a	b	c	a	b	c
0	4,7690	5,8040	5,2910	4,7915	5,8200	5,3048
5	4,7683	5,6447	5,2455	4,7529	5,7601	5,2598
10	4,7676	5,5651	5,2000	4,7222	5,7016	5,2170
15	4,7669	5,5173	5,1545	4,7013	5,6431	5,1754
18	4,7664	5,3261	5,1272	4,6933	5,6064	5,1503
30	4,7647	5,1668	5,0180	4,7032	5,4296	5,0431
40	4,7633	5,0075	4,9270	4,8300	5,0914	4,8987
50	4,7619	5,8837	4,8361	4,8332	4,9350	4,8316
-5	4,7697	5,9633	5,3365	4,8391	5,8856	5,3539

SnO₂'nin farklı basınçlarda elde edilen örgü sabitleri Tablo 3'de verilmiş olup, bu değerler kullanılarak MINITAB-17 paket programı ile regresyon analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda aşağıdaki regresyon eşitlikleri elde edilmiştir.

$$a = 4,769 - 0,000143 P$$

$$b = 5,804 - 0,01593 P \quad (7)$$

$$c = 5,291 - 0,009099 P$$

Eşitlikte geçen P, GPa biriminde basıncı, a, b, c ise Å biriminde örgü parametrelerini temsil etmektedir. Yukarıda verilen regresyon eşitlikleri yardımı ile hesaplanan örgü sabitlerinin değerleri Tablo 3'de verilmiştir. 0 GPa basınç için VASP yazılımı ve regresyon eşitliklerinden elde edilen örgü parametrelerinin değerleri, deneysel sonuçlarla[5] kıyaslandığında yaklaşık % 1,6 (VASP) ve %0,8 (regresyon) farklı olduğu görülür.

3.2. Elastik sabitler(Elastic constants)

Bir kristal yapıdan başka bir kristal yapıya faz geçişi olduğu zaman, malzemenin mekanik özellikleri değişir. Malzemelerin mekanik özelliklerini değerlendirebilmek için elastik sabitlerini bilmek gerekir. Basınç altındaki malzemenin elastik sabitleri, dayanıklılık, mekanik kararlılık ve faz geçişi tahmin etmek ve anlamak için gereklidir[18]. Katının elastik özellikleri, ısı kapasitesi, erime noktası, atomlar arası bağ ve Debye sıcaklığı gibi fiziksel özellikleri ile ilişkilidir[4]. Bu niceliklerin kesin ölçüsünü, yüksek basınçta deneysel şartların zorluğu yüzünden belirlemek zor bir iştir. Ab initio kuantum mekanik metotlar elastik özelliklerin ortam basıncı veya belirli bir basınç altında sistematik çalışma yapmak için oldukça uygundur. Ab initio metotlar kullanarak malzemenin yapısal, mekanik, elektronik ve optik özelliklerini büyük bir doğruluk ile hesaplamak mümkündür[19].

Ortorombik kristal sistemi 9 tane bağımsız elastik sabit ile karakterize edilebilir. Bu elastik sabitler aşağıda gösterildiği gibi matris formunda verilebilir[8, 20]:

$$(C_{ij}) = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (8)$$

Buradaki C_{ij} 'ler elastik sabitleri göstermektedir. Ortorombik yapılar için mekanik kararlılık kısıtları aşağıdaki eşitliklerle verilmektedir[8,20, 21]:

$$(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0,$$

$$(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0$$

$$(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \quad (9)$$

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

Hesaplanan elastik kat sayılar eşitlik (9) da verilen kriterleri sağlamaktadır. Deneysel olarak 19 GPa[5] basınçta faz geçişi olduğundan, elastik kat sayıların basınç bağımlılığı 18 GPa basınca kadar incelenmiştir. Basınç bağımlılığı iki adımda yapılmıştır. İlk adımda verilen basınç değerinde geometrik optimizasyon yapılmıştır. Daha sonra elde edilen bu optimize parametreler kullanılarak verilen basınçta elastik katsayılar hesaplanmıştır. Farklı basınçlarda hesaplanan ve literatürde mevcut olan elastik kat sayılar Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4'de verilen değerler kullanılarak yapılan regresyon analizinden aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir.

$$C_{11} = 241,7 + 4,583 P$$

$$C_{44} = 76,82 - 0,1192 P$$

$$C_{12} = 146,7 + 4,305 P$$

$$C_{22} = 262,3 + 2,334 P$$

$$C_{55} = 88,61 + 0,6476 P \quad (10)$$

$$C_{13} = 135,1 + 4,235 P$$

$$C_{33} = 285,1 + 4,627 P$$

$$C_{66} = 112,0 + 0,6110 P$$

$$C_{23} = 91,30 + 2,393 P$$

Regresyon analizinden elde edilen eşitlikler yardımıyla hesaplanan elastik kat sayılar Tablo 5'de verilmiştir. Tablo 5'den de görüleceği üzere, regresyon eşitliklerinden hesaplanan elastik sabitlerin değerleri VASP yazılımı ile elde edilen sonuçlar ve literatür değerleriyle uyumludur.

C_{11} , C_{22} ve C_{33} elastik sabitleri, sırasıyla a-, b- ve c-yönlerindeki doğrusal sıkışma direncini gösterir. Tablo 4 ve Tablo 5'den görüleceği gibi C_{33} değeri C_{11} ve C_{22} değerlerinden daha büyüktür. Bu durum göstermektedir ki, a- ve b-eksenleri boyunca malzeme daha fazla sıkıştırılabilir. Beklenildiği gibi basınç değerinin artması ile tüm değerler artmıştır. Dolayısı ile sıkıştırılabilirlikler azalmıştır. C_{44} parametresi malzemenin sertliğini yöneten önemli bir parametredir. C_{44} değerinin küçük olması malzemenin yeterince sert bir malzeme olmadığını gösterir.

Tablo 4. Elastik kat sayılar (The elastic coefficients) (GPa)

	P	C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₃
Bu çalışma	0	242,42	259,78	295,36	76,12	83,67	110,14	145,99	140,20	105,73
	5	262,50	276,63	314,83	77,88	87,91	115,31	165,73	158,25	115,08
	10	282,39	286,98	330,68	77,75	91,99	119,32	183,66	175,27	120,46
	15	302,66	292,40	345,62	75,75	95,61	121,66	199,59	191,22	123,80
	18	316,42	294,70	354,44	73,79	97,61	122,67	208,63	200,51	125,31
Teorik ^[5]	0	241,60	256,90	257,10	74,80	92,50	111,70	154,20	121,10	83,50
	5	266,20	276,90	320,30	76,40	96,30	116,10	167,20	163,30	71,30
	10	292,40	293,20	342,30	76,50	99,30	119,50	190,80	185,40	126,70
	15	316,50	302,70	360,90	74,80	101,30	121,20	211,00	204,70	133,70
	18	333,50	307,20	373,40	73,00	101,90	121,10	253,50	217,50	137,20

Tablo 5. Regresyon eşitliklerinden hesaplanan elastik kat sayılar (Calculated the elastic coefficient from regression equations)(GPa)

P	C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₃
0	241,70	262,30	285,10	76,82	88,61	112,00	146,70	135,10	91,30
5	264,62	273,97	308,24	76,22	91,85	115,06	168,23	156,28	103,27
10	287,53	285,64	331,37	75,63	95,09	118,11	189,75	177,45	115,23
15	310,45	297,31	354,51	75,03	98,32	121,17	211,28	198,63	127,20
18	324,19	304,31	368,39	74,67	100,27	123,00	224,19	211,33	134,37

3.3. Bulk ve shearmodülü (Bulk and shearmodulus)

Elastik modüller malzeme bilimi için önemli niceliklerdir. Bulk modülü(B) çatlamayı, shear modülü(G) ise plastik deformasyona karşı direnci temsil eder. Bir malzemenin bulk(B) ve shear modül(G), poisson oranı(ν) ve Young modülü(E) aşağıdaki eşitliklerle verilir[20, 22, 23]:

$$\frac{1}{B_R} = S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2[S_{12} + S_{13} + S_{23}] \quad (11)$$

$$B_V = \frac{1}{9}[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (12)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (13)$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{1}{15}[4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23})] \quad (14)$$

$$\nu_X = \frac{1}{2} \frac{[B_X - (2/3)G_X]}{[B_X + (1/3)G_X]} \quad (15)$$

$$E_X = \frac{9B_X G_X}{G_X + 3B_X} \quad (16)$$

Eşitliklerde geçen “ V ” alt indisi Voigt, “ R ” alt indisi Reuss, “ X ” alt indisi Voigt, Reuss ve Hill yaklaşımlardan herhangi birini, S yumuşaklık (compliance) matrisi, C elastik sabit matrisi göstermektedir. S ile C arasındaki ilişki,

$$S C = 1 \quad (17)$$

olarak verilir. Malzemelerin modüllerini hesaplayan diğer bir yaklaşım Hill yaklaşımıdır [22]. Bu yaklaşımın üst sınıra karşılık gelen Voigt ve alt sınıra karşılık gelen Reuss yaklaşımlarının matematiksel ortalamasıdır. Bu yaklaşım, $G_H = (G_V + G_R)/2$ ve $B_H = (B_V + B_R)/2$ [22] şeklinde ifade edilmekte olup, polikristal malzemelerin en iyi teorik elastik modülleri olarak düşünülmektedir. Bu nicelikler Tablo 4 ve Tablo 5’de verilen elastik kat sayılar yardımı ile yukarıda verilen eşitlikler[11-17] kullanılarak bulk ve shearmodül, poisson oranı, Young modülü hesaplanarak Tablo 6’da verilmiştir. Poisson oranı için literatürde deneysel veya teorik verilere ulaşamadığından kıyaslama yapılamamıştır. Bu bağlamda söz konusu nicelikler ilk kez bu çalışmada hesaplanmıştır.

Bulkmodülü (B), belirli bir basınç altında malzemenin hacim değişimine karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Büyüklüğü katının sertliği hakkında bilgi verir. Hesaplanan bulk modülü değerinin yaklaşık 170 GPa

olmasından dolayı orta sertlikte bir malzeme olarak ifade edilebilir.

Tablo 6. Hesaplanan bulk(B_H), kayma(G_H) ve Young modülü (E_H) ve Poisson oranı (ν_H) (Calculated the bulk (B_H), shear (G_H) and Young's modulus (E_H), Poisson's ratio (ν_H))

	P (GPa)	B_H (GPa)	G_H (GPa)	ν_H	E_H (GPa)	B_H/G_H
Regresyon	0	170,4	79,7	0,30	206,9	2,1
	5	188,6	80,2	0,31	210,8	2,4
	10	206,5	80,6	0,33	214,0	2,6
	15	224,0	80,9	0,34	216,6	2,8
	18	234,3	81,0	0,35	217,8	2,9
VASP	0	175,6	78,1	0,31	204,1	2,2
	5	192,2	80,2	0,32	211,3	2,4
	10	205,8	81,3	0,33	215,5	2,5
	15	217,1	81,5	0,33	217,3	2,7
18	223,2	81,5	0,34	218,1	2,7	
Teori ^[8]	0	193,57	85,75		194,54	2,26

Kayma modülü (G), malzemenin belirli düzlemler boyunca kaymaya karşı gösterdiği tepkinin ölçüsüdür. Bulk modülüne göre sertliği daha iyi tahmin eder. Bu bağlamda kayma modülünün 80 GPa mertebesinde olması malzemelerin yeterince sert olmadığını göstermekte olup, bulk modülü ile elde edilen sonucu destekler. Basınç ile B ve G değerinin artması beklenen bir durumdur.

Poisson oranı (ν), malzemelerin temel özelliklerinden bir tanesi olup, bağlanma kuvvetlerinin karakteristiğini gösterir. Merkezi kuvvetler için üst ve alt sınırlar sırasıyla 0,50 ve 0,25'dir. Tabloda verilen Poisson oranlarından görüleceği gibi SnO₂ bileşiği merkezi kuvvetler etkisindedir.

Youngmodülü (E) gerilme zoruna karşı gerilme zorlanmasının ölçüsüdür. Büyük olması malzemenin sert olduğunu gösterir. Young modülünün 200 GPa civarında olması malzemenin çok sert olmadığını belirtir. Bu durum, bulk ve kayma modülünü desteklemektedir.

B/G oranı malzemelerin sertliği için önemli bir kriterdir. Yüksek B/G oranı sünek (dövülgen), düşük oran kırılmalıklıkla (gevreklik) ilgilidir. Eğer $B/G > 1,75$ ise sünek, aksi halde malzeme kırılmalık davranış sergiler[4]. SnO₂'nin hesaplanan B/G oranının 1,75'den büyük olmasından dolayı bu malzeme sünek özelliğine sahiptir.

Basınç altında α -PbO₂ fazındaki SnO₂'nin yapısal ve mekanik özelliklerinin araştırılması

3.4. Debye sıcaklığı (Debye temperature)

Debye sıcaklığı önemli bir parametre olup, ısı kapasitesi ve erime sıcaklığı gibi katının birçok fiziksel özelliği ile ilgilidir. Debye sıcaklığı (θ_D) [22],

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3}{4\pi V_a} \right)^{1/3} V_m \quad (18)$$

olarak ifade edilebilir. Bu eşitlikte geçen h : Planck, k_B : Boltzmann sabiti, V_a : Zor uygulanmadan önceki birim atom başına hacim ve v_m ortalama ses hızıdır. Debye sıcaklığının hesaplanması için detaylı bilgiler referans 4'de bulunmaktadır. Debye sıcaklığı hesaplanarak Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Hesaplanan Debye sıcaklığı(Calculated Debye temperature)

	Voigt		Reuss		Hill			
	P	P (kg/m ³)	v_m (m/s)	θ_D (K)	v_m (m/s)	θ_D (K)	v_m (m/s)	θ_D (K)
VASP	0	5689,3	4215,4	543,3	4068,0	524,3	4142,4	533,8
	5	5844,7	4236,8	551,0	4055,9	527,4	4147,5	539,3
	10	5991,7	4237,7	555,7	4014,5	526,4	4127,8	541,2
	15	6129,8	4221,6	557,8	3954,4	522,5	4090,4	540,4
	18	6210,5	4209,4	558,6	3918,9	520,0	4067,0	539,6
Regresyon	0	5826,8	4216,1	547,7	4041,6	525,0	4129,9	536,4
	5	5961,1	4209,9	551,1	3997,3	523,2	4105,1	537,3
	10	6100,3	4201,4	554,2	3944,5	520,3	4075,2	537,5
	15	6208,3	4203,1	557,7	3894,6	516,8	4052,1	537,6
	18	6466,0	4140,7	556,9	3802,9	511,5	3975,7	534,6

Göz önünde bulundurulmuş faz için yoğunluk(ρ) ve Debye sıcaklığı(θ_D)'na ilişkin literatürde teorik veya deneysel bir değer bulunamadığından kıyaslama yapılamadı. Sadece bir fikir vermesi açısından Madelung(2004)[24] bildirdiğine göre rutil-SnO₂ için örgü parametreleri $a=4,737$ Å, $c=3,186$ Å, Debye sıcaklığı 570 K, 300 K sıcaklıkta yoğunluk 6,994g/cm³ ve 7,02g/cm³'dür.

3.5. Anizotropifaktörü (Anisotropy factor)

Malzemelerin ölçülen fiziksel özellikleri kristal yönelimlerine bağlıdır. Bu durum anizotropi olarak adlandırılır. Anizotropik davranışın doğru bir şekilde tanımlanması, kristal fiziğinin yanı sıra malzeme bilimi için de önem bir etkiye sahiptir. Shear anizotropik faktörü, farklı düzlemlerde atomlar arasındaki bağlanmanın anizotropikliğinin derecesinin bir ölçüsüdür. Anizotropinin derecesi kristal yapının simetrisine bağlıdır. Shear anizotropi faktörü aşağıdaki eşitliklerle tanımlanır[8]:

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11}+C_{33}-2C_{13}} \quad \{100\} \text{ düzlemi için} \quad (19)$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22}+C_{33}-2C_{23}} \quad \{010\} \text{ düzlemi için} \quad (20)$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11}+C_{22}-2C_{12}} \quad \{001\} \text{ düzlemi için} \quad (21)$$

İzotropik kristallerde A_1 , A_2 ve A_3 faktörleri eşit olup, aksi durumlarda kristalin anizotropik derecesini gösterir. Diğer bir anizotropi tanımlanması bulk ve kayma modülüne bağlı olarak ifade edilen yüzde elastik anizotropidir. Yüzde elastik anizotropi,

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100 \quad A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100 \quad (22)$$

olarak verilir [22]. Bu ifadelerde “% 0” malzemenin izotropik olduğunu, “% 100” ise malzemenin maksimum elastik anizotropiye sahip olduğunu gösterir. Elastik sabitlerin yardımı ile aşağıdaki eşitlikler kullanılarak eksenler boyunca lineer sıkıştırılabilirlikler de hesaplanabilir[25].

$$\begin{aligned} \beta_x &= S_{11} + S_{12} + S_{13} \\ \beta_y &= S_{12} + S_{22} + S_{23} \\ \beta_z &= S_{13} + S_{23} + S_{33} \end{aligned} \quad (23)$$

Burada β sıkıştırılabilirlikleri göstermektedir. Anizotropi oranı ve doğrusal sıkışabilirlikler, elastik sabitlerden yönelime bağlı olarak hesaplanabilir. Elastik sabitlerden kullanarak hesaplanan elastik anizotropi ve sıkıştırılabilirlik kat sayıları Tablo 8’de verilmiştir. Elde edilen doğrusal sıkışabilirliğe göre SnO₂ x-eksenleri boyunca en az, y-eksenleri boyunca en fazla sıkıştırılabilir oldukları görülmektedir.

Tablo 8’de verilen sonuçlara göre {001}, {010} ve {100} kayma düzlemlerinde elastik olarak anizotropik olduğu görülür. Hesaplanan bulk (A_B) ve kayma (A_G) anizotropi değerlerine göre SnO₂ malzemesinde anizotropi bulunmaktadır.

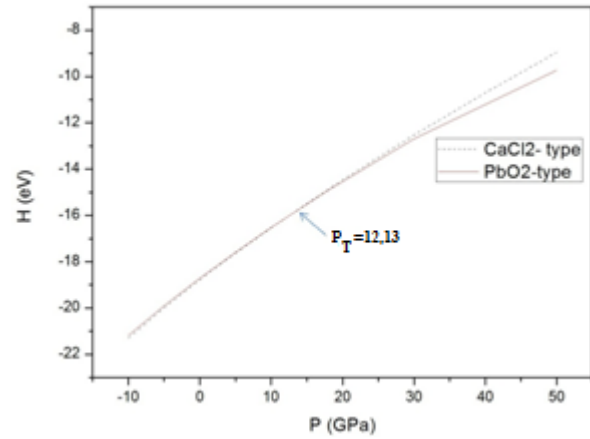
Tablo 8. Anizotropi faktörleri (The anisotropy factors)

	P(Gpa)	Kayma			Elastik		Lineer		
		A_1	A_2	A_3	A_B	$A_G(\%)$	β_x	β_y	β_z
VASP	0	1,18	0,97	2,1	0,0	3,72	1,84	2,10	1,76
	5	1,19	0,97	2,2	0,1	4,54	1,54	2,00	1,67
	10	1,18	0,98	2,3	0,3	5,62	1,20	2,02	1,65
	15	1,14	0,98	2,4	0,8	6,76	0,84	2,14	1,66
	18	1,09	0,98	2,5	1,2	7,37	0,62	2,24	1,68
Regresyo	0	1,75	0,84	1,6	0,0	4,41	1,70	2,16	2,01
	5	1,77	0,81	1,8	0,2	5,39	1,32	2,14	1,86
	10	1,79	0,78	1,9	0,6	6,54	0,99	2,14	1,74
	15	1,81	0,76	2,1	1,0	7,87	0,68	2,17	1,66

	18	1,82	0,74	2,2	1,3	8,76	0,51	2,19	1,62
--	----	------	------	-----	-----	------	------	------	------

3.6. Faz Geçişi (Phase transition)

SnO₂'nin CaCl₂ tipten α -PbO₂ yapıya faz geçiş basıncını, $G=E+PV-TS$ şeklinde verilen Gibbs serbest enerjisi hesaplanarak bulunabilir. Temel durumda (T = 0) Gibbs serbest enerjisi, $H = E + PV$ şeklinde verilen entalpiye eşit olur. Her bir faz için farklı basınçlarda entalpi değerleri hesaplanır. Basınca karşılık entalpi grafiği çizilir. Eğrilerin kesiştiği nokta faz geçiş basıncını (P_T) verir. CaCl₂ tipten α -PbO₂ yapıya faz geçiş basıncını tahmin etmek için, basıncın entalpi değerlerine karşı değişimi Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1 Basıncın bir fonksiyonu olarak entalpi (Enthalpy as a function of the pressure)

Şekil 1’de verilen iki eğrinin birbirini kestiği 12,13 GPa noktası faz geçiş basıncı (P_T) olarak belirlenmiştir. Şekil’den görüldüğü gibi farklı iki fazın entalpileri birbirine çok yakındır. Bu durum geçiş basıncının teorik hesaplanmasını az güvenilir yapmaktadır[26]. Bu çalışmada 11,46 ile 12,81 GPa değerlerinin ortalaması olan 12,13 GPa değeri faz geçiş basıncı olarak alınmıştır. Literatürde bu değer teorik olarak 11,50 GPa[5], 17 GPa[17] ve deneysel olarak 19 GPa[5] olduğu rapor edilmiştir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, ab initio metodu kullanılarak SnO₂ kristalinin yapısal ve mekanik özellikleri araştırıldı. CaCl₂ tip den α -PbO₂ tip yapıya faz geçiş basıncı belirlendi. Hesaplanan örgü parametre değerleri deneysel değer ile kıyaslandığında yaklaşık %1,6(VASP) ve %0,8(regresyon) farklı olduğu görüldü.

Dokuz bağımsız elastik sabitler, VASP ve MINITAB-17 yazılımları kullanılarak hesaplandı. Her iki yazılım ile hesaplanan elastik sabitler, ortorombik yapının mekanik denge koşullarını sağlamaktadır. Elde edilen elastik sabitler kullanılarak bulk, Young, kayma modülleri, Poisson oranı, Debye sıcaklığı Voigt, Reuss ve Hill yaklaşımı ile hesaplanmış olup, ortalama ses hızı belirlendi. Özellikleri iyi bilinen SnO₂ üzerine yapılan regresyon analiz sonuçları, mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla oldukça uyumludur. Regresyon analizi, birim hücrede çok fazla atom bulunan malzemelerin basınç altında örgü ve elastik sabitlerinin her bir basınç değerinde belirlenmesine imkân vermekte olup, teorik hesaplamalarda zamandan tasarruf sağlayacaktır.

Bilgi

Bu çalışma Türk Fizik Derneği 32.Uluslararası Fizik kongresinde bildiri olarak sunulmuştur.

KAYNAKÇA(REFERENCES)

- [1] Li, Y., Fan, W., Sun, H., Cheng, X., Li, P., Zhao, X., Hao, J., Jiang, M. “Optical properties of the high-pressure phases of SnO₂: First-principles calculation”, *J.Phys. Chem. A*, 114, 1052-1059, 2010.
- [2]Ivashchenko, V.I.,Rud, B.M., Gonchar, A.G., Ivashchenko, L.A., Butenko, O.O. “Effect of in homogeneous deformation on the electronic structure of SnO₂ and Sn_xSb_{1-x}O₂ phases”, *Structural Materials Research*, 51, 353-362, 2012.
- [3]Parlinski, K., Kawazoe, Y. “Ab initio study of phonons in the rutile structure of SnO₂ under pressure”, *The European Physical Journal B*, 13, 679-683, 2000.
- [4]Liu, C., Chen, X., Ji, G. “First-principles investigations on structural, elastic and electronic properties of SnO₂ under pressure”, *Computational Materials Science*, 50, 1571-1577, 2011.
- [5]Erdem, İ., Kart, H.H., Cagin, T. “High pressure phase transitions in SnO₂ polymorphs by first-principles calculations”, *Journal of Alloys and Compounds*, 587, 638-645, 2014.
- [6]Deligoz, E.,Colakoglu, K., Ciftci, Y.O. “The structural, elastic, and electronic properties of the pyrite-type phase for SnO₂”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 859–864, 2008.
- [7] Hassan, F.,Moussawi, S., Noun, W., Salameh, C., Postnikov, A.V. “Theoretical calculations of the high-pressure phases of SnO₂”, *Computational Materials Science* 72, 86–92, 2013.
- [8] Das, P.K., Chowdhury, A., Mandal, N., Arya, A. “First-principles characterisation of the pressure dependent elastic anisotropy of SnO₂ polymorphs”, *Philosophical Magazine*, 96, 1861-1882, 2016.

- [9] Kresse, G.,Joubert, D. “From ultra-soft pseudo potentials to the projector augment –wave method”, *Physical Review B* 59/3, 1758-1775, 1999.
- [10] Kresse, G.,Furtmüller, J. “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, *Computational Materials Science* 6, 15-20, 1996.
- [11] Kresse, G.,Furtmüller, J. “Efficient iterative schemes for ab-initio total energy calculations using a plane-wave basis set”, *Physical Review B* 54/16, 11169-11186, 1996.
- [12]Blöch, P.E. “Projector augment–wave method”, *Physical Review B* 50/24, 17953-17979, 1994.
- [13] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Physical Review Letters* 77/18, 3865-3868, 1996.
- [14]Page, Y. L., Saxe, P. “Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations”, *Phys. Rev. B*, 63: 174103, 2001.
- [15] Nielsen, O. H., Martin, R. C., “First-Principles Calculation of Stress” *Phys. Rev. Lett.*, 50: 697–700, 1983.
- [16] Özer, T., “Fe-Ni-Cr-MnEsaslı alaşımlarda martensite dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi”. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü – Yüksek Lisans Tezi* 31 sayfa, 2004.
- [17]Gracia, L., Beltran, A., Andres, J. “Characterization of the high-pressure structures and phase transformations in SnO₂. A density functional theory study”, *J. Phys. Chem. B*, 111, 6479-6485, 2007.
- [18] Zhu, B., Liu, C., Lv, M., Chen, X., Zhu, J., Ji, G. “Structures, phase transition, elastic properties of SnO₂ from first-principles analysis”, *Physica B*, 406, 3508-3513, 2011.
- [19]Bilge, M., Kart, S.Ö., Kart, H.H., Çağın, T. “B3-B1 phase transition and pressure dependence of elastic properties of ZnS”, *Materials Chemistry and Physics*, 111, 559-564, 2008.
- [20] Özer, T., “SbXI(X=S, Se, Te) bileşiklerinin yapısal, dinamik ve termodinamik özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi”. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü – Doktora Tezi* 148 sayfa, 2016.
- [21] Wu, Z., Zhao, E., Xiang, H., Hao, X., Liu, X., Meng, J. “Crystal structures and elastic properties of super hard IrN₂ and IrN₃ from first principles”, *Physical Review B*, 76, 054115-15, 2007.
- [22] Connétable, D., Thomas, O. “First-principles study of the structural, electronic, vibrational, and elastic properties of orthorhombic NiSi”, *Physical Review B* 79, 094101-9, 2009.
- [23] Liu, Q., Liu, Z., Feng, L., Tian, F. “First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of orthorhombic NaAlF₄”, *Computational Materials Science* 50, 2822–2827, 2011.

- [24] Madelung, O. "Semiconductors: Data handbook. Springer", 2004.
- [25] Özışık, H., "GeI₂, Re₂C, La-Bi ve Ln₂O₃ (Ln=Sc, Y, La-Lu) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi". *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü – Doktora Tezi* 127 sayfa, 2011.
- [26] Soykan, C., Kart, S.Ö. "Structural, mechanical and electronic properties of ZnTe polymorphs under pressure", *Journal of Alloys and Compounds*, 529, 148-157, 2012.
- [27] MINITAB 17. Available:
<http://www.minitab.com/en-us/products/minitab/>