

CaCl₂ Fazda SnO₂ Kristalinin Mekanik Özelliklerinin Araştırılması

Tahsin Özer¹, Süleyman Çabuk², Muhammet Karataşlı²

¹Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Bahçe Meslek Yüksekokulu, Osmaniye.

²Cukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Adana.

e-posta: tahsinozer@osmaniye.edu.tr

Geliş Tarihi: 19.10.2016 ; Kabul Tarihi: 09.05.2017

Özet

Mekanik özellikler malzeme bilimi ve teknolojisinde kilit rol oynamaktadır. Mekanik özellikler, değişik basınç altında yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan ab-initio yöntemi ile genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) kullanılarak hesaplanmıştır. CaCl₂ fazındaki SnO₂'nin yapısal parametreleri belirlendi. Bağımsız elastik kat sayıları ve bulk modülü, Debye sıcaklığı gibi ilgili polikristal nicelikler Voight -Reuss-Hill yaklaşımları kullanılarak hesaplandı. Ortam basıncında Debye sıcaklığı ve x, y ve z yönlerinde ortalama lineer sıkıştırılabilirlik sırasıyla 487,1K ve 1,89 TPa⁻¹ olarak bulundu. Ayrıca, farklı basınçlarda örgü parametreleri ve elastik sabitler üzerinde regresyon analizi yapıldı ve basınca bağlı olarak regresyon eşitlikleri önerildi. Elde edilen sonuçlar önceki hesaplamalar ve mevcut deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler

VASP; DFT; SnO₂; Bulk Modül; Debye Sıcaklığı

Investigation of Mechanical Properties of SnO₂ Crystals in CaCl₂ Type Structure

Abstract

Mechanical properties play a key role in materials science and technology. The mechanical properties have been computed using the generalized gradient approximation (GGA) with ab-initio method based on density functional theory (DFT) under various pressures. Structural parameters of SnO₂ in CaCl₂-type phase were determined. Independent elastic coefficients and related polycrystalline quantities such as bulk modulus, Debye temperature were calculated using the Voight -Reuss - Hill approximation. The Debye temperature and average linear compressibility in the x, y and z direction at ambient pressure were found to be 487.1 K and 1.89 TPa⁻¹, respectively. In addition, regression analysis was performed on the lattice parameters and elastic constants at different pressures and the regression equations were suggested depending on the pressure. The obtained results are compared with the previous calculations and available experimental data.

Keywords

VASP; DFT; SnO₂; Bulk Modulus; Debye Temperature

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Şeffaf iletken oksit grubunun en önemli materyallerinden biri SnO₂'dir. Güneş hücreleri, optoelektronik üniteler, dokunmatik ekran gibi teknolojik uygulama alanlarında araştırmacıların bir hayli ilgisini çekmiştir(Gupta ve ark., 2013). SnO₂ yıllarca yarıiletken gaz sensörlerinde uygulanmıştır. Bu sensörler; ev ve ofislerde kolaylıkla yanabilir gazları belirlemek, tamamlanmamış yanmaları önlemek için CO belirlenmesi gibi çeşitli amaçlar

için kullanılmıştır (Ohgaki ve ark., 2010). Son yıllarda SnO₂ ince film olarak üretilmektedir. SnO₂ ince filmler çeşitli teknikler kullanılarak elde edilmektedir. Bunlar; radyo frekansı magnetron püskürtme(radio-frequency magnetron sputtering), ısı buharlaşma (thermal evaporation), iyon demeti birikimi (ion beam deposition), kimyasal buhar depolama (chemical vapour deposition), püskürtme (spray pyrolysis), lazer atmalı depolama (pulse laser deposition), elektron ışını birikimi

(electron beam deposition), vakumla buharlaştırma (vacuum-evaporation) ve sol-jel yöntemidir (sol-gel process) (Çağlar ve ark., 2009).

Yapılan araştırmalar, ortam şartlarında SnO₂'nin rutile-tipte olduğu, ancak basınç ile farklı fazlara geçtiği gözlenmiştir. Bu fazlar sırasıyla rutile → CaCl₂ → α-PbO₂ → pyrite → ZrO₂ → fluorite → cotunnite (Gracia ve ark., 2007). Hassan ve ark.(2013), Shieh ve ark.(2006)'nın bildirdiğine göre SnO₂'nin gözlenen fazları sırasıyla rutile → CaCl₂ → pyrite → ZrO₂ → cotunnite. SnO₂'nin literatürdeki mevcut bilgileri olan uzay grupları, simetrisi ve faz geçiş basınçları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. SnO₂ kristalinin bulunduğu fazlar ve bu fazların uzay grup numaraları, simetrisi ve faz geçiş basınçları

Faz ^a	Simetri ^b	Uzay Grup ^b	No ^b	Z ^b	P _T (GPa) ^a
Rutil	Tetragonal	P4 ₂ /mnm	136	2	Ortam
CaCl ₂	Ortorombik	Pnnm	58	2	12
α-PbO ₂	Ortorombik	Pbcn	60	4	17
Pyrite	Kübik	Pa3	205	4	17
ZrO ₂	Ortorombik	Pbca	61	8	18
Fluorite	Kübik	Fm3m	225		24
Cotunnite	Kübik	Pnam			33

^a Gracia ve ark., 2007

^b Erdem ve ark., 2014

Ortam şartlarında SnO₂ rutile-tipte, tetragonal - P4₂/mnm(D_{4h}¹⁴) simetride bulunur ve birim hücrede 6 atom içerir(Gupta ve ark., 2013). Yaklaşık 12 GPa basınçta bir faz geçişi yaparak tetragonal rutil fazdan ortorombik CaCl₂ faza geçtiği gözlenmiştir(Hassan ve ark., 2013). CaCl₂-tipte, Kalay(Sn) atomları 2a Wyckoff konumunda (0, 0, 0) ve (0,5, 0,5, 0,5), oksijen(O) atomları 4g Wyckoff konumunda ±(u, v, 0), (½ - u, ½ + v, 0,5), (½ + u, ½ - v, 0,5) bulunurlar. Burada u=0,3063, v=0,3067 (Erdem ve ark., 2014) değerini alırlar. Yapılan teorik hesaplamada SnO₂ CaCl₂ fazından α-PbO₂ fazına yaklaşık 17 GPa basınçta bir faz geçişi yaptığı gözlenmiştir(Hassan ve ark., 2013). SnO₂'nin elastik özellikleriyle ilgili yapılan deneysel ve teorik araştırmaların çoğu rutile faz üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalardan bazıları mekanik mukavemet, anizotropi, Debye sıcaklığı sayılabilir.

CaCl₂ fazındaki SnO₂'nin basınç altında elastik özellikler üzerine yapılan sınırlı sayıda deneysel ve teorik çalışma bulunmaktadır. Bu yüzden, CaCl₂ fazındaki SnO₂'nin detaylı mekanik özelliklerini inceleyerek, her basınç değerinde örgü sabitlerini ve elastik katsayılarının bulunmasının pratik bir yolu olan regresyon analizini ilgili yapıya uygulamaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Hesaplama metodu

Hesaplamalarda VASP(Kresse ve Furthmüller, 1996; Kresse ve Joubert, 1999) ve geliştirilmiş gradyent yaklaşımı(GGA) kullanılmıştır. PAW (Projector Augmented Waves) (Blöchl, 1994) potansiyellerinin Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew ve diğerleri, 1996) tipi fonksiyoneli kullanılarak yapılan hesaplamalarda enerji yakınsama kriteri olarak elektronik iterasyon için 10⁻⁶ ve iyonik iterasyon ise 10⁻⁴ alındı. Dalgaların kinetik enerji kesime değeri 500 eV ve k-noktaları için 6×6×8 Monkhorst-Pack Örgü ağı seçilmiştir. Elastik sabitler “zor-zorlama (stress-strain)” yöntemi (Page ve Saxe, 2001; Nielsen Martin, 1983) kullanarak hesaplanmıştır. Ortorombik kristal sistemi C₁₁, C₂₂, C₃₃, C₄₄, C₅₅, C₆₆, C₁₂, C₁₃ ve C₂₃ olmak üzere 9 tane bağımsız elastik sabit ile karakterize edilebilir.

2.2. Lineer regresyon modeli

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

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

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

eşitliği yazılabilir. Eşitlikte geçen ε_i ve e_i sırası ile rastgele hata ve gözlem-hesap sonuçları arasındaki farktır(regression). χ₁, χ₂, ... χ_k bağımsız değişkenleri basınca, y_i bağımlı değişkenleri örgü parametreleri ve elastik kat sayılara karşılık gelmektedir. b₀, b₁ ... 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 sıfıra eşitlenirse

$$\sum_{i=1}^n y_i = nb_0 + b_1 \sum_{i=1}^n x_{1i} + \dots + b_k \sum_{i=1}^n x_{ki}$$

$$\sum_{i=1}^n x_{1i} y_i = b_0 \sum_{i=1}^n x_{1i} + b_1 \sum_{i=1}^n x_{1i}^2 + \dots + b_k \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{ki} \quad (3)$$

...

$$\sum_{i=1}^n x_{ki} y_i = b_0 \sum_{i=1}^n x_{ki} + b_1 \sum_{i=1}^n x_{ki} x_{1i} + \dots + b_k \sum_{i=1}^n x_{ki} x_{ki}$$

Buradaki normal eşitlikler matris formunda yazılırsa

$$A b = g \quad (4)$$

elde edilir. Eşitlikte geçen,

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

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

Regresyon kat sayılarının çözümü için,

$$b = A^{-1} g \quad (6)$$

yazılarak lineer denklem takımının b katsayıları hesaplanabilir. b matrisinin elamanlarının hesabı için MINITAB-17 bilgisayar yazılımı kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Örgü sabitleri

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

Tablo 2. SnO₂ kristalinin VASP yazılımı ile elde edilen örgü parametreleri(Å).

	P (GPa)	a	b	c
	0	4,829	4,828	3,238
	5	4,775	4,775	3,224
Bu çalışma	10	4,729	4,729	3,211
	15	4,688	4,688	3,198
	20	4,651	4,651	3,187
Teori ^a	0	4,827	4,829	3,238
Teori ^b	0	4,808	4,691	3,226
Teori ^c	0	4,708	4,720	3,144
Deney ^d	0	4,653	4,631	3,155

^a Erdem ve ark., 2014

^b Hassan ve ark., 2013

^c Gracia ve ark., 2007

^d Haines ve Leger, 1997

Tablo 2’den görülebileceği gibi hesaplanan a, b, c değerleri daha önce yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında, yaklaşık olarak % 0,02(Erdem ve ark., 2014), %1,24 (Hassan ve ark., 2013), % 2,61(Gracia ve ark., 2007), % 3,55 (Haines ve Leger, 1997) farklıdır. Bu hata oranları sonuçlarımızın literatürle oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir. Tablo 2’de verilen değerler kullanılarak, MINITAB-17 yazılımı ile yapılan regresyon analizi sonucunda elde edilen regresyon eşitlikleri aşağıda verilmiş olup, bu eşitlikleri kullanılarak hesaplanan örgü parametre değerleri Tablo 3’de verilmiştir.

$$a = 4,801 - 0,006994 P \text{ (Gpa)}$$

$$b = 4,788 - 0,006661 P \text{ (Gpa)}$$

$$c = 3,219 - 0,001704 P \text{ (Gpa)}$$

(7)

Bu çalışma ile elde edilen veriler; Haines ve Leger(1997)’in rapor ettiği deneysel değerler ile kıyaslandığında % 3,5(VASP), % 2,8(Regresyon) farklı olduğu görülmüştür. Bu oranlar ön görülen hata sınırları içerisinde kalmaktadır.

Tablo 3. Regresyon eşitlikleri kullanılarak elde edilen örgü parametre değerleri(Å).

P (GPa)	a	b	c
0	4,801	4,788	3,219
5	4,766	4,755	3,210
10	4,731	4,721	3,202
15	4,696	4,688	3,193
20	4,661	4,655	3,185

3.2. Elastik sabitler

Malzemenin mekanik özellikleri faz geçişlerinde değişir. Elastik sabitleri ile malzemenin mekanik kararlılık ve polikristal özellikleri tahmin edilebilir. Katının erime noktası, ısı kapasitesi, Debye sıcaklığı gibi belli başlı fiziksel özellikleri elastik özellikleri ile ilgilidir. Yüksek basınç altında bu niceliklerin deneysel olarak belirlenmesi, deney şartlarının zorluğu yüzünden güçtür. Ab initio kuantum mekanik metotları kullanarak herhangi bir basınç altında malzemenin fiziksel özellikleri belirlenebilir. Ab initio metotlar kullanarak malzemenin yapısal, mekanik, elektronik ve optik özelliklerini büyük bir doğruluk ile hesaplamak mümkündür.

Deneysel ölçümlere göstermiştir ki SnO₂ yaklaşık 19 GPa basınçta faz geçişi gözlemlendiğinden, elastik kat sayılarının basınç bağımlılığı 20 GPa basınca kadar incelenmiştir. Basınç bağımlılığı hesaplarında ilk önce verilen basınç değerinde yapısal optimizasyon yapılmış ve daha sonra elde edilen bu optimize

parametreler kullanılarak elastik katsayılar hesaplanmıştır. Literatürden ulaşılabilen ve VASP yazılımı ile değişik basınçlarda hesaplanan elastik kat sayılar Tablo 4’de verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0, \\
 (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0 \\
 (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, \\
 (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \\
 C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0
 \end{aligned} \tag{8}$$

Hesaplanan elastik kat sayılarının tamamı eşitlik (8) ile verilen mekanik kararlılık(Beckstein ve ark., 2001; Özer, 2016) ölçütlerini sağlamaktadır. Literatürden ve VASP yazılımı ile elde edilen farklı basınçlarda elastik katsayı verilerine MINITAB-17 yazılımı ile regresyon analizi uygulanarak,

$$\begin{aligned}
 C_{11} &= 213,4 + 3,888 P & C_{44} &= 87,79 + 0,6576 P \\
 C_{12} &= 156,7 + 4,249 P & C_{22} &= 217,3 + 4,196 P \\
 C_{55} &= 87,22 + 0,683 P & C_{13} &= 133,7 + 3,296 P \\
 C_{33} &= 392,8 + 4,702 P & C_{66} &= 182,9 + 2,705 P \\
 C_{23} &= 136,5 + 3,399 P
 \end{aligned} \tag{9}$$

Regresyon eşitlikleri elde edilmiştir. Eşitliklerde geçen P; GPa biriminde basıncı göstermektedir. Bu eşitlikler kullanılarak elde edilen elastik kat sayılar Tablo 4’de verilmiştir. Sonuçların literatür değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 4. Elastik katsayı değerleri(GPa).

	P (GPa)	C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₃
VASP	0	221,14	220,43	391,87	87,63	87,70	182,79	148,80	134,00	133,50
	5	237,14	235,75	416,11	91,73	91,74	197,79	179,60	152,30	151,37
	10	240,58	237,38	439,51	94,94	94,96	211,42	218,58	169,34	167,22
	15	283,84	283,88	461,97	97,65	97,65	223,91	211,22	184,21	184,29
	20	299,16	298,95	483,31	99,89	99,88	235,41	230,49	199,76	199,74
REGRESYON	0	213,4	217,3	392,8	87,8	87,2	182,9	156,7	133,7	136,5
	5	232,8	238,3	416,3	91,1	90,6	196,4	177,9	150,2	153,5
	10	252,3	259,3	439,8	94,4	94,1	210,0	199,2	166,7	170,5
	15	271,7	280,2	463,3	97,7	97,5	223,5	220,4	183,1	187,5
	20	291,2	301,2	486,8	100,9	100,9	237,0	241,7	199,6	204,5
Ref ^a	0	215,10	215,40	388,60	86,50	86,30	181,00	147,20	133,10	134,60
	5	237,70	237,40	418,40	91,20	88,60	196,30	179,50	150,00	152,80
	10	225,00	281,80	448,40	95,50	95,30	210,40	214,40	161,20	189,50

^a Erdem ve ark., 2014

C₁₁, C₂₂ ve C₃₃ boyuna oluşan esnekliği temsil eder. Boyuna zorlanma şekli değiştirmeden hacimde değişmeye neden olur. Hacim değişimi de basınç ve sıcaklıkla doğrudan ilişkilidir. Basınç altında hacim azalır, sıcaklık ile artar. a-, b- ve c- yönlerindeki doğrusal sıkışma direncini sırasıyla, C₁₁, C₂₂ ve C₃₃ elastik sabitleri gösterir. Tablo 4'den den görüleceği gibi C₃₃ değeri C₁₁ ve C₂₂ değerlerinden daha büyüktür. Bu yüzden, a- ve b- eksenleri boyunca malzeme daha fazla sıkıştırılabilir. Beklenildiği gibi malzeme üzerindeki basınç değerinin artışı ile tüm elastik sabit değerleri artmıştır. Bu durumun sonuç olarak sıkıştırılabilirlikler azalmıştır. C₄₄ parametresi malzemenin sertliğini yöneten önemli bir parametredir. C₄₄ değerinin küçük olması malzemenin yeterince sert bir malzeme olmadığını gösterir. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki CaCl₂ yapısındaki SnO₂'nin sert bir malzeme değildir.

3.3. Elastik modüller

Elde edilen elastik kat sayıları kullanarak Young(E) bulk(B) ve shear(G) modül, poisson oranı(θ) elastik katsayılar kullanılarak aşağıdaki eşitlikler yardımı ile hesaplanarak Tablo 5'de verilmiştir.

$$\frac{1}{B_R} = S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2[S_{12} + S_{13} + S_{23}] \quad (10)$$

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

$$B_H = (B_V + B_R)/2 \quad (12)$$

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

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

$$G_H = (G_V + G_R)/2 \quad (15)$$

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

$$\vartheta_X = \frac{1}{2} \left[\frac{B_X - (2/3)G_X}{B_X + (1/3)G_X} \right] \quad (17)$$

Eşitliklerde; üst sınıra karşılık gelen Voight(V), alt sınıra karşılık gelen Reuss(R) yaklaşımlarının ortalaması Hill yaklaşımı(H), bu yaklaşımlardan herhangi birisi(x) ile gösterilmiştir.

Bulk modülü belirli bir basınç altında malzemenin hacim değişimine karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Büyüklüğü katının sertliği hakkında bilgi verir. Bulk modülünün 180,7 GPa olarak

hesaplanması, orta sertlikte bir malzeme olarak ifade edilebilir.

Tablo 5. Hesaplanan Young(E), bulk(B) ve shear(G) modülü (GPa), poisson oranı(θ)

	P(Gpa)	B _H	G _H	θ _H	E _H	B _H /G _H
VASP	0	180,7	87,5	0,29	225,9	2,1
	5	202,2	86,5	0,31	227,1	2,3
	10	221,5	71,0	0,36	192,4	3,1
	15	239,5	97,5	0,32	257,6	2,5
REGRESYON	0	182,0	83,4	0,30	217,1	2,2
	5	201,4	86,2	0,31	226,4	2,3
	10	220,9	89,0	0,32	235,4	2,5
	15	240,3	91,7	0,33	244,0	2,6

Kayma modülü, malzemenin sertliğini bulk modülünden daha iyi tahmin eder. Belirli düzlemler boyunca kaymaya karşı gösterdiği tepkinin ölçüsüdür. Kayma modülünün 87,5 GPa olmasından dolayı yeterince sert olmadığı ifade edilebilir. Bu sonuç bulk modülü ile uyumludur. Basınç ile B ve G değerinin artması beklenen bir durumdur.

Poisson oranı (θ), bağlanma kuvvetlerinin karakteristiğini gösterir. Merkezi kuvvetler için üst ve alt sınırlar sırasıyla 0,50 ve 0,25'dir. Tablo 5'de verilen Poisson oranlarından görüleceği gibi merkezi kuvvetler etkisindedir.

Young modülü, sertliğin ölçüsüdür. Büyük olması malzemenin sert olduğunu gösterir. Young modülünün 225,9 GPa olması malzemenin çok sert olmadığını gösterir. Young modülü ile elde edilen bu sonuç, bulk ve kayma modülü ile ulaşılan sonucu desteklemektedir.

B/G oranının 1,75'den büyük olması sünekliği, küçük olması kırılabilirliği gösterir. Hesaplamalarda bu oranın 2 civarında olmasından dolayı bu malzemenin sünek özelliğine sahip olduğu söylenebilir.

3.4. Debye sıcaklığı

Katının erime sıcaklığı ve ısı kapasitesi gibi birçok özelliği ile ilgili olan Debye sıcaklığı, düşük ve yüksek sıcaklık bölgesini ayırır. Debye sıcaklığı ve ortalama ses hızı elastik sabitlerden yararlanılarak hesaplanmış olup, Tablo 6'de verilmiştir. Debye sıcaklığının yaklaşık 487 K olması orta sertlikte bir malzeme olduğunu gösterir. Bu yargı bulk, Young

ve kayma modülleri ile elde edilen sonuçlar ile uyumludur.

Tablo 6. Elastik kat sayılardan hesaplanan Debye sıcaklığı

	P (GPa)	ρ (kg / m ³)	θ_s (m/s)	θ_l (m/s)	θ_m (m/s)	θ_D (K)
VASP	0	12092,1	2867,6	4958,8	3000,7	487,1
	5	12298,7	2898,1	5080,7	2966,7	484,3
	10	12510,2	2889,1	5026,9	2679,9	440,0
	15	12726,7	2990,8	5388,7	3100,4	512,0
REGRESYON	0	11374,0	2708,4	5077,4	3025,6	491,2
	5	11568,3	2730,5	5230,1	3054,8	498,7
	10	11767,3	2750,0	5371,6	3080,6	505,8
	15	11970,9	2767,3	5503,1	3103,3	512,4

3.5. Zener anizotropi faktörü

Anizotropi oranı ve doğrusal sıkışabilirlikler, elastik sabitlerden yönelime bağlı olarak hesaplanabilir. Elastik sabitlerden yararlanılarak, hesaplanan elastik anizotropi ve sıkıştırılabilirlik kat sayıları Çizelge 7.'de verilmiştir.

Elde edilen doğrusal sıkışabilirliğe göre z-eksenleri boyunca en az, x ve y-eksenleri boyunca yaklaşık eşit, y eksenine göre en çok sıkıştırılabilir oldukları söylenebilir. Kristalin {001}, {010} ve {100} kayma düzlemlerinde elastik olarak anizotropik olduğu görülür. Kristalin bulk (A_B) ve kayma (A_G) izotropi değerleri bulk ve kayma modülleri için anizotropiktir.

Tablo 7. Anizotropi oranı ve doğrusal sıkışabilirlikler.

	P (GPa)	Kayma Anizotropik Faktör			Elastik Anizotropi Oranı		Doğrusal sıkışabilirlikler (TPa ⁻¹)		
		A ₁	A ₂	A ₃	A _B	A _G	bx	by	bz
VASP	0	1,02	1,02	5,08	2,42	13,70	2,35	2,38	0,94
	5	1,05	1,05	6,96	1,98	19,45	2,05	2,11	0,88
	10	1,11	1,11	20,72	1,72	47,11	1,69	2,07	0,84
	15	1,03	1,04	6,17	1,55	16,72	1,73	1,73	0,79
REGRESYON	0	1,04	1,03	6,24	2,41	17,49	2,45	2,25	0,93
	5	1,04	1,04	6,82	2,08	19,05	2,22	1,97	0,87
	10	1,05	1,05	7,42	1,82	20,62	2,04	1,75	0,82
	15	1,06	1,06	8,05	1,61	22,18	1,89	1,56	0,78

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada ab initio metodu kullanılarak CaCl₂ fazda SnO₂ kristalinin mekanik özellikleri araştırıldı.

Mevcut datalar ile regresyon analizi yapılarak örgü parametreleri ve elastik kat sayılar için yeni ampirik bağıntılar önerildi. Bu çalışma ile elde edilen veriler; Haines ve Leger(1997)'in rapor ettiği deneysel örgü parametreleri ile kıyaslandığında %3,5(VASP), %2,8(Regresyon) farklı olduğu görüldü.

Kristalinin dokuz bağımsız elastik sabitleri VASP yazılımı ve önerilen ampirik bağıntılardan hesaplandı. Elastik sabitler ortorombik yapının mekanik denge koşullarını sağlamaktadır. Elastik sabitler kullanılarak bulk, Young, kayma modülleri, Poisson oranı, Debye sıcaklığı hesaplandı. Elde edilen sonuçlar SnO₂'nin sünek ve yeterince sert bir malzeme olmadığını göstermektedir. SnO₂ üzerine yapılan regresyon analiz sonuçları, mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla oldukça uyumludur. Regresyon analizi, malzemelerin basınç altında örgü ve elastik sabitlerinin istenilen her bir basınç değerinde belirlenmesine imkân sağlamaktadır. Bu durum, teorik hesaplamalarda zamandan tasarruf sağlayacaktır.

Kaynaklar

- Beckstein, O., Klepeis, J. E., Hart, G. L. W., Pankratov, O. 2001. First-principles elastic constants and electronic structure of a-Pt₂Si and PtSi. *Physical Review B*, 63, 134112.
- Blöch, P.E., 1994. Projector augment-wave method, *Physical Review B* 50/24, 17953-17979.
- Caglar, Y., Caglar, M., Ilican, S., Yakuphanoglu, F., 2009. Determination of the electronic parameters of nanostructure SnO₂/p-Si diode. *Microelectronic Engineering* 86, 2072–2077.
- Erdem, I., Kart, H.H., Cagin, T., 2014. High pressure phase transitions in SnO₂ polymorphs by first-principles calculations. *Journal of Alloys and Compounds* 587, 638–645.
- Gracia, L., Beltra'n, A., Andre's, J., 2007. Characterization of the High-Pressure Structures and Phase Transformations in SnO₂. A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. B*, 111, 6479-6485.
- Gupta, S.D., Gupta, S.K., Jhaa, P.K., Ovsyuk, N.N., 2013. A first principles lattice dynamics and Raman spectra of the ferroelastic rutile to CaCl₂ phase transition in SnO₂ at high pressure. *J. Raman Spectrosc.* 44, 926–933.
- Haines, J., Leger, J.M., 1997. X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: Relationships between

- structure types and implications for other rutile-type dioxides. *Physical Review B*, **55**, 17, 144 – 154.
- Hassan, F., Moussawi, S., Noun, W., Salameh, C., Postnikov, A.V., 2013. Theoretical calculations of the high-pressure phases of SnO₂. *Computational Materials Science*, **72**, 86 – 92.
- Kresse, G., Furthmüller, J., 1996. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science* **6**, 15-20.
- Kresse, G., Joubert, D., 1999. From ultra-soft pseudo potentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B* **59**/3, 1758-1775.
- Nielsen, O. H., Martin, R. C., 1983. First-Principles Calculation of Stress. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 697–700.
- Ohgaki, T., Matsuoka, R., Watanabe, K., Matsumoto, K., Adachi, Y., Sakaguchi, I., Hishita, S., Ohashi, N., Haneda, H., 2010. Synthesizing SnO₂ thin films and characterizing sensing performances. *Sensors and Actuators B*, **150**, 99–104.
- Özer, T., 2016. SbXI (X=S, Se, Te) bileşiklerinin yapısal, dinamik ve termodinamik özelliklerinin AB initio yöntemiyle incelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 167.
- Page, Y. L., Saxe, P., 2001. Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations, *Phys. Rev. B*, **63**: 174103.
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* **77**/18, 3865-3868.
- Shieh, S.R., Kubo, A., Duffy, T.S., Prakapenka, V.B., Shen, G., 2006. *Phys. Rev. B*, **73**, 14105.