ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

YÜKSEK BASINÇ ALTINDA TiO_2 BİLEŞİĞİNİN FAZ GEÇİŞLERİ: AB İNİTİO SABİT BASINÇ ÇALIŞMASI

Sezai SERİER

FİZİK ANABİLİM DALI

ÇANKIRI

MAYIS
2019

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Sezai SERİER tarafından hazırlanan **"**Yüksek Basınç Altında TiO_2 Bileşiğinin Faz Geçişleri: Ab Initio Sabit Basınç Çalışması**"** adlı tez çalışması 28/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Sebahaddin ALPTEKİN

Jüri Üyeleri :

Başkan: Prof. Dr. Şemsettin ALTINDAL

Üye: Prof. Dr. Ali YİĞİT

Üye: Doç. Dr. Sebahaddin ALPTEKİN

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. Tamer KEÇELİ

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum "Yüksek Basınç Altında TiO_2 Bileşiğinin Faz Geçişleri: Ab Initio Sabit Basınç Çalışması" konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel İntihal Tespit Programı"yla tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim. (28/05/2019).

Sezai SERİER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜKSEK BASINÇ ALTINDA TiO_2 BİLEŞİĞİNİN FAZ GEÇİŞLERİ: AB INİTİO SABİT BASINÇ ÇALIŞMASI

Sezai SERİER

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sebahaddin ALPTEKİN

Bu çalışmada AB initio tekniği ve Genelleştirilmiş Gradyent yaklaşımı kullanılarak TiO_2'nin yüksek basınç altındaki faz geçişleri çalışıldı. Çalışmada Siesta simülasyon paket programı kullanıldı. Uygulanan basınçlar 10 GPa adımlarla artırılarak 20 GPa' da yapının simetrisinin değiştiği gözlemlendi. Bu Kplot paket programı kullanarak simetrinin tetragonal rutil ($P4_2/mnm$) yapıdan ortorombik $Pmn2_1$ yapıya dönüştüğü gözlemlendi. Rutil birim hücre parametrelerinin a = 4,6056 Å, b = 4,6056 Å, c = 2,9788 Å ve $Pmn2_1$ birim hücre parametrelerinin de a = 2,9004 Å, b = 4,3773 Å, c = 4,5336 Å olarak bulunmuştur. Basınç artırılarak 30 GPa' ya çıkarıldığında yapının tekrar değiştiği ve ortorombik $Pmn2_1$ yapıdan badaleyt ($P2_1/c$) yapıya geçtiği görülmüştür ve birim hücre parametreleri a= 4,7365 Å, b = 4,6035 Å, c = 4,8923 Å olarak tespit edilmiştir. Ayrıca entalpi hesaplamalarına gidilerek Birch-Murnaghan durum eşitliği metodu kullanılarak faz geçişinin 11 GPa civarında olduğu basınç-entalpi grafiğinden elde edilmiştir. Deneysel olarak yapılan çalışmalarda bu değerin 12 GPa civarında olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak, elde edilen değerlerin önceki deneysel ve teorik çalışmalarla kıyaslandığında uyumlu olduğu gözlenmiştir.

2019, 46 sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektronik yapı, Faz geçişleri, Yüksek basınç, Ab initio teknik

ABSTRACT

Master Thesis

THE PHASE TRANSITOONS OF TiO_2 COMPOUND UNDER HIGH PRESSURE: AB INITIO PHASE STABILITY

Sezai SERİER

Cankırı Karatekin University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Doç. Dr. Sebahaddin ALPTEKİN

In this study, phase transition of TiO_2 under high pressure was studied by using AB initio technique and Generalized Gradient approach. Siesta simulation program was used in the study. The applied pressures were increased in 10 GPa increments and the symmetry of the structure was observed in 20 GPa. It was observed that symmetry changed from tetragonal rutile ($P4_2/mnm$) structure to othorhombic $Pmn2_1$ structure using this Kplot package program. The parameters of rutile unit cell parameters were a = 4,6056 Å, b = 4,6056 Å, c = 2,9788 Å and $Pmn2_1$ unit cell parameters were also a = 2,9004 Å, b = 4,3773 Å, c = 4,5336Å. When the pressure was increased to 30 GPa, the structure changed again and it was observed that the orthorhombic $Pmn2_1$ structure passed to the baddeleyite ($P2_1/c$) structure and the unit cell parameters were found as a= 4,7365 Å, b= 4,6035 Å, c= 4,8923Å. In addition, enthalpy calculations were made using the Birch-Murnaghan state equation method and the phase transition was obtained from the pressure-enthalpy graph around 11 GPa. It was found to be around 12 GPa in experimental studies. As a result, it was observed that the obtained values were consistent with the previous experimental and theoretical studies.

2019, 46 pages

Keywords: Electronic structure, Phase transitions, High pressure, Ab initio technique,

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince her konuda yardım ve katkılarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, beni yönlendiren değerli ders hocam ve tez danışmanım Çankırı Karatekin Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Sebahaddin ALPTEKİN' e çok teşekkür ediyorum ve saygılarımı sunuyorum. Ayrıca yüksek lisans eğitimim süresince bana emeği geçmiş tüm Fizik Bölümü hocalarıma da teşekkür ediyorum.

Bunun yanında yüksek lisans çalışmalarım boyunca manevi desteklerini esirgemeyen aileme desteklerinden dolayı şükranlarımı sunarım.

Sezai SERİER

Çankırı, Mayıs 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....**i**

ABSTRACT.....**ii**

TEŞEKKÜR.....**iii**

İÇİNDEKİLER……...**iv**

TABLOLAR DİZİNİ.....**vi**

ŞEKİLLER DİZİNİ……...…...**vii**

SİMGELER DİZİNİ.....**viii**

1. GİRİŞ.....**1**

2.TEORİK BİLGİER……..**7**

2.1 Titanyumun ve Oksijen' in Karekteristikleri.....**7**

2.1.1 Titanyum.....**7**

2.1.2 Oksijen.....**10**

2.2 Kristal Malzemelerde Basıncın Etkisi.....**11**

2.3 Kristal Örgü Sistemleri.....**12**

2.4 Titanyum Dioksit (TiO_2).....**15**

2.5 TiO_2' nin Polimorfları.....**16**

a. Rutil.....**16**

b. Anataz.....**17**

c. Kolumbit.....**17**

d. Badaleyt **17**

e. Florit **19**

f. Prit.....**19**

g. Kotunit.....19

3. MATERYAL VE METOD.....22

3.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi(DFT)…….....22

3.2 Schrödinger Denklemi…….....22

3.3 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi……....24

3.4 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı(LDA)……...25

3.5 Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı(GGA)…… 26

3.6 Ab Initio Moleküler Dinamik…….....28

3.7 Faz Dönüşümleri……..……...…..……29

4. BULGULAR VE TARTIŞMA……...……....…..32

5. SONUÇLAR ……...……...…….…….…..42

KAYNAKLAR…….....…..43

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1 Elementlerin kristal yapıları…….…….……..…....11

Tablo 2.2 Yedi kristal sistem ve bunların Bravais örgü örnekleri …….....……..…14

Tablo 4.1 TiO_2'nin 0, 20, ve 30 GPa' da biçimlenmiş fazların, örgü parametreleri ve kesirli atomik koordinatları……...……..37

Table 4.2 Denge örgü parametreleri…….…….38

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Titanyumun görünümü……..……..……7

Şekil 2.2 Elmas örs hücresinin temsili gösterimi…….……..…..12

Şekil 2.3 TiO_2'nin evreleri ……..……...…….18

Şekil 2.4 TiO_6 oktahedra'nın rutil içinde ambalajlanması…….….20

Şekil 2.5 TiO_6 oktahedra'nın anatazda ambalajlanması…….……..20

Şekil 2.6 Titanyum nektositlerin kolumbit içinde paketlenmesi…….21

Şekil 4.1 Sabit basınç kuantum mekaniği simülasyonuyla, basınç-hacim grafiği…...…32

Şekil 4.2 Rutil tetragonal ($P4_2/mnm$), orthorhombik($Pmn2_1$), Baddeleyit ($P2_1/c$) yapılarının birim hücreleri……..…….34

Şekil 4.3.30 GPa' da zamanın fonksiyonu (simülasyon adımları) olarak, hücre uzunlukları değişimi ……...…….……35

Şekil 4.4.30 GPa' da zamanın fonksiyonu (simülasyon adımları)olarak, hücre uzunlukları değişimi …….……..36

Şekil.4.5 TiO_2, nin $P2_1/c$, $P4_2/mnm$ ve $Pmn2_1$ fazlarının, hacmin bir fonksiyonu olarak, hesaplanmış enerji değerleri……..….39

Şekil 4.6 TiO_2 yapısının, basıncın bir fonksiyonu olarak, hesaplanmış entalpileri……40

Şekil 4.7 TiO_2 için hesaplanmış elektronik EDY……41

SİMGELER DİZİNİ

Ab-initio	: Temel ilkelere dayanan
B_o	: Bulk modülü
B'_o	: Bulk modülünün türevi
C_p	: Isı kapasitesi
DAC	: Elmas-Örs Hücresi(Diamond Anvil Cell)
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel teorisi
E	: Enerji
E_o	: Taban durum Enerjisi
E_{koh}	: Kohesif enerji
Exc	: Değişim-korelasyon enerjisi
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
G	: Serbest enerji
H	: Entalpi
H-K	: Hohenberg-Khon Teoremi
KPLOT	: Hücre parametreleri ve uzay grubu hakkında ayrıntılı bilgi sağlayan program
k	: Sıkıştırılabilirlik
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
MD	: Klasik Moleküler Dinamik
n	: Elektron yoğunluğu
P	: Basınç

S	: Entropi
SİESTA	: Katı ve moleküllerin dinamik ve elektronik yapı hesabını yapan ab initio(first principle) metot
U	: Potansiyel
V	: Hacim
V_{xc}	: Korelasyon Potansiyeli
Ψ	: Dalga Fonksiyonu
α	: Termal genleşme

1.GİRİŞ

Kristal malzemelerin faz geçişlerinde sıcaklık ve basınç önemli iki etkendir. Sıcaklık atomların entropilerini değiştirirken basınç atomlar arası mesafeleri değiştirmekte, maddenin fiziksel özelliklerini etkileyerek faz geçişlerine sebep olmaktadır. Yapısal faz geçişi, malzemenin yüksek basınç altında kristal yapısının ve simetrisinin değişmesi demektir. TiO_2 sekiz önemli kristal yapıya sahip olduğundan yüksek basınç altında faz geçişi hakkında literatürde çok sayıda çalışma vardır. Bu çalışmalar, (Matsui et al. 1991) moleküler dinamik simülasyon yöntemiyle TiO_2 nin polimorfları [rutil, anataz, brokit ve α-PbO_2] yapısal ve fiziksel özelliklerini hesapladılar. Kullanılan potansiyel model, çift katkılı coulomb, dağılma ve itme etkileşimidir. Gözlemlenen kristal rutil, anataz ve brokit yapılarında enerji parametrelerini hesapladılar ve rutil yapının elastik sabitlerini ölçtüler.

(Lagarec et al. 1995) 70 GPa ya kadar yarı-hidrostatik basınçta Raman spektroskopisi ile basit kristal anataz TiO_2 üzerinde çalıştılar. 4.5 ve 7 GPa aralığında numunenin kristalitesi α-PbO_2 yapıya geçişini kısıtlamakta. Elde edilen polikristalin numunesi daha sonra 13 ve 17 GPa arasında bir badaleyt yapıya dönüştüğünü gözlemlediler. Bu fazda Raman spektrumu muhtemelen daha yüksek bir simetriye ve koordinasyona geçişinden ötürü 60 GPa' nın üzerindeki çizgi yoğunluklarında önemli değişiklikler yapmaktadır. Yüksek basınçlı x-ray verilerinin yeni bir yansıma görünümü göstermekte olduğunu belirttiler.

(Gerward et al. 1997) Rutil TiO_2' nin kristal yapısı ve yüksek basınçlı polymorplarına 60 GPa ya kadar x-ray kırınımı ile çalıştılar. 12 GPa da rutilden badaleyt (ZrO_2) yapıya geçtiğini gözlemlediler. Dekompresyona uğradığında bu faz, 7GPa' da α-PbO_2 yapıyla başka bir faza dönüşmektedir. Ortam koşulları altında α-PbO_2 tipi fazın rutil den daha yoğun olduğunu ve badaleyt tipi fazın rutile göre daha yoğun olduğunu gösterdiler.

(Arlt et al. 2000) anataz TiO_2'nin durum denklemi, tekli bir kristal malzeme kullanılarak denediler ve ab initio pertürbasyonlu iyon modelini kullanarak teorik hesaplamalar ile karşılaştırdılar. Sıfır basınçlı hacim modülü deneysel 179 (2) GPa ve teorik 189 GPa' dır. Basit kristal tetragonal anataz yaklaşık 4,5 GPa' da ortorombik α-PbO_2 yapısına dönüştüğünü gözlemlediler. Bu geçiş muhtemelen tane sınırlarının ve diğer kristal kusurlarının varlığına bağlı olarak oda sıcaklığında polikristal malzemede bastırılır. Polikristal anatazın, yaklaşık 13 GPa' da monoklinik badaleyit yapısına dönüştüğünü

buldular. Dekompresyon üzerine, badaleyt faz yaklaşık 7 GPa' da α-PbO_2 fazına dönüştüğünü gözlemlediler. Deneysel sıfır basınçlı hacim modülü, α-PbO_2 fazı için 258 (8) GPa ve badaleyt faz için 290 (10) GPa' dır.

(Swamy et al. 2002) oda basıncından 40 GPa ya kadar bir elmas örs hücresi ile toz X-ışını kırınımı sonucu elde edilen TiO_2 badaleyt için oda sıcaklığında basınç hacim verileri üzerinde çalıştılar. 37 GPa dan kriyojenik olarak geri kazanılan bir numuneden hücre hacmi V_0 = 110.48 (5) Å olana kadar sıfır basınç uyguladılar. Bu veri, 40 GPa ya kadar olan yüksek basınç hacim verileri ile Birch-Murnaghan durum denklemine uyarak 303 (5) GPa' lık bir bulk modül değeri ve basınç türevi 3.9 (2) elde ettiler.

(Ahuja 2002) yaptıkları çalışmada teknolojik öneme ve bir çok araştırmalara rağmen, malzemenin ölçülen sertliği elmas veya kübik bor nitrür ile kıyaslanabilir bir malzemenin henüz tanımlanmadığını belirttiler. Teorik ve deneysel araştırmalar, titanyumun, kotunit ($PbCl_2$) yapısında oksijenle dokuz kat olarak koordine edildiği yeni bir titanyum dioksit polimorfunun keşfedilmesine sebep olduğunu açıkladılar. Bu fazda, 60 GPa' nın üzerindeki basınçlarda ve 1000 K' ın üzerindeki sıcaklıklarda sentezlenen sertlik ölçümleri, bu maddenin henüz keşfedilmemiş en zor oksit olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, bugüne kadar incelenen en az sıkıştırılabilir (ölçülen hacim modülü 431 GPa' lık) ve en zorlu (38 GPa' lık bir mikro sertlikli) polikristalin malzemelerden biridir.

(Sasaki 2002) TiO_2'nin yüksek basınca bağlı fazları teorik olarak birinci ilke yoğunluk fonksiyonel teorisi temelinde araştırarak, alçak basınç evresinin durum denklemi ve yapısal faz geçişlerini (rutilden α-PbO_2' ye ve α-PbO_2' den badaleyte geçiş) incelemiş ve önceki deneylerle uyumlu olduğunu göstermiştir. Hesaplamalarında badaleyt fazına yakın yüksek basınçlı fazlarda ZrO_2 ve HfO_2'de gözlemlenen brokit yapı bulunmaması olasılığını ileri sürmüştür. Ayrıca, düşük basınçlı fazın TiO_2 içindeki stabilitesi atomik elektronik yapı temelinde açıklamalarda bulunmuştur.

(Muscat et al. 2002) tüm bilinen TiO_2 polimorflarının yapısını, elastik özelliklerini ve stabilitesini araştırdılar. Ayrıca 60 GPa nın üzerindeki basınçlarda da kararlı durumda olduğunu gözlemlediler. Yaptıkları hesaplamalarda anatazın 0 K da rutil' den daha kararlı olduğunu, ancak iki faz arasındaki enerji farkının küçük (2 ila 10 kJ / mol arasında) olduğunu öngördüler. Rutil ve anatazın stabilitesinin önceki deneysel bulgularda, hangi fazın düşük sıcaklıklarda daha kararlı olduğu kesin olarak çözülemediğini ve daha ileri

deneysel çalışmalar yapılması gerektiğini belirttiler. Deneysel olarak iyi çalışılan fazlar için hesaplanan hücre parametreleri % 2 oranında kabul görmüştür. HF teorisi, LDA' dan daha yüksek hacim modülünü öngörme eğilimi gösterir. Tahmini yığın modülünde, bir polinom uyumu kullanılarak hesaplanan enerjinin değişimine göre daha belirgin bir fark görülmektedir. Bazı fazlar için, özellikle rutil ve anataz, Ti ve O iyonlarının elastik özelliklerine dair çok sayıda fikir edinilebilir. Örneğin, rutil ve anatazda daha uzun hücre parametresinin daha büyük, anizotropik sıkıştırması, TiO_6 oktahedral birimlerin yapısını göz önüne alarak rasyonalize edilebilir. Anatazdan kolumbite dönüşme yaklaşık 3.5 GPa' da gerçekleşmesi öngörülmüştür, ancak rutilden kolumbite dönüşümde basınç, gözlemlenenden daha yüksektir. Bu durum 10 GPa düzeyinde olduğunu tahmin etmişlerdir. Daha sonra, kolumbit - badeleyt dönüşümü 31 GPa' da gerçekleşmekte ve son yapı yaklaşık 63 GPa' da kotunite dönüşmüştür. Hesaplanan tüm faz dönüşümlerinde deneysel olarak görüldüğü gibi aynı sırada meydana gelmesi ve her yeni fazla birlikte TiO_2 yığın modülünün arttığına işaret etmektedir. TiO_2' nin hesaplanan özelliklerinin, değişim-korelasyonun sayısal yaklaşımlarda (baz seti ve k-alanı örneklemesi gibi) nasıl etkilendiğini, rutil ve anatazın sonuçları, değişim ve korelasyonun hesaplanan kafes parametrelerini nasıl etkilediğini belirttiler. Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyonel teori sonuçlarının güvenilir bir şekilde karşılaştırılması için, temel kümenin, işlevsel formundan bağımsız olarak, hesaplanan sonuçlara göre yakınsaması esastır. Güvenilir yapılar oldukça küçük baz setleri ile hesaplanabilir, ancak anataz için doğru kafes parametrelerini üretmek için oksijen iyonları üzerinde d-polarizasyon işlevleri içeren daha karmaşık taban setleri gereklidir. Temel küme toplanırsa, HF yöntemi ve GGA-DFT teorisi, hücre hacimlerini aşırı tahmin etme eğilimi gösterirken, LDA-DFT yönteminde hacimler küçümsenir. K uzayının örneklenmesi coulomb ve değiş tokuş serisinin örneklemesi gibi diğer sayısal yaklaşımlar, öngörülen yapılar üzerinde çok küçük bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Hesaplanan yapıları birleştirmek için sayısal doğruluk gerekir, ancak farklı fazlar arasındaki toplam enerjilerin ve enerji farklarının hesaplanması, sayısal doğrulukta daha karmaşık temel setleri gerektirir.

(Lou et al. 2005) 27,8 GPa' ya kadar olan basınçlarda enerji dağılımlı X-ışını kırınımını kullanarak polikristalin brokit TiO_2 yapısını incelediler ve Birch-Murnaghan'ın ilk türevi olarak sabit bir değer olan 4 durumundaki denklemlerini kullanarak 255 GPa' lık ortam basıncı hacim modülünü türettiler. Brokitten badaleyte geçişin 15,8 GPa' dan başlayıp

22,8 GPa' da tamamlandığı gözlemlediler. Dekompresyon üzerine α-PbO_2 yapısı 3,5 GPa' da ortaya çıkmış ve badaleyt türü yapı çalışmalarda en düşük basınç olan 1,6 GPa' ya kadar düşmüştür.

(Hearne et al. 2004) Mikro-Raman spektroskopisi oda sıcaklığında bir elmasın 40 GPa basınca kadar yaklaşık 12 nm ortalama tane boyutundaki nano-anatazın (TiO_2) yapısal stabilitesini araştırmak için kullandılar. 15 GPa' da monoklinik badaleyt yapıya dönüşmeden önce yaklaşık 5 GPa civarında tetragonal yapıdan ortorombik α-PbO_2-tipi ara faza yapısal bir geçişin anatazın Raman basıncı davranışıyla karşılaştırdılar. Anataz, badaleyt yapıya dönüşmeden önce 18 GPa' ya kadar yapısal bütünlüğünü korumaktadır. Ortam basıncında 1000 C^o ye kadar mikro-Raman çalışmasında hem nanofaz hem de bulk-anataz numunelerinin en yoğun (Eg) modu, ısıtmada alışılmadık sertleşmeyi göstermiştir. Bu O-Ti-O bağ-bükme titreşimleriyle ilişkilidir. Her iki numunede de, diğer önemli Raman modları, ısıtıldığında beklenen yumuşamayı gösterirler. Bu sıcaklığa ve basınca bağlı olarak fonon-fonon etkileşimleri yoğun Eg modunun sıcaklığa bağımlılığını yönetirken, genişleme etkileri diğer modların davranışını belirler. Nanoanatazdaki en yoğun Eg modunun çizgi genişliği, ortam basıncından 2 GPa' ya keskin bir düşüş göstermekte ve 5 GPa' da asgari düzeye inmektedir. Çizgi genişliği daha sonra P>5 GPa' da monoton olarak artmaktadır. Nanofaz materyalindeki çizgi genişliğinin bu olağandışı davranışı, nano boyuttaki tanelerde kavisli yüzey boyunca etki eden iç basıncın harici olarak uygulanan basınç ile telafi edilmesiyle açıklanabilir. Nano anatazın 12 nm' lik ortalama tane boyutu, yeni bir yapısal α-PbO2 tipi fazın çekirdeklenme ve büyümesi için tahmin edilen kritik boyuttan daha düşüktür. Bu, yığın anatazda oluşan α-PbO_2 ara faza yapısal geçişin nano fazlı materyalde neden çekingen davrandığını mantıklı hale getirir. Yüksek basınçta, hacim düşüşü badaleyt faza kadar olan serbest enerji kazancı, bu yüksek basınç fazının çekirdeklenmesinde ve büyümesinde yer alan ara yüz enerji dengesini düzenlediği ve dolayısıyla doğrudan anatazdan badaleyt yapıya geçişi yönlendirdiğini gösterir.

(Islam et al. 2007) Stokiyometrik alüminyum katkılı rutil TiO_2' nin elektronik özelliklerini teorik olarak periyodik kuantum kimyasal hesaplamalarıyla incelediler. Perdew-Wang yoğunluk fonksiyonel yöntemi ve yoğunluk fonksiyonel Hartree-Fock hibrid yöntemi ile gözlemlenen teorik sonuçları karşılaştırdılar. Önceki teorik çalışmalara ve deneysel değerlendirmelere uygun olarak oksijen boşlukları nedeniyle rutil band aralığında

gözlemlediler. Alüminyum katkı maddesinin incelenmesi için üç farklı durum göz önünde bulundurdular: Tek bir Ti atomunun bir Al atomu ile ikame edilmesi, Ti' nin Al ve O tarafından Cl ile ikame edilmesi ve iki Ti' nin iki Al ile ikame edilmesi. Son iki durumda, alüminyum doping bant aralığı durumlarını ortaya çıkarmaz ve bant aralığı, non-doped rutile kıyasla daha da artar. Stokiyometrik Al dopinginin, rutil içindeki oksijen boşlukları tarafından indüklenen pigment renklenmesini azalttığını ve titanyum pigmentinin fotokatalitik etkinliğini bastırdığını düşünmüşlerdir.

(Liang et al. 2008) florür ve pirit TiO_2' nin yüksek basınç altında mekanik özelliklerine ve yapısal tanımlamalarına ilişkin ilk prensip hesaplamaları, düzlem dalga tabanlı psödo-potansiyel yöntemle sistematik olarak gerçekleştirmişlerdir. Florit TiO_2' nin hesaplanan hacim modülü (272-324 GPa), kesme modülü (97-128 GPa), elastik sabit C44 (40-73 GPa) ve teorik sertlik (13 GPa) süper sert malzemelerin potansiyel bir adayı olarak kabul edilemeyeceğini göstermektedir. Sonuçlar, florit ve pirit TiO_2 arasındaki mekanik özellik farklılıklarının çok küçük olduğunu göstermiştir. Buna ek olarak, önceki deneydeki C-TiO_2' nin her iki kübik fazın yüksek basınç davranışlarını analiz ederek florit fazına daha yakın olduğunu keşfetmişlerdir.

(Thulin et al. 2008) anataz titanyumun malzeme özelliklerini mühendislik için kullanılan bir gerinim indükleme yöntemini teorik olarak nicelleştirmek için, elektronik bant yapısını, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) ve kuasipartikül içindeki yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak, iki eksenli gerinme aralığında incelediler. Bu gerilerek modifiye edilmiş malzeme, fotoelektrokimyasal hücrede yüksek verimli bir foto-anot olarak kullanım için uygundur. Gerilimli kafesle ilişkili toplam basınca karşı band aralığındaki değişiklikleri ve yük taşıyıcı etkili kütleleri izlediler. Hem GGA hem de GW yaklaşımı, bant aralığı değişikliği ile toplam basınç arasındaki doğrusal bir ilişkiyi öngördüler.

(Aryanpour et al. 2009) W katkılı rutilin yapısal ve elektronik özelliklerini teorik olarak incelediler. Tungsten katkılı titanyum dioksit, katalizör destek uygulamalarında geleneksel karbon karasının yerine geçme potansiyeline sahiptir. Bir dizi doping için modellerde örgü parametrelerinin yanı sıra W-W eşleştirmesini hesapladılar ve deney sonuçları ile oldukça uyumlu olduğunu gördüler. W katkısı, rutil yapının düzlemsel genişlemesine ve c ekseni kasılmasına yol açmaktadır. Tungsten atomlarının

eşleştirilmesi, Peierls tipi bir bozulma olup, Fermi enerjisinin etrafındaki bantların daha az yığılmasına neden olmakta. Eşleştirilmiş yapıların enerjik olarak daha istikrarlı olarak hesaplama bulguları, benzer sistemler hakkındaki literatürle uyumlu olduğunu gördüler. W katkılı rutil hem yüksek hem de düşük doping seviyelerinde iletkendir; Fermi seviyesinin yakınında bulunan durumlar çoğunlukla W (5d) 'dir.

Bu çalışmada ise AB initio tekniği ve Genelleştirilmiş Gradyent yaklaşımı kullanılarak TiO_2' nin yüksek basınç altındaki faz geçişleri çalışıldı. Çalışmada Siesta simülasyon paket programı kullanıldı. TiO_2'nin rutil kristal yapısının yüksek basınçtaki faz geçileri çalışıldı. Elde ettiğimiz sonuçlarda önceki deneysel ve teorik çalışmalardan elde edilen kristal simetri yapılara ilaveten yeni bir ara faz bulundu. Rutil yapının ara fazı olan ortorombik $Pmn2_1$ yapıya geçtikten sonra badeleyt ($P2_1/c$) yapıya geçtiği görülmüştür. Bu tez giriş, teorik bilgiler, materyal ve metot, bulgular ve tartışma ve sonuç olmak üzere beş bölümden oluşmaktadır.

2.TEORİK BİLGİLER

2.1 Titanyumun Ve Oksijenin Karekteristikleri

2.1.1 Titanyum

Korozyona karşı dirençli, hafif, dayanıklı, parlak ve atom numarası 22 olan bir elementtir. Kayalarda, sularda ve toprakta bulunur. Titanyum dioksit beyaz pigment imalatında kullanılmaktadır (Krebs 2006). Metaller içinde ağırlığına oranla en dayanıklı olma

özelliğine sahiptir (Matthew 1988). Elementin ^{46}Ti'den ^{50}Ti'ye beş tane doğal izotopu bulunur.^{48}Ti doğal yolla en bol miktarda bulunan izotopudur (Barbalace 2006).



Şekil 2.1 Titanyumun görünümü

Atom numarası: 22

Atom ağırlığı: 47,867 $g.mol^{-1}$

Yoğunluk : 4.506 $g.cm^{-3}$

Erime noktası : 1946 K

Kaynama noktası: 3560 K

Erime ısısı: 14.15 $kj.mol^{-1}$

Buharlaşma ısısı: 425 $kj.mol^{-1}$

Kimyasal yapısı: hegzagonal

Elektronegatifliği: 1.54 (Pauling ölçeği)

Debye sıcaklığı ve ısı iletkenliği : 420, (300 K) 0.22 $W.cm^{-1}.K^{-1}$

Elektron konfigürasyonu: $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 3d^2\ 4S^2$

Periyodik tablodaki yeri: Titanyum periyodik cetvelde 4B grubunda bulunmaktadır.

Grup adı: Geçiş metalleri

Elementin kristal yapısı (veriler, en çok görülen form için oda sıcaklığında veya K derecesi cinsinden belirtilen sıcaklıklar içindir): hcp, a örgü parametresi: 2.95 Å, c örgü parametresi: 4.68 Å (Inorganik kristal yapısı database (ICSD))

Atomik derişim: 5.66 10^{22} cm^{-3}, 2.89 Å (en yakın komşu uzaklığı) (Katı hal fiziğine giriş C. Kittel)

Bağlaşma enerjileri (0 K'de 1 atm basınç altında taban elektronik durumunda ayrılmış nötr atomlar oluşturmak için gereken enerji) : 468 kj/mol, 4.85 eV/atom, 111.8 kcal/mol (Katı hal fiziğine giriş Charless Kittel)

Oda sıcaklığında izotermal hacim modülü ve sıkıştırılabilirliği: 1.051 10^{12} dyn/cm^2, 0.951 10^{-12} cm^2 /dyn (K. Gschneidner Jr., Solid state physics 16,,275-426 (1964), F. Birch, Handbook of physical constants, Geological society of America memoir 97,107-173(1966)

İyonlaşma enerjisi (İlk iki elektronu ayırmak için gereken toplam enerji birinci ve ikinci iyonlaştırma potansiyellerinin toplamına eşittir): 6.83 eV (bir elektronu ayırma enerjisi) (National Bureau of Standarts Circular 467)

Atomik ve iyonik yarıçap: 0.68 Å (Asal gaz (dolu kabuk) kofigürasyonunda standart yarıçap), 1.46 Å (12–koordineli metallerdeki iyon yarıçapı),(Pearson, Crystal chemistry and physics of metals and alloys, Wiley, 1972)

Gözlenen elektronik ısısal sığa sabiti (γ) : 3.35 mJ mol^{-1} K^{-2} (N. Phillips and N. Pearlmann)

Elektrik iletkenliği ve özdirenci (295 K): 0.23 10^5 (Ω-cm)$^{-1}$, 43.1 mJ $mol^{-1}K^{-2}$ (G.T. Meaden, Electrical resistance of metals, Plenum, 1965)

Süperiletkenlik parametresi: 0.39 (K cinsinden geçiş sıcaklığı), 100 (Gauss $10^{-0000000}$tesla cinsinden mutlak sıfırdaki kritik manyetik alan), (T. Geballe, B.T. Matthias)

Nükleer manyetik rezonans verileri: 5/2 (Nükleer spin, ħ cinsinden), 7.75 (izotopun doğadaki bolluğu, yüzde olarak), 0.787 (Nükleer manyetik moment eħ/2M_pc cinsinden), (Katı hal fiziği, Charles Kitell)

Young modülü: 116 GPa

Bulk modülü: 110 GPa

Young modülü: Birim uzama başına gerilme olarak tanımlanmakta olup çekme ya da basma gerilmesi ile elastik deformasyondaki birim uzama arasındaki ilişkidir. Elastik modülünün birimi $N/m^{2'}$ dir.

Bulk modülü (hacimsel **modül** veya sıkışmazlık), bir kütlenin her tarafına etki eden basınç altındaki sıkışmasının bir ölçüsüdür. Basınç P, hacim V olmak üzere $\partial P/\partial V$ basıncın hacme göre kısmi türevidir. **Bulk** modülünün tersi ise maddenin sıkıştırılabilirliğini ifade eder. Kristal yapının sertliği bulk modülü ile doğrudan ilişkili olduğundan basınç altındaki değişimler faz geçişlerinde önemli bir yer tutmaktadır. 700 K' nin üzerinde Titanyum dayanıklılığını kaybetmeye başlar. . Titanyum Sert yapılı, antimanyetik ve zayıf bir ısı iletkenidir (Matthew et al. 1988) . Kristal yapısı 1155 K de cisim merkezli kübik beta formundan hegzagonal alfa formuna değişir (Barksdale et al. 1968). Titanyumun dayanıklılığı neredeyse asitler, klor gazı ve tuz çözeltilerinin etkisine karşı koyabilecek durumdadır. Saf titanyum ancak yoğun asit içerisinde çözünebilir (Casillas et al. 1994). Oda sıcaklığında kararmaya karşı dirençlidir. Havada 883 K ve üzerindeki sıcaklıklarda titanyum dioksit oluşturarak yanar. Saf azot içinde 1073 K civarında titanyum nitratı oluşturur (Encarta 2005). Organik asitlere, seyreltik sülfürik ve hidroklorik aside karşıda dirençlidir. Parametriktir ve iletkenliği düşüktür. Doğal halde bulunan titanyum döteron ile bombardıman edildiğinde radyoaktif duruma gelmekte ve gama ışınları yaymaktadır. Güneş' te, M tipi yıldızlarda ve meteorlarda da bulunmaktadır (Titanium. Los Alomos National Laboratory).

2.1.2 Oksijen

Atom numarası: 8

Atom ağırlığı: 15.9994 $g.mol^{-1}$

Elektron konfigürasyonu: $1S^2 2S^2 2P^4$

Bağlaşma enerjileri (0 K'de 1 atm basınç altında taban elektronik durumunda ayrılmış nötr atomlar oluşturmak için gereken enerji) : 251 kJ/mol, 2.60 eV/atom, 60.03 kcal/mol (Katı hal fiziğine giriş C. Kittel)

Periyodik tablodaki yeri: 6 A grubunda bulunmaktadır.

Grup adı: Ametaller

Erime noktası: -218.8 C^o (K. W. Whitten, R. E. Davis, M. L. Peck, G. G. Stanley)

Kaynama noktası : -183.0 C^o (K. W. Whitten, R. E. Davis, M. L. Peck, G. G. Stanley)

Yoğunluğu: 0.00133 g/cm^3 (K. W. Whitten, R. E. Davis, M. L. Peck, G. G. Stanley)

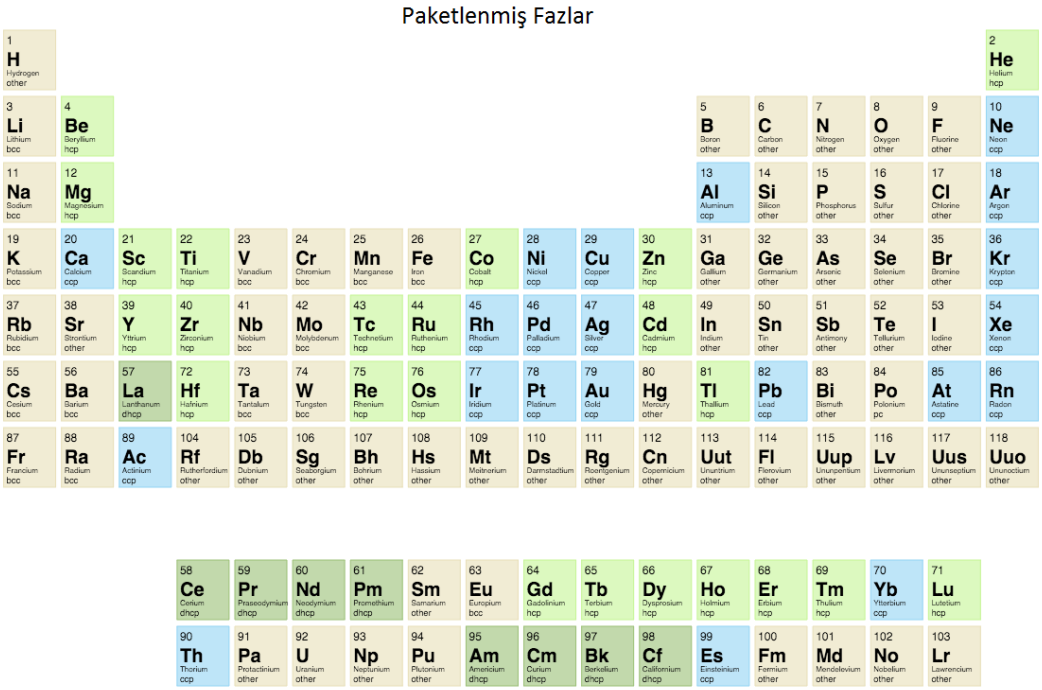
Atomik ve iyonik yarıçaplar: 1.40 Å (Asal gaz (dolu kabuk) konfigürasyonunda standart yarıçap), 0.66 Å(Dörtyüzlü kovalent bağlı atom yarıçapı), (W. B. Pearson, Crystal chemistry and physics of metals and alloys, Wiley, 1972)

Nükleer manyetik rezonans verileri: 5/2 (Nükleer spin, ħ cinsinden), 0.04 (izotopun doğadaki bolluğu, yüzde olarak), -1.893 (Nükleer manyetik moment $e\hbar/2M_pc$ cinsinden), (Charles Kitell Katı hal fiziği)

Oksijen 1774 yılında İngiliz bilim adamı Joseph Priestley (1733-1804) tarafından keşfedildi. Oksijen elementi (O_2) renksiz ve kokusuz bir gazdır. Kuru havanın yaklaşık olarak hacimce % 21 oksijendir. Oksijen ticari olarak havanın sıvılaşıncaya kadar soğutulmasıyla N_2, O_2, Ar ve diğer gaz bileşenlerin ayrılmasıyla elde edilir. Ozon (O_3) olarak adlandırılan ikinci bir allotropik forma sahiptir. Gaz halindeki oksijenden elektrik akımı geçtiğinde ozon gazı oluşur. Yoğunluğu oksijenden yaklaşık olarak 1,5 kat daha fazladır. Kuvvetli bir yükseltgen maddedir. Oksijen atomları O_3' ün O_2' ye ekzotermik bozunmasındaki ara ürünlerdir.

Oksijen, soygazlar ve soy metaller dışındaki elementlerle birleşerek oksitleri oluşturur. Oksitler, oksijen içeren ikili bileşiklerdir. Böyle tepkimeler ekzotermik olmasına rağmen çoğu genellikle yavaş ilerler ve O_2 moleküllerindeki kuvvetli bağları kırmak için gerekli enerjiyi sağlayacak ısıya ihtiyaç duyar (Whitten et al. Chemistry).

2.2 Kristal Malzemelerde Basıncın Etkisi

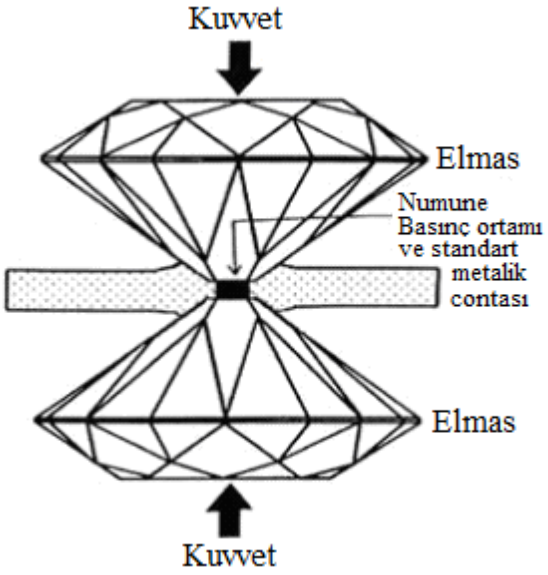


Tablo 2.1 Elementlerin kristal yapıları(Hyde et al.1989)

Basınç altında kalan maddenin kristal ve elektronik yapılarında meydana gelen değişmeler madenin atomik ve moleküler etkileşimleri hakkında yeni anlayışların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Fiziğin yanında kimya ve biyolojide de uygulama alanları bulunmaktadır. Süper iletken malzemelerin özelliklerini anlayabilmek için yüksek basınca bağlı deneyler yapılmaktadır. Basınç ve sıcaklık maddenin temel yapısını anlamada önemli iki etken durumuna gelmiştir. Basıncın etkisiyle oluşan faz dönüşümlerinde, malzemenin kristal yapısı ve simetrisi değişmektedir. Yüksek basıncın ortadan kaldırılması ile malzeme ortam koşullarında tekrar geri kazanılabilmektedir. Malzemelere uygulanan yüksek basınç yalıtkanları metallere, yumuşak bağları sert bağlara dönüştürebilmektedir.

Yüksek basınç ile ilgili araştırmalar yüksek basınç hücrelerinin gelişimine bağlı olmuştur. Yüksek basınçlı deneylerde elmas örs hücresi (DAC) kullanılmaktadır. Elmasın yüzleri arasına şekil 2.2 deki gibi örnek numune yerleştirilip, numuneye kuvvet uygulanır. Elmasın iki yüzü arasında akışkan ile doldurulmuş bir bölme bulunmaktadır. DAC

içindeki yüksek basınç, büyük bir alana uygulanan küçük bir kuvvetin küçük bir alana transferidir.



Şekil 2.2 Elmas örs hücresinin temsili gösterimi

2.3 Kristal Örgü Sistemleri

Katıların önemli elektronik özellikleri en iyi kristallerde ifade edilebildiğinden, kristal olmayan katılar yerine kristal yapıya sahip katılar tercih edilir. İdeal bir kristal, özdeş atom gruplarının sonsuz sayıda tekrarı ile kurulmuştur. Kendini tekrar ederek kristal yapıyı oluşturan atom grubuna baz denir. Bazın uzayda tekrarlanması ile kristal yapı oluşur. Üç boyutlu örgü $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ öteleme vektörleri ile tanımlanır. Kristaldeki atomların dizilimi, bir r noktasından bakıldığında nasıl gözüküyorsa, a' ların bir tam sayı katı kadar ötelenmesi ile varılan her r′ noktasından bakıldığında da aynı gözükür
(Ktell 'Katı hal fiziğine giriş.2013 çeviri);

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_{1+}\, u_2\vec{a}_{2+}\, u_3\vec{a}_3 \qquad 2.1$$

Burada u_1, u_2, u_3 gelişi güzel tam sayılardır ve $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ temel öteleme vektörlerine primitif öteleme vektörleri denir. Kristali oluşturmakta yapı görevi gören $a_1 \cdot a_2 \times a_3$' den

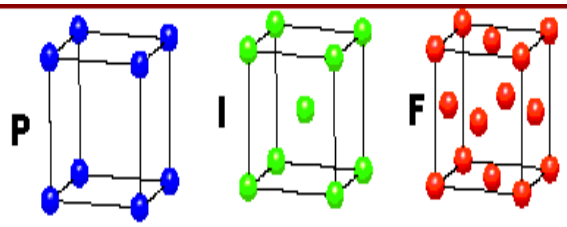
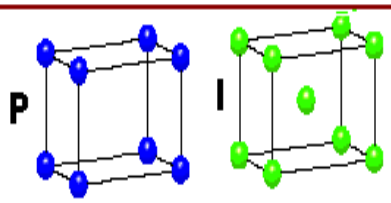
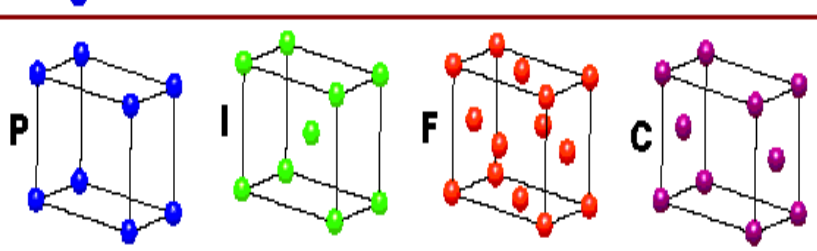
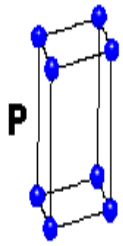
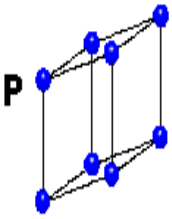
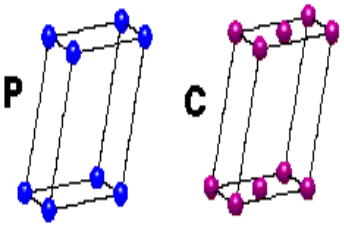
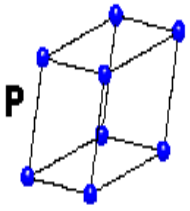
daha küçük hacme sahip hücre yoktur. Bir kristaldeki her baz diğer her baza bileşim, düzen ve yönelim bakımından özdeştir. Bazdaki atom sayısı bir veya birden fazla olabilir. Bazın j atomunun merkezinin, ilişkin örgü noktasına göre yeri

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3 \qquad 2.2$$

ile verilir. Burada $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$ alınır. $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel eksenlerin tanımladığı paralelkenar prizmaya ilkel hücre denir. İlkel hücre birim hücre tipidir. Bir birim hücre uygun kristal öteleme işlemleri ile bütün uzayı doldurur. Verilen bir örgü için ilkel eksenleri ve ilkel hücreleri seçmenin birçok yolu vardır. Bir kristal yapıda ilkel hücredeki atom sayısı veya ilkel baz daima aynıdır.

Kristal örgüler, örgü ötelemeleri $\vec{T}$ ve diğer simetri işlemleri ile kendi üstlerine taşınabilir. Tipik bir simetri işlemi, bir örgü noktasından geçen bir eksen etrafında döndürmedir. 2π, $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$ ve $2\pi/6$ radyanlık dönmelere veya bu dönmelerin tam sayı katı kadar olan dönmelere karşılık gelen bir-, iki-, üç-, dört-, ve altı- katlı dönme eksenlerinin örgüyü kendi üstüne taşıdığı görülebilir. $2\pi/5$ radyan veya $2\pi/7$ radyan gibi dönmeler altında kendi üstüne giden bir örgü bulamayız.

Üç boyutta nokta simetri grubu tablo 2.2'de listelenen 14 farklı örgü türünü gerektirir. Genel örgü tipine triklinik örgü denir. Ayrıca 13 adet özel örgü vardır. Tablo 2.2' de bunlar kendi aralarında yedi hücre tipine göre sistemlere ayrılacak şekilde sınıflandırılmıştır.

KÜBİK $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
TETRAGONAL $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
ORTOROMBİK $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
HEKZAGONAL $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	
TRIGONAL $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	
MONOKLİNİK $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90°$ $\beta \neq 120°$	
TRİKLİNİK $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	

Tablo 2.2 Yedi kristal sistem ve bunların Bravais örgü örnekleri. (katihal.sakarya.edu.tr/kutuphane/z)

2.4 Titanyum Dioksit ($TİO_2$)

Literatürlerde titanyum dioksitin onbir farklı yapıda polimorftan oluştuğu belirtilmektedir (Swamy et al. 2001). Rutil, anataz ve brokit doğada bol miktarda bulunan üç polimorf halidir (Banfield et al. 1992, Gribb et al. 1997, Penn et al. 1998). Anataz yapı fotokatölizör ve nano yapıdaki güneş pillerinde kullanılmaktadır (Henrich et al. 1993, New Science 1998).

Yüksek basınç altında TiO_2 zengin faz diyagramlarıyla birlikte yapısal faz geçişlerine sahiptir. TiO_2' nin yüksek basınç altındaki yapısal faz geçişlerindeki durumu bilim adamlarının ilgisini çekmiş, faz geçişlerindeki yapılar dünyada bulunan minerallerle mukayese edilip karşılaştırılmaktadır. Rutil yapıdaki TiO_2 basıncın artırılmasıyla faz geçişlerinde SiO_2 yapıyla benzerlik göstermesinden dolayı ilgiyi üzerine çekmiştir. Rutil ve anatazın kalorimetrik yöntemlerle nispeten kararlılığını belirlemek için çeşitli girişimler yapılmıştır (Mitsuhashi et al. 1979, Robie et al. 1966). Yüksek basınç altında x-ışını-kırınımı ve Raman spektroskopi çalışmaları rutil ve anataz yapıların kolumbit yapıya dönüştüğünü göstermiştir (Bendeliani et al. 1996, McQueen et al. 1967, Mammone et al. 1980, Liu et al. 1992, Haines et al. 1993, Lagarec et al. 1995). Başlangıç materyaline bağlı olarak 4-8 GPa da anataz yapıdan kolumbite geçtiği, 10 GPa civarında rutil geçişlerin ise yavaş ve ağır olduğu gösterilmiştir (Mammone et al. 1980, Liu et al. 1992, Arashi et al. 1992). Ayrıca, anatazdan kolumbit yapısına faz dönüşümü, tek bir kristal numunenin kullanılıp kullanılmayacağına ve deneyin gerçekleştirildiği sıcaklığa bağlı olduğu gösterilmiştir . Röntgen ışını kırınımı çalışmalarında, oda sıcaklığında kolumbit fazının sadece yüksek basınçlı fazdan dekompresyon esnasında yaklaşık 7 GPa'da oluştuğu rapor edilmiştir (Olsen et al. 1999, Arlt et al. 2000, Gerward et al. 1997). Bununla beraber, Raman çalışmaları rutil ve anataz dan kolumbit yapıya doğrudan geçişin 5 GPa da olduğu gözlenmiştir (Mammone et al. 1980, Liu et al. 1992, Lagarec et al. 1995, Sekiya et al. 2001).

Kolumbit yapıda bulunan TiO_2 12 ve 17 GPa arasında badaleyt yapıya geçmektedir (Lagarec 1995, Arashi et al. 1992, Gerward et al. 1997, Sato et al. 1991). Bu yapı kolumbitten çok daha karmaşıktır ve daha yüksek basınçların uygulanmasında ve yüksek basınç fazının söndürülmesinde zorluklar nedeniyle deneysel olarak elde edilmesi ve karakterize edilmesi zordur. Bu karmaşıklık aynı zamanda hesaplamanın teorik olarak

incelenmesini gerektirdiği anlamına gelir; bildiğimiz kadarıyla, bu evredeki kafes vektörleri ve iç koordinatlarının yalnızca bir önceki ab initio ile belirlemesi yapılmıştır (Milman et al. 1997). Son zamanlara kadar badaleyt geçişlerindeki durum açık ve net değildi. Birkaç gözlem, yaklaşık 60 GPa' lık basınçlarda kübik evreye dönüşümü önerildi; ancak yapıyı tam olarak belirlemek için yetersiz veri içeriyordu. 0 GPa' da rutil yapılandırılmış çeşitli metal oksitler, florit yapılı fazların yüksek basınç altında tutulması ve temelde bu fazın florit bir yapıya sahip olduğu kabul edilmektedir (Lagarec et al. 1995, Endo et al. 1979, Syono 1987).

Dikkatle kontrol edilen sayısal hassasiyet hesaplamaları, laboratuvarda üretilmesi zor koşullar altında malzemelerin kararlılığını ve yapısını belirlemede önemli bir rol oynamaktadır.

Altı kat, yedi kat, sekiz kat ve dokuz kat Ti-O koordinasyonlu fazlar da dahil olmak üzere zengin faz diyagramının ayrıntılı tarifinde, TiO_2' nin bağlanma enerjisi teorik bir sorun olmaktadır. TiO_2'nin bulk ve eksik kimyasını anlama konusundaki ilerleme deneysel kuvvet-alanı modellemesiyle yapılmıştır (Catlow et al. 1982).

2.5 TiO_2' nin Polimorfları

a. Rutil

TiO_2' nin bulk ve yüzey özellikleri üzerine yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu rutil fazdadır. Şekil 2.3' de gösterilen rutil yapı, $P4_2/mnm$ tetragonal uzay grubuna aittir. Birim hücre, a ve c lattis vektörleri, (0,0,0) ve (1/2,1/2,1/2) de Ti iyonları, ±(u,u,0) ve ±(u+1/2,1/2-u,1/2) de O iyonları ile tanımlanmaktadır. X-ışınımı ve nötron kırınımı kullanılarak 15 K' de a= 4,87 Å, c= 2,954 Å ve u= 0,305 bulunmuş ve birim hücre parametreleri hesaplanmıştır (Muscat et al. 2002). Her Ti iyonu sekizgenli altı O iyonuna koordine edilir. Dört O iyonu c doğrultusu boyunca uzun kenarı (2,954 Å) ve a doğrultusu boyunca da kısa kenarı (2,53 Å) olan dikdörtgensel şekilde diagonal olarak tutulmaktadır. TiO_6 oktahedra, c yönünde kenarı paylaşan ve köşebentleri a-b düzleminde paylaşan zincirler oluşturur (Şek.2.4).

b. Anataz

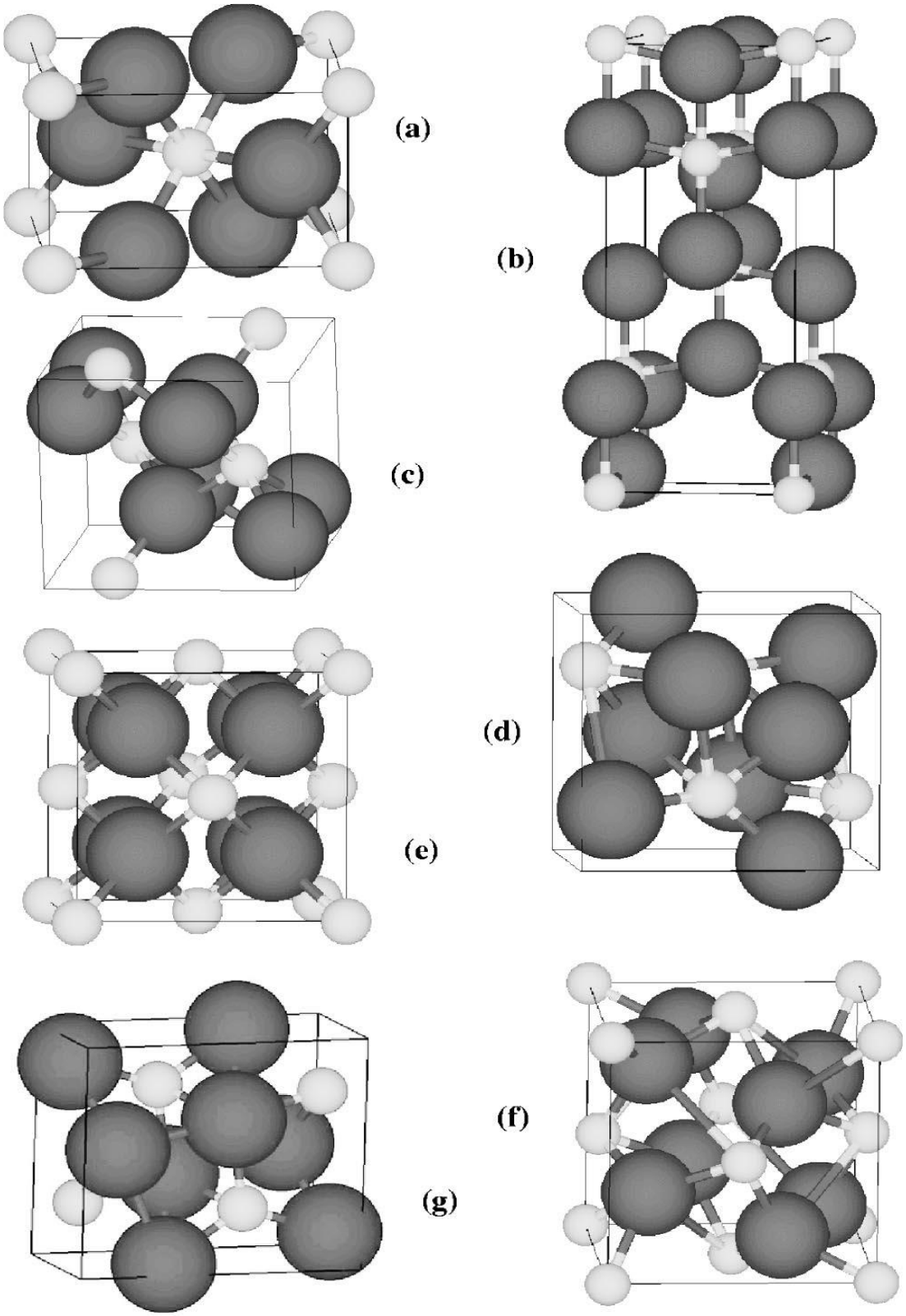
Anataz yapı şekil 2.3 de tetragonal uzay grubu I_4/amd olarak karakterize edilmiştir. Bu hücre (0,0,0) ve (0,1/2,1/4) de Ti iyonları, (0,0,u), (0,0,$\bar{u}$), (0,1/2,u+1/4) ve (0,1/2,1/2-u) da O iyonları ihtiva etmektedir(Muscat et al. 2002). Rutilde olduğu gibi burada da a, c, ve u değerleri x-ışını (Wyckoff Crystal Structure 1964, Rao et al. 1970) ve nötron kırınımı (Howard et al. 1991, Burdett, et al. 1987) kullanılarak bulunmuştur. Her Ti iyonu altı O iyonu ile oktahedral olarak koordine edilmektedir. Oktahedron Ti-O düzensiz ve Ti-O bant aralıkları rutil ile benzer durumdadır (1,98 Å uzun bant aralığı, 1,93 Å kısa bant aralığı). Oktahedral form her dört kenar için a ve b doğrultusu boyunca zikzak bağ oluşturmaktadır (Şek.2.5).

c. Kolumbit

Kolumbit yapıdaki ortorombik birim hücre, Pbcn uzay grubu, a= 4,541 Å, b= 5,493 Å, ve c= 4,906 Å lattis vektörleri ile şekil 2.3'de gösterilmiştir. Her hücrede dört TiO_2 birimi olmak üzere ±(0, u, 1/2) ve ±(1/2, u+1/2, 1/4) de Ti iyonları, ±(x, y, z), ±(1/2-x, 1/2-y, z+1/2), ±(x+1/2, 1/2-y, $\bar{z}$), ve ($\bar{x}$, y, 1/2-z) de O iyonları bulunmaktadır. İç koordinatlar(u, x, y, ve z) yüksek basınç altında x- ışınım kırınımı üzerinde çalışılarak hesaplanmaktadır (Hyde et al. 1989). Anataz ve rutilde olduğu gibi her Ti iyonu oktahedral olarak altı O iyonuna koordine edilmiştir (Muscat et al. 2002). Ti-O bağ mesafeleri 1,91 ila 2,05 Å arasında değişir, ortalama bağ uzunluğu rutilinkine benzerdir. Oktahedral yapı, c doğrultusunda zikzak düzenlemesinde kenarları paylaşılan düzlemsel zincirler oluştururlar (Şek.2.6).

d. Badaleyt

Badaleyt yapı 20 GPa civarında olan sıkışma altında şekillenmektedir (Sato et al. 1991). Bu evrenin birim hücresi Şek.2.3 deki gibidir. Badaleyt çoğu kez rutil ve florit arasında bir yapı olarak tanımlanır. Birim hücre uzay grubu $P2_1/c$ olan monoklinik kristal yapıda olup ±(x, y, z;$\bar{x}$, y+1/2, 1/2-z) de Ti ve O iyonları ihtiva etmektedir. X-ışını çalışması ile lattis vektörler a= 4,662 Å, b= 4,969 Å, c= 4,911 Å olarak ölçülmüştür(Gerward et al. 2001). Her bir Ti iyonu yedi O iyonu ile koordine edilir ve oksijen iyonları, üçlü ve dörtlü katmanlar oluşturur (Muscat et al. 2002).



Şekil 2.3 TiO_2'nin evreleri; rutil (a), anataz (b), kolumbit (c), badaleyt (d), florit (e), pirit (f), ve kotunit (g). Büyük küreler oksijen, küçük küreler Ti iyonlarını temsil etmektedir(Muscat et al. 2002)

e. Florit

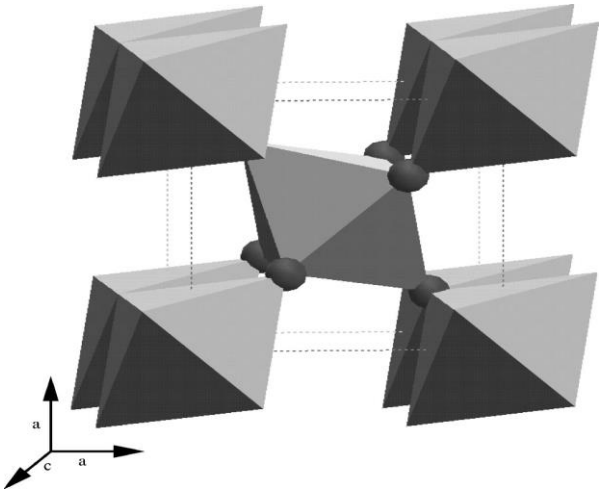
Çok yüksek basınçlı deneyler TiO_2' nin yaklaşık 60 GPa' nın üzerindeki basınçlarda kübik bir yapıya dönüştüğünü ileri sürmüştür(Lagarec et al. 1995, Endo et al. 1979, Catlow et al. 1982). Bu fazın Fm3m uzay grubu ile karakterize edilen florit (CaF_2) yapısına sahip olduğu öne sürülmüştür. Florit yapı, ±(1/4, 1/4, 1/4) de anyonlarla ve (0, 0, 0) da katyonun tutulduğu ilkel hücre başına bir formül birimine sahiptir. Her Ti iyonu sekiz O iyonuna koordine edilmekte ve her O iyonu tetrahedral olarak Ti iyonuna koordine edilmektedir(Muscat et al. 2002).

f. Prit

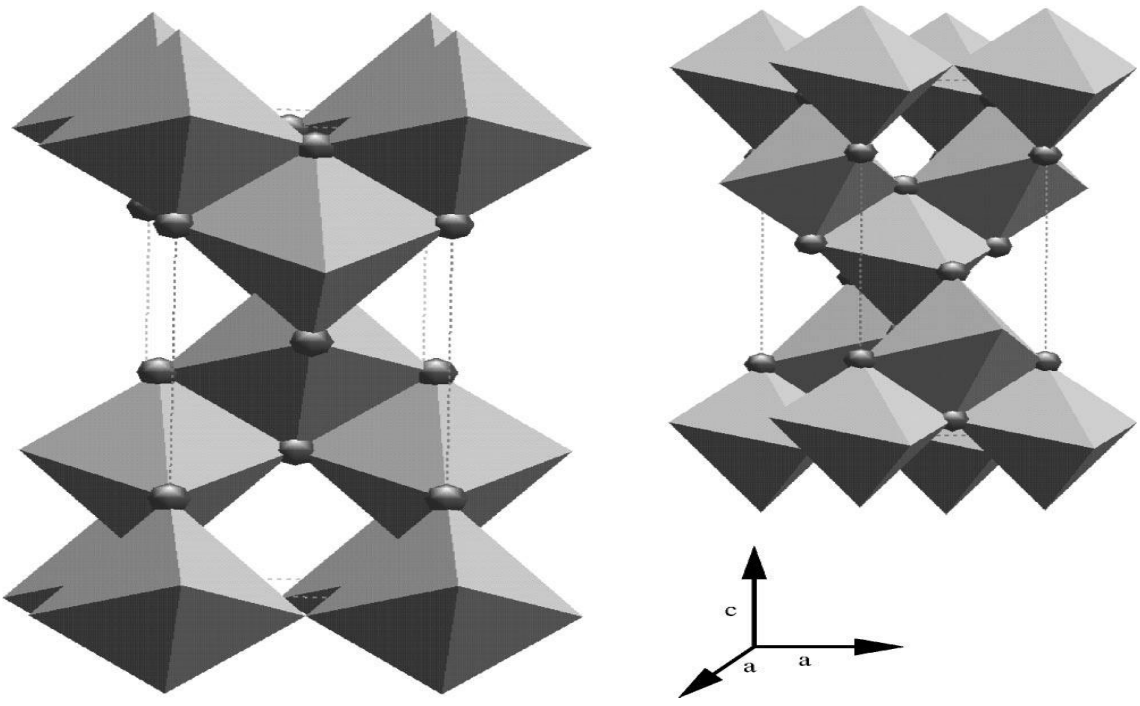
SnO_2, RuO_2 ve ZrO_2, 0 GPa' da rutil yapıya sahiptir ve yüksek basınç altında kübik yapıya dönüştüğü gözlenmiştir (Haines et al. 1996). Bu yapının florit olduğu varsayılıyordu ancak, yakın geçmişte Rietveld'in x-ışını kırınımı verileri kübik fazın aslında düzenlenmiş veya bozulmuş florit yapının prit FeS_2 (uzay grubu $Pa\overline{3}$) ile eş yapıda olduğunu gösterdi. $Pa\bar{3}$ uzay grubu Fm3m' nin bir alt grubu olduğu için, birinden diğerine sürekli bir faz dönüşümü mümkündür. Bu yapı ile florit yapısı arasındaki en büyük fark, O iyonlarının ±(1/4, 1/4, 1/4) den ±(0.34, 0.34, 0.34) e geçmesidir(şek.2.3). Bu bulgular ışığında ve çok yüksek basınçlarda TiO_2 için güvenilir veri bulunmaması nedeniyle, TiO_2' nin $Pa\bar{3}$ yapısının da benimsenmesi olası görünmektedir(Muscat et al. 2002).

g. Kotunit

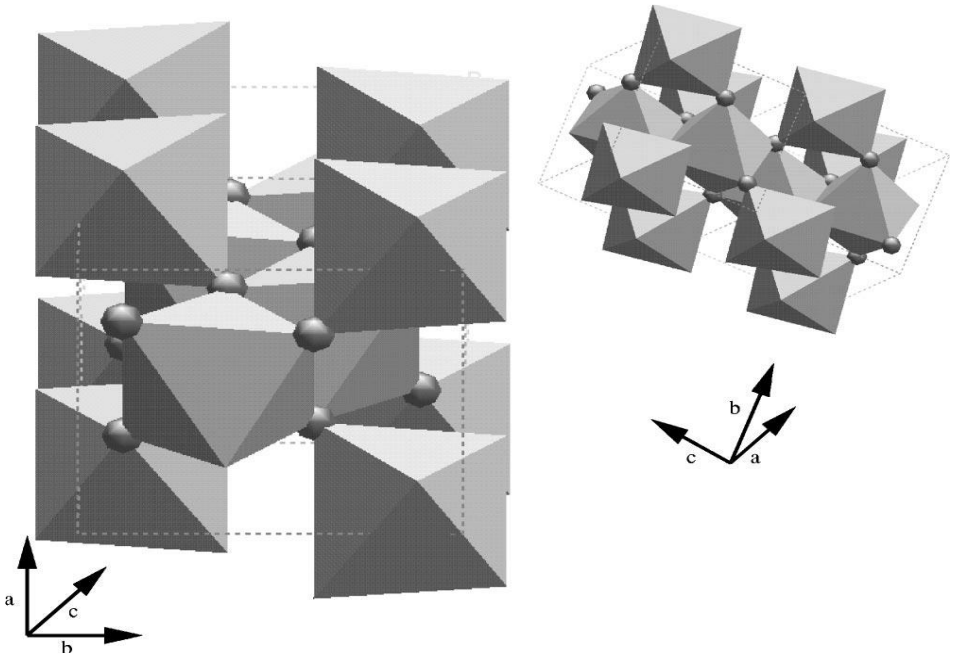
Son zamanlarda 60 GPa üzerindeki basınçlarda yüksek basınçlı elmas örs deneylerinde kotunit ($PbCI_2$) yapılı TiO_2 keşfedildi. Kotunit birim hücresi Şekil 2.3' de gösterilmiştir. Bu yapı ortorombiktir ve 61 GPa' da a= 5,163 Å, b= 2,989 Å ve c= 5,966 Å olarak belirlenen kafes vektörleri ile Pnma uzay grubuna aittir. Ti iyonları dokuz kat olarak O' ya koordine edilir ve O iyonları titanyum atomları içeren uzunlamasına üç kenarlı trigonal prizmaları oluşturur (Muscat et al. 2002).



Şekil 2.4. TiO_6 oktahedra' nın rutil içinde ambalajlanması(Muscat et al. 2002)



Şekil 2.5 TiO_6 oktahedra' nın anatazda ambalajlanması. Daha küçük resim, oktahedrayı bir yönde zikzak düzenlemesini gösteren döndürülmüş bir görüntüdür(Muscat et al. 2002)



Şekil 2.6 Titanyum nektositlerin kolumbit içinde paketlenmesi. Daha küçük görüntü c yönü boyunca oktahedra' nın paketini gösteren rotasyonlu bir görüntüdür(Muscat et al. 2002).

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyonel teorisi, atomların ve moleküllerin kuantum davranışlarını tanımlayan Schrödinger Denkleminin çözümlerini bulmak için olağanüstü başarılı bir yaklaşımdır. Basınca bağlı faz dönüşümleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile çalışılabilmektedir. DFT kullanılarak tahmin edilen ve deneysel olarak gözlenen geçiş basınçları uyum içindedir, bu durum DFT hesaplamalarının doğruluğunun sağlam bir göstergesidir.

Bir mineralin kristal yapısını tanımlayan atomlar hakkında bilmek istediğimiz en temel şeylerden biri, onların enerjisinin ve daha da önemlisi, atomlar civarında hareket edersek enerjilerinin nasıl değiştiğidir. Bir çekirdek topluluğunun alanı içinde hareket eden bir elektron topluluğu için elektronların en düşük enerji konfigürasyonunu veya durumunu buluruz. En düşük enerjili durum elektronların taban durumu olarak bilinir (Scholl, and Steckel 'Density Functional Theory').

3.2 Schrödinger Denklemi

Atom topluluklarının özelliklerini tarif etmek istediğimizde, izole edilmiş bir molekülü veya ilgi çekici bir mineralin kristal yapısını tanımlayan atomlar hakkında bilmek istediğimiz en temel şeylerden biri, onların enerjisinin ve daha da önemlisi, enerjilerinin nasıl değiştiğidir. Bir atomun nerede olduğunu tanımlamak için, çekirdeğinin ve elektronların nerede olduklarını tanımlamamız gerekir. Atomik çekirdeklerin sabit konumları için, elektron hareketlerini tanımlayan denklemleri çözeriz. Daha sonra, bir çekirdek topluluğunun alanı içinde hareket eden bir elektron topluluğu için, elektronların en düşük enerji konfigürasyonunu veya durumunu buluruz. En düşük enerjili durum elektronların taban durumu olarak bilinir, çekirdeklerin ve elektronların farklı matematiksel problemlerle ayrılması Born-Oppenheimer yaklaşımıdır(Steckel et al. 'Density Functional Theory').

Schrödinger denkleminin (zamandan bağımsız, rölativistik olmayan) en basit formu, $H\Psi = E\Psi$ dir. Burada, H Hamiltonyen operatörüdür, Ψ Hamiltonyen çözüm setidir.

Dış potansiyelde hareket eden, sadece tek bir elektrona sahipsek, rölativistik olmayan dalga fonksiyonu Schrödinder eşitliğinden hesaplanabilir;

$$[- \frac{\hbar^2 \nabla^2 i}{2m} + v(r)] \Psi (r) = \varepsilon \Psi (r) \quad 3.1$$

Birden fazla elektrondan oluşan bir sistemle ilgileniyorsak Schrödinger eşitliği;

$$[- \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N} V(r_i) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j<i} U(r_i , r_j)]\Psi = E\Psi \quad 3.2$$

Denklemde m elektronun kütlesidir. Parantez içerisindeki üç terim, sırasıyla: her bir elektronun kinetik enerjisi, elektron ve atomik çekirdek topluluğu arasındaki etkileşme enerjisi ve farklı elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. $\Psi = \Psi(r_1,\ldots,r_N)$ ve E elektronların taban durum enerjisidir.

Elektron dalga fonksiyonu N tane elektronun tamamı için, koordinatların her birinin bir fonksiyonu olmasına rağmen Ψ' yi bireysel elektronun dalga fonksiyonlarının bir çarpımı olarak yaklaştırabiliriz, $\Psi = \Psi_1(r)\, \Psi_2(r),\ldots,\Psi_N(r)$. Dalga fonksiyonu olarak yazılan bu ifade Hartree çarpanı olarak bilinir. Prensipte ölçülebilen nicelik, N tane elektronun belirli bir koordinat setinde $r_1,\ldots,r_N$ bulunma olasılığıdır. Bu olasılık, $\Psi^*(r_1,\ldots,r_N)$ $\Psi(r_1,\ldots,r_N)$' ye eşittir buradaki yıldız(*) kompleks eşleniği göstermektedir. Elektron yoğunluğu bireysel elektron dalga fonksiyonları cinsinden yazılabilir(Scholl and Steckel 'Density Functional Theory')

$$n(r) = 2\sum_i \Psi_i^*(r)\Psi_i(r) \quad 3.3$$

3.3 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan ilk teorem: Schrödinger Denkleminden elde edilen taban-durum enerjisi elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyonelidir. İkinci Hohenberg-Kohn teoremi: Toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğudur. Enerji fonksiyoneli,

$$\mathrm{E}[\{\Psi_\mathrm{i}\}] = E_{bilinen}\,[\{\Psi_\mathrm{i}\}] + E_{XC}[\{\Psi_\mathrm{i}\}] \qquad 3.4$$

Burada fonksiyonel iki kısma ayrılır: basit formda yazılabilen, $E_{bilinen}\,[\{\Psi_\mathrm{i}\}]$ ve diğer herşey, "Bilinen" terimler dört katkıdan oluşur:

$$E_{bilinen}[\{\Psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{m}\sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3\mathrm{r} + \int V(r)\mathrm{n(r)}d^3\mathrm{r} + \frac{e^2}{2}\iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}\,d^3r d^3\,r' + E_{iyon} \qquad 3.5$$

Sağ taraftaki terimler, sırasıyla elektronların kinetik enerjileri, elektronlar ve çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşimleri, elektron çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleri ve çekirdek çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleridir. Toplam enerji fonksiyonelindeki terim, $E_{XC}[\{\Psi_\mathrm{i}\}]$ değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli olarak adlandırılır ve bilinen terimlerin içermediği diğer bütün kuantum mekaniksel etkileşimleri kapsar.

Kohn ve Sham doğru elektron yoğunluğunu bulma işinin, her biri sadece tek bir elektron içeren denklemlerin bir araya gelmesiyle oluşan denklem setinin çözümünü içerecek şekilde ifade edildiğini göstermişlerdir. Kohn-Sham denklemleri

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathrm{V(\,r\,)} + V_H(\,\mathrm{r}\,) + V_{XC}(\,\mathrm{r}\,)\right]\Psi_i(\,\mathrm{r}\,) = \varepsilon_i\Psi_i\,(\,\mathrm{r}\,) \qquad 3.6$$

formuna sahiptir (Scholl and Steckel ' Density Functional Theory').

3.4 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı(LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı, değiş-tokuş korelasyon enerjisi ve sabit yoğunluklu elektron sistemindeki çok elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçları kullanır. Yerel yoğunluk yaklaşımında, bir homojen elektron gazı içinde her bir noktada aynı olarak kabul edilen değiş-tokuş korelasyon enerjisi için tüm uzay üzerinden bir integralle ifade edilir.

$$E_{XC}^{LDA}[\mathrm{n}] = \int d^3\vec{r}\ \mathrm{n}(\vec{r})\ \epsilon_{xc}^{hom}(\mathrm{n}(\vec{r}))$$

$$= \int d^3\vec{r}\ \mathrm{n}(\vec{r})\ [\ \epsilon_{x}^{hom}(\mathrm{n}(\vec{r})) + \epsilon_{c}^{hom}(\mathrm{n}(\vec{r}))\ ] \qquad 3.7$$

Burada $\epsilon_{xc}^{hom}(\mathrm{n}(\vec{r}))$, uzaysal olarak düzgün bir n yoğunluğuna sahip olan elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. E_{XC}^{LDA}'yi hesaplamak için farklı yöntemler mevcuttur. $\epsilon_{xc}^{hom}(\mathrm{n}(\vec{r}))$ ikiye ayrıldığında değiş-tokuş kısmı $\epsilon_{x}^{hom}(\mathrm{n}(\vec{r}))$ Thomas Fermi-Dirac tarafından, $\epsilon_{c}^{hom}(\mathrm{n}(\vec{r}))$ korelasyon kısmı için ise tam değerler mevcuttur ve Kuantum Monte Carlo hesaplamalarında Ceperly ve Alder tarafından verilmiştir(Becke, 1988), (Ceperley et al. 1980)

Yerel yoğunluk yaklaşımındaki temel mantık, katılar içindeki yoğunluğun yavaş değişmesi ve değiş-tokuş korelasyonun etkilerinin aralığının da kısa olmasıdır. Yine de bu tam olarak teyit edilememekte, bazı küçük parametreler içinde uygun değişiklerle asıl uygulamalarla test edilmek zorundadır. Homojen bir gaza yakın katılar için en iyi sonuçlar olacağı ve yoğunluğun, atomların dışında sıfıra sürekli olarak gitmesinin gerekli olması gibi çok homojen olmayan durumlarda da en kötüsü olacağı umulur. (Jones et al. 1989)

3.5 Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı(GGA)

LDA(Yerel Yoğunluk Yaklaşımı) ve GGA(Geneleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı elektron durum yoğunluğunun bulunmasında en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Elektron yoğunluğu atom ve moleküllerde yavaş değişmemesinden dolayı LDA atom ve moleküllerin özelliklerini tahmin etmede başarısız olmaktadır.

Yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğundaki yerel gradyent hakkındaki bilgileri kullanan yaklaşıma genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı(GGA) denir. Bu yaklaşım LDA'dan sonra en iyi bilinen elektron yoğunluğu yaklaşımıdır.

Çok sayıda farklı GGA fonksiyoneli vardır. Bunun nedeni elektron yoğunluğunun gradyentinden elde edilen bilgilerin değişik yollarla GGA fonksiyoneli içine dahil edilebilmesindendir. Perdew-Wang fonksiyoneli ve Perdew-Burke-Ernzerhof fonksiyonelleri katılardaki hesaplamalarda yaygın bir şekilde kullanılan fonksiyonellerdendir.

GGA' nın arkasındaki esas düşünce; gerçek elektron yoğunlukları düzgün olmaz, bu nedenle elektron yoğunluğundaki uzaysal değişimi kapsayan gerçek materyalleri tanımlamak için daha fazla esnekliğe sahip bir fonksiyonel oluşturabilir. GGA' nın temel aldığı denklemler yavaş değişen elektron yoğunlukları için geçerlidir. GGA' da, değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli, yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğunun gradyenti kullanılarak ifade edilir:

$$V_{XC}^{GGA}(r) = V_{XC}[n(r), \nabla n(r)] \qquad 3.8$$

Deneysel olmayan GGA fonksiyonelleri düzgün yoğunluk limitini sağlarlar. GGA fonksiyonelleri, LDA fonksiyonellerinden daha fazla fiziksel içeriğe sahip olduklarından, sıklıkla deneysel olmayan GGA fonksiyonellerinin LDA' dan daha hassas oldukları varsayılır. Bu çoğu zaman doğrudur, ancak istisnalar vardır. Geçiş metalleri ve oksitlerin yüzey enerjisi hesabı bu istisnalara örnek olarak verilebilir. Pratikte, Kohn-Sham orbitallerinin kinetik enerji yoğunluğu,

$$\tau(\mathrm{r}) = \frac{1}{2}\sum_{dolu\ durumlar} |\nabla_{\varphi i}(\mathrm{r})|^2 \qquad 3.9$$

Elektron yoğunluğunun laplasyen'i gibi aynı fiziksel bilgileri içerir ve bu niceliklerin kullanımı çok sayıda avantaja sahiptir. Değiş tokuş enerjisi, Kohn-Sham orbitalleri cinsinden yazılabilen değiş tokuş enerji yoğunluğundan türetilebilir:

$$E^{değiş\ tokuş}(\mathrm{r}) = -\frac{1}{2n(r)}\int d^3 r' \frac{|\sum_{dolu\ durumlar} \varphi_i^*(r')\varphi_i(r)|^2}{|r-r'|} \qquad 3.10$$

Bu niceliğin kritik bir özelliği yerel olmamasıdır, yani bu niceliği temel alan bir fonksiyonel belirli bir uzaysal konumda, elektron yoğunluğu bütün uzaysal konumlar için bilinmeden belirlenemez. Bir GGA fonksiyoneliyle birlikte tam değiş tokuş enerjisinden gelen katkıları içeren fonksiyoneller hyper-GGA fonksiyonelleri olarak sınıflandırılırlar.

Hyper-GGA fonksiyonelleri tam değiş tokuş enerjisi ve bir GGA fonksiyonelinin karışımını kullanarak değiş tokuşu tanımlarlar. Bu fonksiyonellerin gelmiş geçmiş en yaygın kullanılanı B3LYP fonksiyonelidir. Bu,

$$V_{XC}^{B3LYP} = V_{XC}^{LDA} + \alpha_1(E^{değiş\ tokuş} - V_X^{LDA}) + \alpha_2(V_X^{GGA} - V_X^{LDA})$$

$$+ \alpha_3(V_C^{GGA} - V_C^{LDA}) \qquad 3.11$$

şeklinde yazılabilir. Burada V_X^{GGA} değiş tokuş fonksiyonelidir, V_C^{GGA} Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonelidir, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ nümerik parametrelerdir. Bu üç parametre bağ uzunluğu, oluşum enerjisi gibi moleküler özellikler için fonksiyonelin performansını optimize etmek amacıyla deneysel olarak seçilir. B3LYP fonksiyoneli ve diğer bazı benzer fonksiyoneller küçük moleküllerin özelliklerini tahmin etmede mükemmel başarı

elde etmektedirler. Burada, B3LYP' nin düzgün yoğunluk limitinin sağlamadığına dikkat etmek gerekir. Bundan dolayı, materyaller özellikle metaller için iyi tahminler yapılması beklenemez.

Tam değiş tokuş içeren herhangi bir fonksiyonele hibrit fonksiyonel denir. Hyper-GGA fonksiyonelleri bu nedenle hibrit-GGA metotları olarak da anılırlar. Hibrit-meta-GGA fonksiyonelleride mevcuttur, bunlar tam değiş tokuşu meta-GGA fonksiyonelleriyle birleşirler(Steckel et al. 'Density Functional Theory').

3.6 Ab Initio Moleküler Dinamik

DFT' den hesaplanan kuvveleri kullanarak klasik mekanik ile tanımlı yörüngeler boyunca çekirdeklerin konumlarını değiştirmek için kullanılan metoda ab initio MD denir. MD' de seçilebilen zaman adımlarının büyüklüğü sınırlı olduğundan, bu hesaplamaları büyük bir verimlilik içinde yapan metotların bulunması oldukça önemlidir.

Ab initio MD' yi güçlü ve yararlı bir metot haline getiren önemli bir gelişme Car ve Parinello tarafından yapılmıştır. Bu yaklaşımdaki temel düşünce, moleküler dinamik kullanarak eş zamanlı olarak takip edilen çekirdekler ve elektronik serbestlik dereceleri için hareket denklemlerini takip etmektir. Car ve Parinello'nun geliştirdiği Lagrance

$$L = K - U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i v_i^2 - E[\varphi(r_{1,\dots,r_{3N}})] \qquad 3.12$$

denklemine benzeyen çekirdek hareket denklemleri kullanılarak yapılandırılır ve elektronik serbestlik dereceleri hayali dinamik değişkenler gibi alınır. Şematik olarak, bu gelişmiş Lagrance,

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i v_i^2 - E[\varphi(r_1, \dots, r_{3N})] + \frac{1}{2} \sum_j 2\mu \int dr \, |\Psi_j(r)|^2 + L_{orto} \qquad 3.13$$

şeklindedir. Sağ taraftaki ilk iki terim (3.12) denklemi ile aynıdır, ancak son iki terim farklıdır ve hayali serbestlik derecelerini temsil eder. Üçüncü terim hayali bir μ kütlesinin

kinetik enerji formundayken son terim tek elektron dalga fonksiyonlarının ortogonalliğini korumak içindir. (3.13) denklemi baz alınarak dinamiklerle bağlantılı olan hızlar sıcaklığı belirlemek ve T→0 yapmak için kullanıldığında, minimum E enerjili denge durumu bulunur ve Lagrange, potansiyel enerji yüzeyi üzerinde gerçek bir fiziksel sistemi tanımlar. Bu metoda Car-Parinello moleküler dinamik (CPMD) denir (Steckel et al. Density Functional Theory).

3.7 Faz Dönüşümleri

Faz kelimesi malzeme biliminde fiziksel ve kimyasal özelliklerin değişmediği, homojen yapıları tanımlamak için kullanılır. Saf bir element için katı, sıvı ve gaz hallerini ifade eder. Katı halde birden fazla kristal yapıyı sergileyebilen metal ve alaşımlar söz konusu olduğunda ise malzeme içindeki farklı kristal yapıya sahip bölgeleri tanımlamak için kullanılır.

Katı haldeki faz dönüşümü, malzemenin kristal yapısındaki dönüşümleri ifade etmektedir. Bu dönüşümler basınç ve sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşmektedir. Faz dönüşümü farklı basınç ve sıcaklıklarda farklı fazların kararlı olması nedeniyle gerçekleşmektedir. Faz dönüşümünün meydana gelebilmesi için, malzemenin belli bir basınç ve sıcaklık altında sahip olabileceği farklı faz yapılarının olması gerekir. Malzemenin sahip olduğu faz yapıları arasında, belli bir basınç ve sıcaklık altında en düşük enerjiye sahip faz hangisi ise sistem kararlı olarak tanımlanan, en düşük enerjili faz düzeyinde bulunma eğilimi gösterir. Faz değişiminin, termodinamik sınıflandırılması ilk defa Ehrenfest tarafından önerilmiş ve termodinamik sınıflandırma Ehrenfest sınıflandırılması olarak bilinir.

Serbest enerji G, faz değişimi boyunca sürekli sabit kalır; fakat hacim(V), entropi(S), ısı kapasitesi(Cp), sıkıştırılabilirlik(k) ve termal genleşme(α) süreksiz değişim içerirler.

Termodinamik değişkenler ve onlarla ilgili serbest enerji aşağıdaki gibi verilir;

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \qquad 3.14$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad 3.15$$

$$-V_k = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial^2 P^2}\right)_T \quad 3.16$$

$$V\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \quad 3.17$$

$$-\frac{C_P}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \quad 3.18$$

(3.14) ve (3.15) eşitlikleri içindeki değişkenler bir süreksizlik gösterdiğinde, faz geçişi birinci derecedendir. Diğer taraftan (3.16), (3.17), (3.18) eşitliklerindeki değişkenler bir süreksizlik gösterdiği zaman, faz geçişi ikinci derecedendir.

Kinetik olarak faz geçişleri iki gruba ayrılır.

a)Yer değişimli (displesive)

b)Yeniden yapılandırılabilir (reconsractive)

Yer değişimli faz geçişleri, bağların küçük deformasyonları ile oluşur. Yeniden yapılandırılabilir geçişlerde ise, dönüşüm içinde, geniş yapısal değişmeler gözlenir ve birincil ya da ikincil bağların kırılmasıyla bağlar yeniden oluşur.

En düşük enerjiye sahip kristal yapı doğa tarafından tercih edilen yapıdır. Yani tercih edilen kristal yapı en düşük Gibbs serbest enerjisine sahip olanıdır. Gibbs serbest enerjisi

$$G(P,T) = E_{koh} + PV - TS \quad 3.19$$

şeklinde yazılabilir. Burada E_{koh} kohesif enerjidir (bir materyali izole edilmiş atomlara ayırmak için gerekli enerjidir), V hacimdir ve S materyalin entropisidir. İki kristal yapıyı karşılaştıracağımız zaman iki yapı arasında Gibbs serbest enerjisindeki değişime bakarız;

$$\Delta G(P,T) = \Delta E_{koh} + P\Delta V - T\Delta S \quad 3.20$$

Katılarda, ilk iki terim entropik katkıyı temsil eden son terimden çok daha büyüktür. Bu nedenle,

$$\Delta G(P,T) \cong \Delta E_{koh} + P\Delta V \qquad 3.21$$

yazabiliriz. Sağ taraftaki her iki nicelik DFT ile ile hesapladığımızda enerji cinsinden bir anlama sahiptir. İki yapı arasında kohesif enerjideki değişim, DFT toplam enerji arasındaki farktır. Hesapladığımız enerji eğrileri üzerindeki herhangi bir noktaya ilişkili basınç

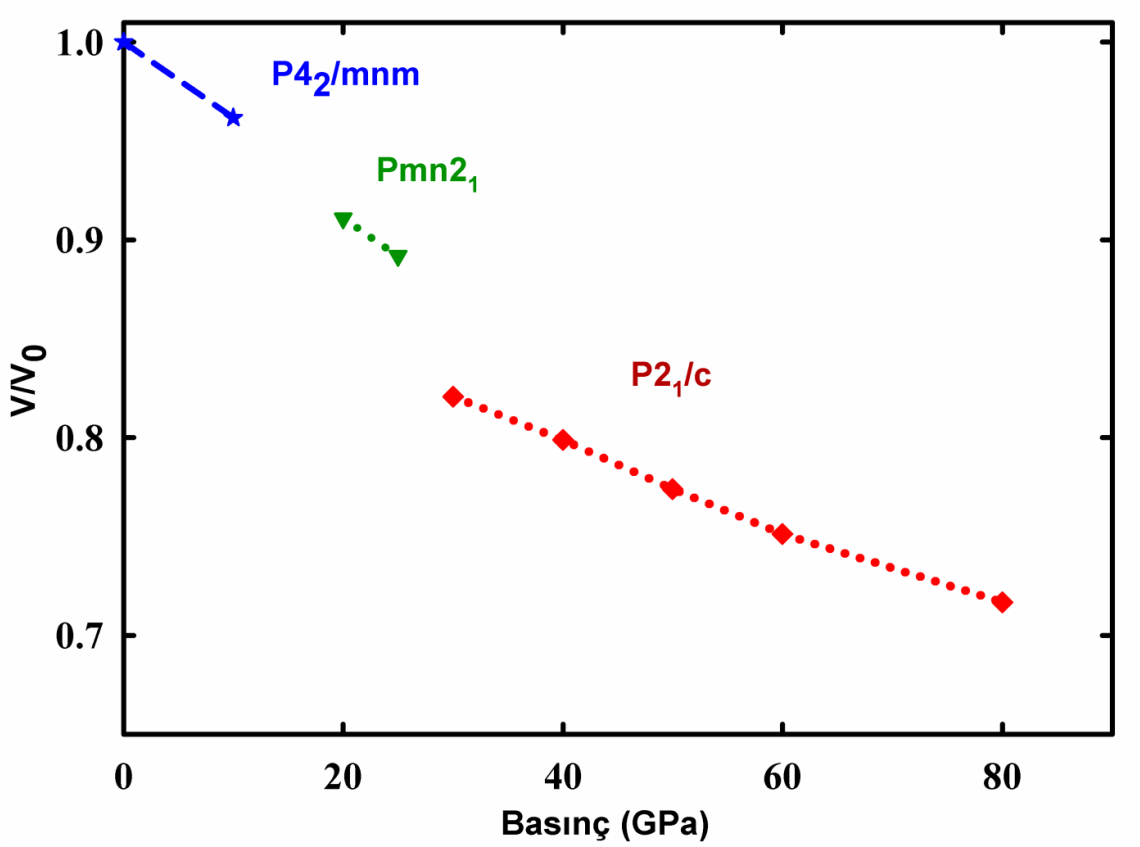
$$P = -\frac{\partial E_{koh}}{\partial V} \qquad 3.22$$

ile tanımlanır.

Farklı kohesif enerjilere sahip iki kristal yapı, $\Delta E_{koh} = -P\Delta V$ oluyorsa, aynı Gibbs serbest enerjisine sahip olabilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

TiO_2' nin basınç etkisiyle faz geçişini termodinamik kategoride sınıflandırmak için şekil 4.1 deki basınç-hacim grafiği çizildi.

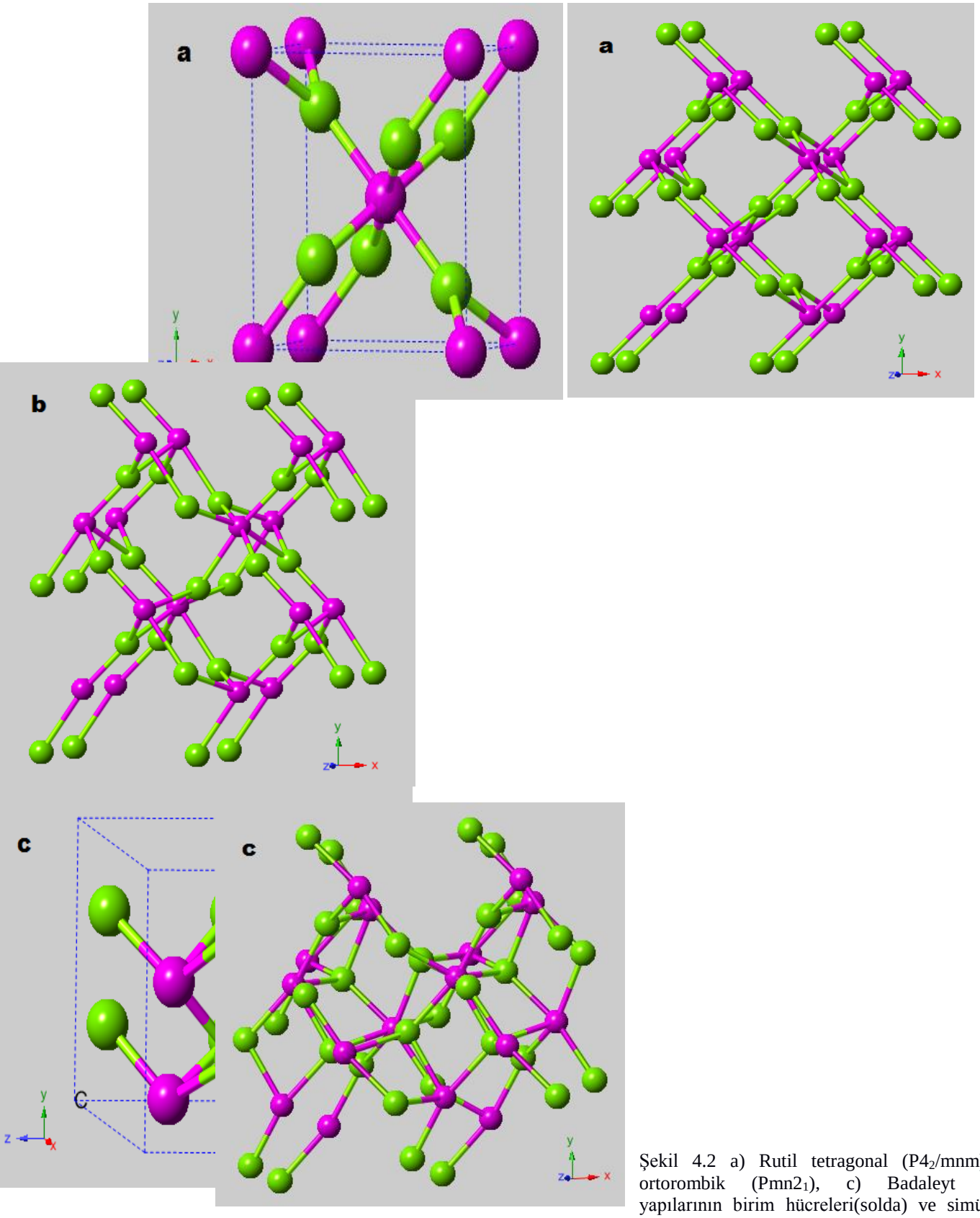


Şekil 4.1. Sabit basınç kuantum mekaniği simülasyonuyla, basınç-hacim grafiği.

Şekkil 4.1 de verilen basınç-hacim grafiğinde TiO_2 'nin simülasyon basıncı 10 GPa' dan 15 GPa' ya ve 25 GPa' dan 30 GPa' ya arttığında hacmi ani olarak değişime uğramıştır. Burada basınç-hacim eğrisi süreksizlik göstermektedir. Eşitlik 3.14' de ifade edildiği gibi Gibbs serbest enerjisi sıcaklık sabitken basınca bağlı türevi hacme eşit olduğundan uygulanan basınca bağlı olarak birinci derece faz geçişi birim hücre hacminde bir fazdan diğerine ani bir değişim olarak gerçekleşmektedir. Ehrenfest faz geçişlerini süreksizlik gösteren termodinamik değişkenlerin fonksiyonu olarak sınıflandırmıştır. Faz geçişlerinin 1. derece olması durumunda 3.14 ve 3.15 eşitliklerinin bir süreksizlik ifade etmesindendir. Bu durum TiO_2'nin birinci dereceden bir faz geçişine uğradığını göstermektedir.

Daha önceki çalışmalarda rutil ($P4_2/mnm$) yapıdan badaleyt ($P2_1/c$) yapıya geçişler olduğu görülmüştür. Bizim çalışmamızda 20 Gpa'da kristal tetragonal rutil ($P4_2/mnm$) yapıdan kristal ortorombik rutil ($Pmn2_1$) yapıya dönüştüğü ve 30 GPa' da kristal

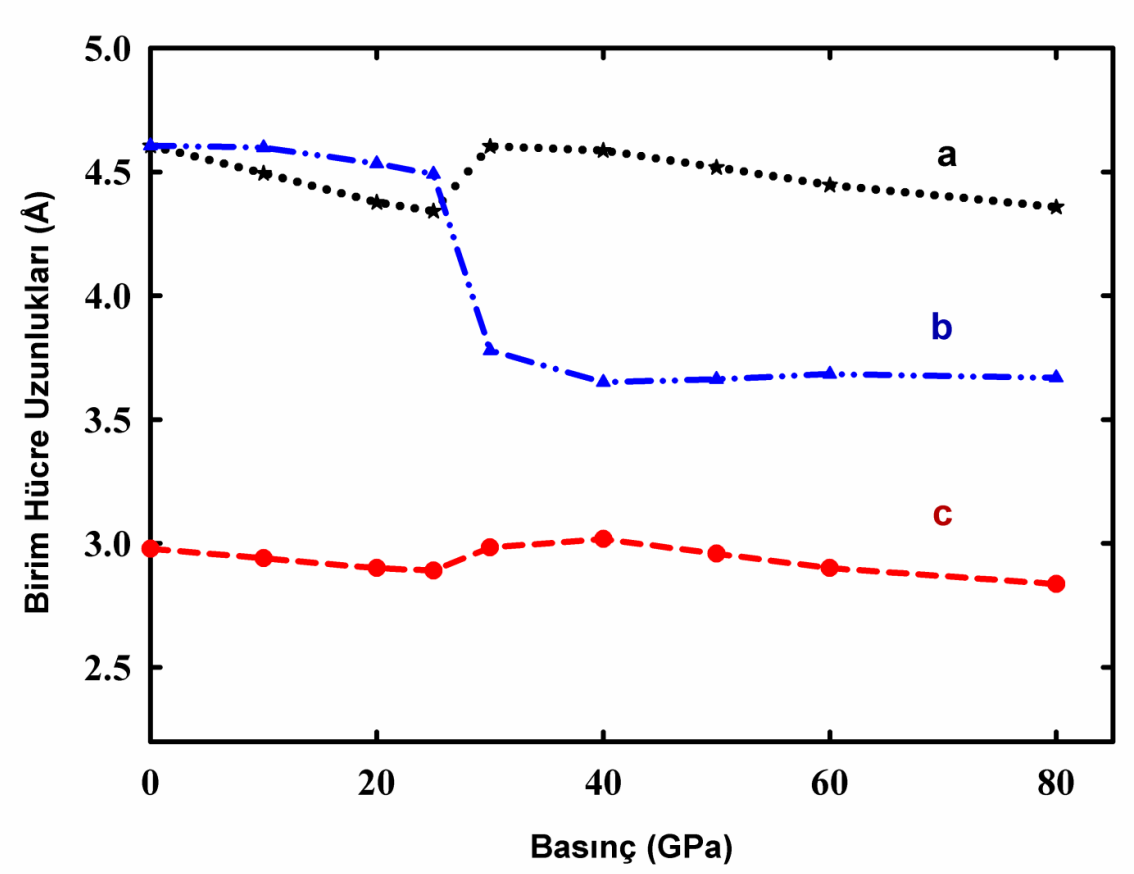
ortorombik rutil ($Pmn2_1$) yapıdan badaleyt ($P2_1/c$) yapıya dönüştüğü görüldü. Diğer çalışmalardan farklı olarak ortorombik rutil ($Pmn2_1$) ara fazı bulunmuştur. Bu kristal yapıların birim hücre ve simülasyon hücre yapıları şekil 4.2'de verilmiştir. Ayrıca entalpi hesaplamalarında bu basınç değerinin 11 GPa civarında gerçekleştiği gözlemlendi.



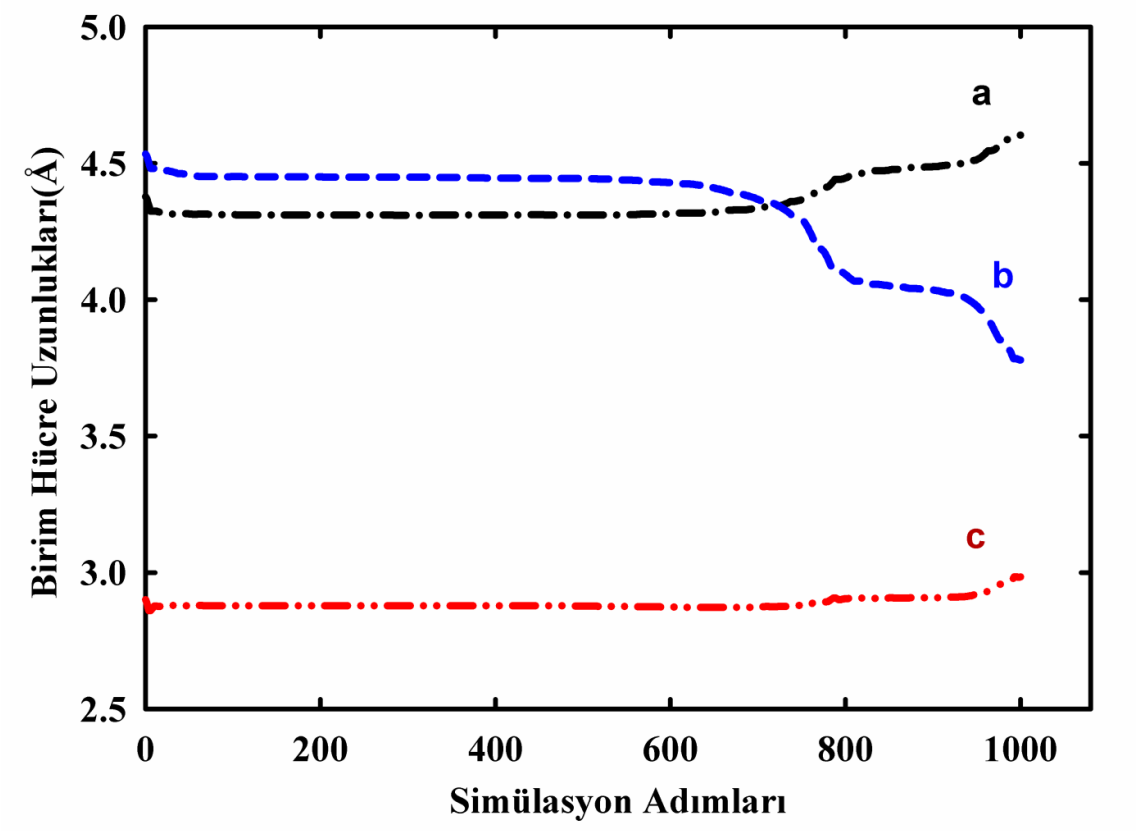
Şekil 4.2 a) Rutil tetragonal ($P4_2/mnm$), b) ortorombik ($Pmn2_1$), c) Badaleyt ($P2_1/c$) yapılarının birim hücreleri(solda) ve simülasyon hücreleri (sağda)

Simülasyonlarda, simülasyon hücre vektörlerinin değişimi ve atomik koordinatların hareketi bir analizle, faz değişiminin dönüşüm mekanizmasını takip edebiliriz. Şekil 4.3. ve 4.4. de görüldüğü gibi hücre vektörlerinin değişimi MD (Moleküler Dinamik) zamanın fonksiyonu olarak belirlendi.

Simülasyon kutusu başlangıçta kübik bir yapıya sahiptir. Örgü vektörleri sırasıyla $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$; [100], [010] ve [001] yönleri boyunca olmaktadır. Şekil 4.3 ve şekil 4.4 de görüldüğü gibi, sistem 750 simülasyon adımı etrafında belirli şekilde yeniden düzenlenmeye maruz kalır. Yapı, 950 adımı civarında a,ve c değeri boyunca biraz genişleme, b değeri boyunca ise sıkışma olmuştur.



Şekil 4.3. 30 GPa' da zamanın fonksiyonu (simülasyon adımları) olarak, hücre uzunlukları değişimi (a, b, c [100], [010] ve [001] yönleri)



Şekil 4.4. 30 GPa' da zamanın fonksiyonu (simülasyon adımları)olarak, hücre uzunlukları değişimi (a, b, c [100], [010] ve [001] yönleri)

Faz geçişi boyunca, oluşan ara fazları tanımlamak için, her simülasyon adımında yapıyı Kplot programı kullanılarak belirledik. Rutil $P4_2/mnm$ yapının örgü parametreleri a = 4,6056 Å, b = 4,6056 Å, c = 2,9788 Å. Daha sonraki zaman adımında bu yapı ortorombik $Pmn2_1$ yapıya döndü. Örgü parametreleri a = 2,9004 Å, b = 4,3773 Å, c = 4,5336 Å. Daha sonra bu yapıdan da badaleyt $P2_1/c$ yapıya dönüştü. Örgü parametreleri a = 4,7365 Å, b= 4,6035 Å, c = 4,8923 Å ve monoklinik açı 103,4458 Yapılar için örgü parametreleri ve koordinatları tablo 4.1 de verilmiştir.

Yapılar	a (Å)	b (Å)	c (Å)	x	y	z	Açılar
$P4_2/mnm$	4,6056	4,6056	2,9788	Ti:0,000	0,000	0,000	90, 90, 90
				O:0,3046	0,3046	0,000	
$Pnm2_1$	2,9004	4,3773	4,5336	Ti:0,000	0,7491	0,000	90, 90, 90
				O:0,000	0,4654	0,2829	
				O:0,000	0,1536	0,6207	
$P2_1/c$	4,7365	4,6035	4,8923	Ti:0,7257	0,9457	0,3063	90, 103, 90
				O:0,9608	0,7259	0,1219	
				O:0,5566	0,2523	0,5044	

Tablo 4.1 $TİO_2$'nin 0, 20, ve 30 GPa' da biçimlenmiş fazların, örgü parametreleri ve kesirli atomik koordinatları

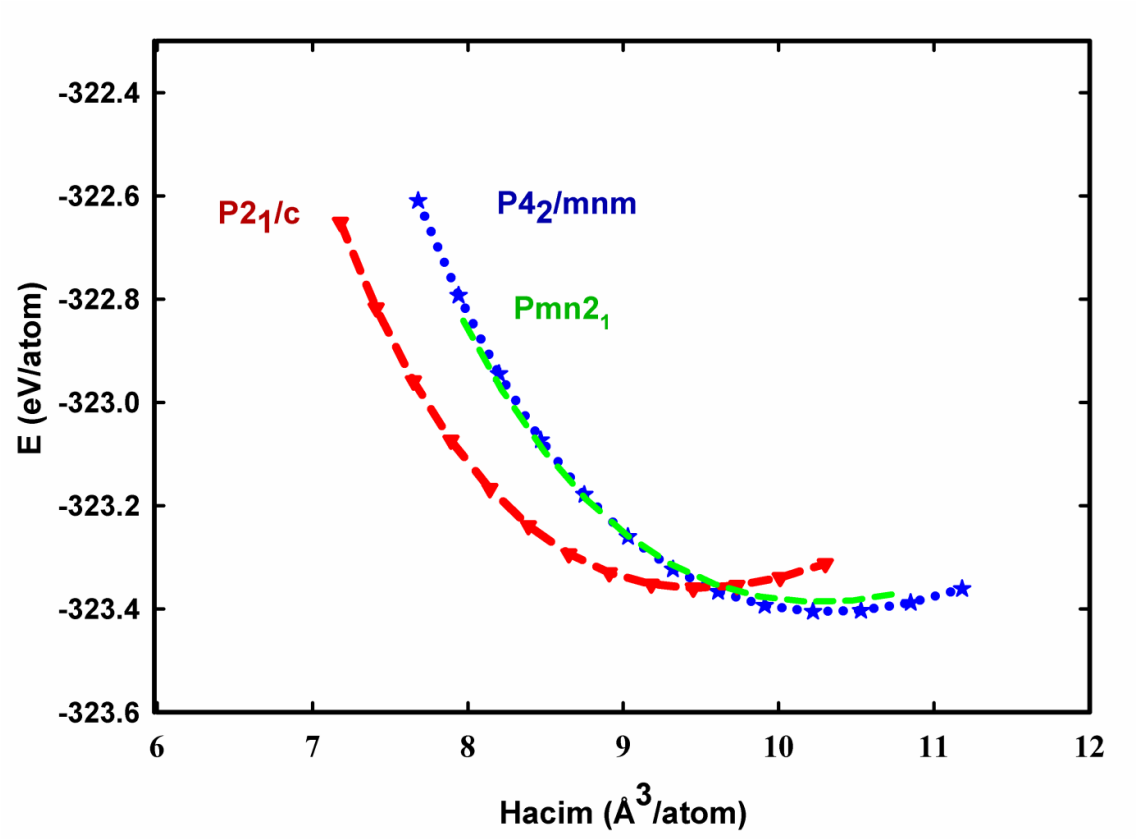
Enerji-hacim hesabından TiO_2'nin örgü parametreleri sıkıştırılabilirlik değerleri tablo 4.2 de özetlendi ve bulunan değerler diğer teorik ve deneysel çalışmalarla kıyaslandı. Bulduğumuz değerlerin bu değerlere çok yakın olduğu görüldü.

Yapı	Bu Çalışma	Teorik Hesaplamalar	Deneysel Veriler
Tetragonal ($P4_2/mnm$)			
a(Å)	4,6056	4,627[(GGA)a], 4,623[(GGA)a], 4,651[(GGA)a], 4,641[(GGA)a], 4,624[b], 4,690[c], 4,587[d], 4,630[e], 4,590[f], 4,593[g]	4,594[n], 4,593[d], 4,587[d]
c(Å)	2,9788	2,,981[(GGA)a], 2,987[(GGA)a], 2,964[(GGA)a], 2,958[(GGA)a], 2,992[b], 2,990[c], 2,954[d], 2,980[e], 2,980[f], 2,958[g]	2,958[n], 2,959[d], 2,954[d]
B_0(GPa)	232	223[e], 234[f]	
B'_0	3,9		
u	0,304	0,305[(GGA)a], 0,306[(GGA)a], 0,307[(GGA)a], 0,305[(GGA)a], 0,305[b], 0,306[c], 0,305[d], 0,305[e], 0,305[f]	305[d]
Ortorombik($Pmn2_1$)			
a(Å)	2,900		
c(Å)	4,533		
B_0(GPa)	4,533		
B'_0	222		
u	4		
Monoklinik($P2_1/c$)			
a(Å)	4,7365	4,64[h], 4,590[i], 4,662[j], 4,637[k], 4,580[m]	4,64[h]
c(Å)	4,8923	4,810[h], 4,790[i], 4,911[j], 4,884[k], 4,810[m]	4,81[h]
B_0(GPa)	249	290[j]	
B'_0	4,3	4,0[j]	

a: Muscat et al.(2002), b: V.Milman Properties of Complex Inorganic Solids (Plenum Press, New York,1997), c: Lindan et al.(1997), d:Burdett et al.(1987), e: Islam et al.(2007), f: W. Luo et al.(2005), g: Rosciszewski et al.(1998), h: H. Sato et al. (1991), i: L.Gerward and JS. Olsen (1997), j: T Arlt et al.(2000), k: V.Swamy, Dubrovinskaia and Dubrovinsky(2002), m: Luo at al.(2005), n: R. Wyckoff Crystal Structures, 2 nd ed.(Interscience, New York, 19649, Vol. 1)

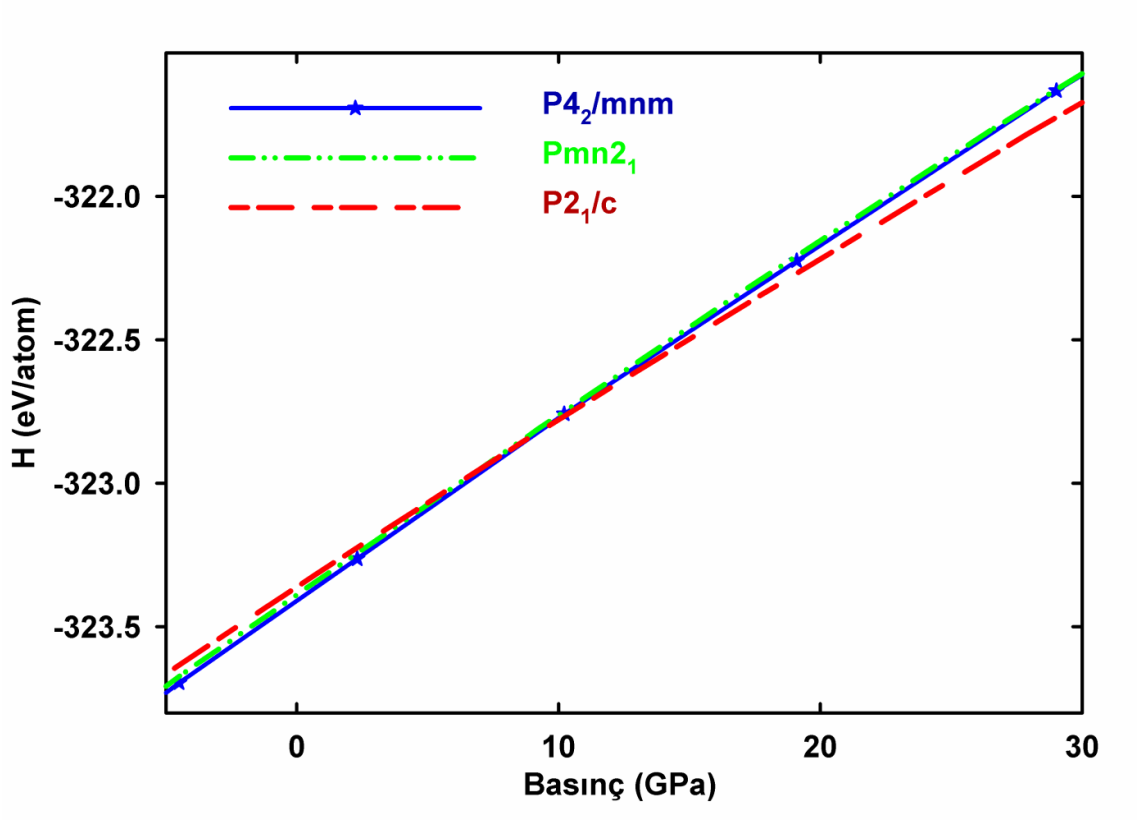
Tablo 4.2 Denge örgü parametreleri (a, c), bulk modülü B_o, bulk modülünün türevi B_o' , TiO_2 fazları $P4_2/mnm$ ve $P2_1/c$ için u değerleri

Bu faz geçişleriyle ilgili daha fazla bilgiye ulaşmak için enerji hacim hesaplamaları yapıldı. Hesaplanmış toplam enerji-hacim ilişkisi üçüncü derceden Birch-Murnaghan durum eşitliğine uyarlandı ve şekil 4.5'te E-V grafiğinde gösterildi. Enerji-hacim verilerinden statik(sabit) entalpi değerlerini hesapladık. ($P=\frac{dE}{dV}$ hesaplanmış enerji-hacim eğrilerinin diferansiyeli ile elde edilir.)



Şekil.4.5 TiO_2, nin $P2_1/c$, $P4_2/mnm$ ve $Pmn2_1$ fazlarının, hacmin bir fonksiyonu olarak, hesaplanmış enerji değerleri.

Termodinamik olarak sıfır sıcaklıktaki kararlı faz, en düşük entalpiye sahiptir. Birbirini kesen iki entalpi eğrisi, iki faz arasındaki faz geçişini belirtmektedir. Şek 4.6 entalpi değişimlerini, basıncın bir fonksiyonu olarak göstermektedir. TiO_2'nin faz geçişi yaklaşık 11 GPa civarında bulunmuştur.

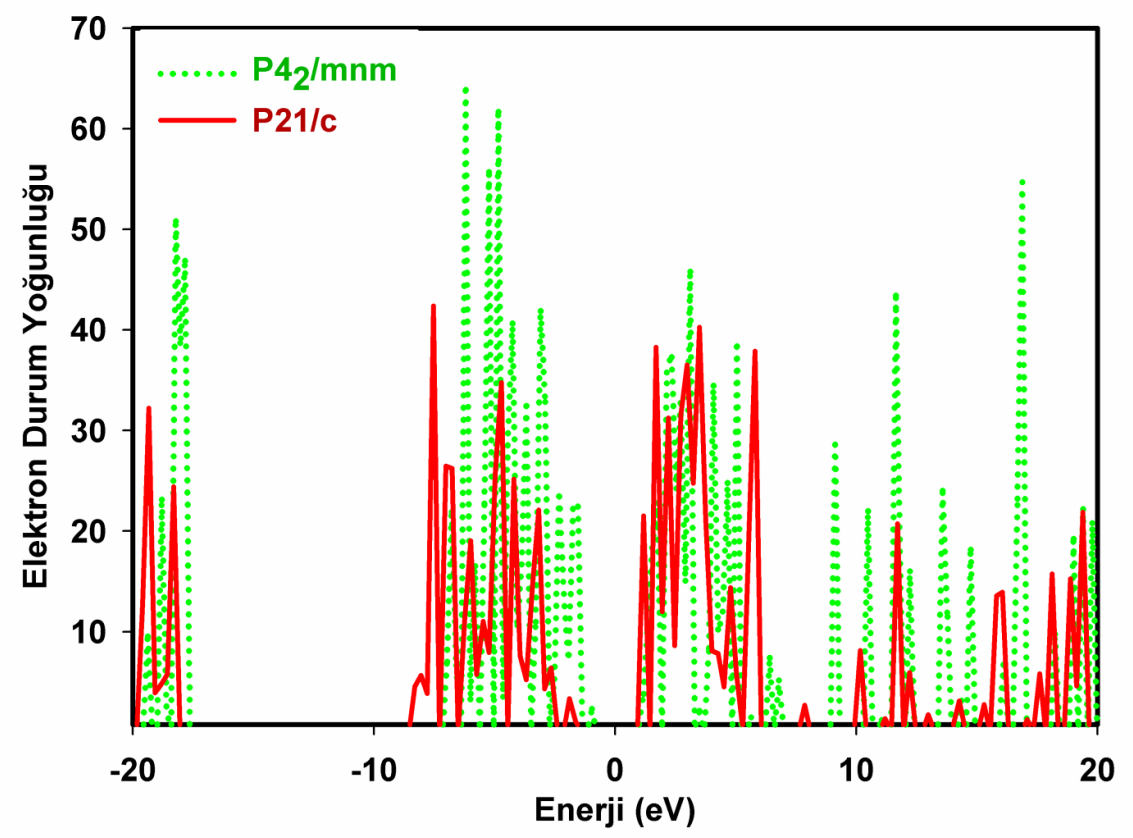


Şekil 4.6 TiO_2 yapısının, basıncın bir fonksiyonu olarak, hesaplanmış entalpileri.

Malzemenin enerjisini anlamak için elektronların taban durumunu bilmek durumundayız. Kristal haldeki bir materyalin metal, yarıiletken veya yalıtkan olarak sınıflandırılması, manyetik özelliklerinin varlığı ve karakteristikleri elektronların önemli olduğu fiziksel özelliklere bağlıdır. Materyalin elektronik durumunu tanımlamak için kullanılan temel niceliklerden biri elektronik durum yoğunluğudur (EDY).

EDY iki bölgeye ayrılır: değerlik bandı ve iletim bandı. T= 0 K' de, değerlik bandı işgal edilen bütün elektronik durumların toplamıdır, bununla birlikte iletim bandındaki durumlar işgal edilemez. Değerlik ve iletim bantlarını ayıran enerji bölgesi hiçbir elektronik durum içermez; buna bant aralığı (yasak enerji aralığı) denir. Bant aralığına sahip materyaller, bant aralıkları küçükse yarıiletkenler, genişse yalıtkanlar şeklinde sınıflandırılır. Bu iki tip materyal arasındaki ayırım ~3eV'dan daha geniş bant aralıkları olarak değerlendirilirler(Steckel et al. 'Density Functional Theory'). Şekil 4.7' de bant

aralığı 0 eV civarındadır. Bu aralığın sol tarafındaki bölge değerlik bandını, sağ tarafındaki bölge ise iletim bandını göstermektedir. Şekil 4.7 de rutil ($P4_2/mnm$) yapı için bant enerji aralığı 2,2 eV, badaleyt ($P2_1/c$) yapı için 2,56 eV, olarak hesaplandı. Daha önceki yapılan deneysel çalışmalarda rutil için bu değer 3,03 eV olarak hesaplanmış ve rutil yapının bu bant aralığında yarı iletken yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. (Amtout et al. 1995). Ayrıca PWGGA çalışmasında teorik olarak hesaplanan bant aralığı 1,90 eV bulunmuştur (Mazharul 2007).



Şekil 4.7 TiO_2 için hesaplanmış elektronik durum yoğunluğu

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında rutil TiO_2' nin yüksek basınç altındaki davranışı ab initio metodu kullanılarak çalışıldı. Rutil yapıdan badaleyt yapıya 30 GPa' da faz geçişi olduğu gözlendi. Entalpi hesaplamalarında bu basınç değerinin 11 GPa civarında gerçekleştiği bulundu. Bu sonuç deneysel olarak bulunan değerlerle(12 GPa) son derece uyumludur. Yeni elde edilen yapının hacminde %11 civarında azalma olduğu görüldü.

Basınç-Hacim grafiği çizilerek 20 GPa civarında tetragonal $P4_2/mnm$ yapıdan ortorombik $Pmn2_1$ yapıya ve 30 GPa civarında da ortorombik $Pmn2_1$ yapıdan monoklinik $P2_1/c$ yapıya geçtiği görüldü. TiO_2, nin hacmi basınç 20 GPa' dan 30 GPa ya artırıldığında basınç hacim eğrisi bu aralıkta bir süreksizlik gösterdiğinden bu TiO_2' nin birinci dereceden bir faz geçişi olduğunu ifade etmektedir.

Basınç-Birim Hücre Uzunlukları (Å) grafiği çizilerek 30 GPa civarında a hücre uzunluğunun yaklaşık 4,4 Å dan 4,7 Å çıktığı, b hücre uzunluğunun 4,6 Å dan 3,8 Å indiği ve c hücre uzunluğunun ise 2,9 Å dan 3,1 Å çıktığı görülmüştür. Ayrıca birim hücre uzunluklarının simülasyan adımlarına bağlı grafiği çizilmiştir.

.

KAYNAKLAR

Arashi H. J. 1992. Raman spectroscopic study of the pressure-induced phase transition in TiO_2 Phys. Chem. Solids **53**, 355

Arlt T, Bermejo M, Blanco A, Gerward L., Jiang J.Z., Staun Olsen J and Recio J.M High-pressure polymorphs of anatase TiO2, 2000, Phys. Rev. B **61**, 14 414

Amtout, A. and Leonelli R. 1995 Phys. Rev. B 51, 6842 Barksdale, Jelks 1968. The Encyclopedia of the Chemical Elements.

Barbalace, Kenneth L. 2006. " Periodic Table of Elements: Ti – Titanium"

Banfield J.F. and Veblen. 1992. Conversion D.R. of perovskite to anatase and TiO2 (B)-a TEM study and the use of fundamental building-blocks for understanding relationships among the TiO2 minerals., American Mineralogist, 5-6, 545, 77,

Bendeliani N.A., Popova S.V and Vereshchagin L.F. 1996. Geochem. Int. **3**, 387

Burdett J.K., Hughbanks,T., Miller,J.G., Richardson, J. W and Smith, J.V1987. Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K Am. Chem. Soc. **109**, 3639

Casillas, Charlebois N, Smyrl S, White W.H. 1994. " Pitting Corrosion of Titaniun"

Catlow, C.R.A and James R. 1982. Disorder in TiO2-x, Proc. Soc. London, Ser. A 384, 157

Endo, S, Takenaka, I. and Arashi, H. 1979. Airpart Conf. Proc. **309**, 371

Gribb, A.A. and Banfield J. F. 1997. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO_2, American Mineralogist, 7-8, 717, 82

Gerward, L. and Olsen, J. S. 1997. Post-rutile high-pressure phases in TiO_2 Appl,J. Crystallogr. **30**, 259

Henrich, V.E. and Cox, A.F. 1993. The Surface Science of Metal Oxides (Cambridge University Press, Cambridge).

Howard, C. J, Sabine, T. M. and Dickson, F. 1991. Structural and thermal parameters for rutile and anatase Acta Crystallogr, Sect. B: Struct. Sci. **47**, 462

Hyde, B.G. and Anderson, S. 1989. Inorganik Crystal Structures (Wiley, New York)

Haines, J, Le`ger, M. and Schulte, O. 1996. Pa$\overline{3}$ Modified Fluorite-Type Structures in Metal Dioxides at High Pressure Science **271**, 629

Haines, J. and Le`ger, J.M. 1993. X-ray diffraction study of TiO2 up to 49 Gpa Physica B **192**, 233

http://www.katihal.sakarya.edu.tr/kutuphane/z_yapilar.htm

Islam, M. M, Bredow, M.T. and Gerson, A. 2007. Electronic properties of oxygen-deficient and aluminum-doped rutile Ti O 2 from first principles Physical review B 76,045217

Krebs, Robert E. 2006. The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A

Ktell,C. (Katı hal fiziğine giriş. Sekizinci baskıdan 2013 çeviri).

Liu, L. and Mernagh, T. P. 1992. Phase transitions and Raman spectra of anatase and rutile at high pressures Eur. J. Mineral. **4**, 45

Lagarec, K and Desgreniers, S. 1995. Raman study of single crystal anatase TiO2 up to 70 GPa, Solid State Commun. **94**, 519

Matthew J.Donachie, Jr. 1988. Titanium: A Technical Guide. Metals Park, Oh: Asm International

Mitsuhashi, T and Kleppa, O.J. 1979 J. Am. Chem. Soc. 62,356

Margrave, J.L. and Kybett, B.D. 1965."Tech. Rept. AFMOTR-65," Air Force Materials Laboratory, Research and Technology Division, Air Force Systems Command, Wright—Patterson Air Force Base, Ohio p. 123

Mc Queen, R.G, Jamieson, J.C. and Marsh, S.P. 1967.Shock-wave compression and x-ray studies of titanium dioxide, Science **155**, 1401

Mammone, J.F, Sharma, S.K. and Nicol, M. 1980. Raman study of rutile (TiO 2) at high pressures, Solid State Commun. **34**, 799

Milman, V. 1997. Properties of Complex Inorganik Solids (Plenum Press, New York)

Muscat, J, Swamy V. and Harrison, N.M 2002 First-principles calculations of the phase stability of TiO2. Physical Review B, Volume 65, 224112

Navrotsky, A. and Kleppa, O.J. 1967 Enthalpy of the Anatase- Rutile Transformation. J. Am. Ceram. Soc. **50**, 626

Penn,R.L. and Banfield,J.F. 1988. Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO_2, American Mineralogist, 9-10, 1077, 83

Rao, C.N.R. 1961 Kinetics and thermodynamics of the crystal structure transformation of spectroscopically pure anatase to rutile. Can. J. Chem. **39**, 498

Rao, K.V.K, Naidu, S.V.N. and Iyengar, L.1970. Thermal Expansion of Rutile and Anatase J. Am. Ceram. Soc. **53**, 124

Robie, R.A. and Waldbaum, D.R. 1966 U. S. Geol. Surv. Bull. **1259**, 146

Staun Olsen, J, Jiang, J. Z. and Gerward, L. 1999. On the rutile/α-PbO_2-type phase boundary of TiO_2 J. Phys. Chem. Solids **60**, 229

Sekiya, T, Ohta, S, Kamei, S. 2001. M. Hanakawa, and S. Kurita, Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO_2 under high pressure J. Phys. Chem.

Solids **62**, 717

Scholl, D.S, Janice A. Steckel (Density Functional Theory)

Sato, H, Endo, S, Sugiyama, M, Kikegawa, T, Shimomura, O. and Kusaba, K. 1991, Baddeleyite-Type High-Pressure Phase of TiO_2. Science **251**, 786

Swamy,V, Gale, J.D, Dubrovinsky, L.S. 2001. Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO2 polymorphs, Journal of Physics and Chemistry of Solids 62, 887

Syono, Y, Kusaba,K, Kikuchi, M. and Fukuoka, K,1987. Geophys. Monogr. **39**, 385

” Titanium”. Microsoft Encarta. 2005.

“ Titanium “. Los Alomos National Laboratory.

Wyckoff Crystal Structure, 1964. 2nd ed (Interscience, New York), Vol. 1.

Whitten, K.W, Davis, R.E. Peck, M.L,Stanley G.G. (Chemistry)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Sezai SERİER

Doğum Yeri :Kurşunlu/Çankırı

Doğum Tarihi :1965

Medeni Hali :Evli

Yabancı Dili :İngilizce

Adres : Şehit M. Yahya Mertcan Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi

Tel :0544 6242496

E-posta : sezai.serier@hotmail.com.tr

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise :Kurşunlu Lisesi

Lisans :Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Yüksek Lisans:

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Hatay Kırıkhan Naim Atakaş Anadolu Lisesi: 1996-2000

Aile ve Sosyal Politikalar Bakanlığı: 2005-2016

Şehit Yahya Mertcan Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi: 2016...

Yayınları (SCI ve diğer)